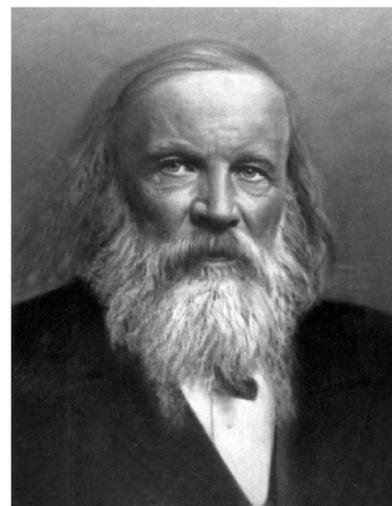


МАТЕРИАЛЫ

XV Международной научно-
практической конференции
имени профессора Л.П. Кулёва
студентов и молодых ученых
«Химия и химическая
технология в XXI веке»

Том II



При поддержке:

СИБУР

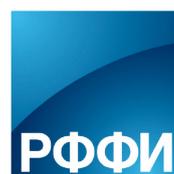
V Международный
конкурс идей

IQ-Chem



26-29 мая 2014 г.

г. Томск



РОССИЙСКИЙ
ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Министерство образования и науки РФ
Томский политехнический университет
Институт природных ресурсов
Институт физики высоких технологий
Физико-технический институт
Российский фонд фундаментальных исследований РФ
ООО «Сибур»

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

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

Том 2

г. Томск, 26–29 мая 2014 г.

УДК 54+66(063)

ББК 24+35л0

X465

X465 **Химия и химическая технология в XXI веке:** материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 26–29 мая 2014 г.). Том 2. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 330 с.

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

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет конференции: 634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ауд 135, каф. ХТТИХК
телефон +7 3822 705016;
e-mail: orgcom2014@mail.ru
www.hht.tpu.ru

© Авторы
© Томский политехнический университет

Секция 4

**Технология и
моделирование процессов
подготовки и переработки
природных энергоносителей****Математическое моделирование процесса риформинга
бензиновых фракций на основе термодинамически
содержательных кинетических моделей***ключевой доклад*

А.Н. Загоруйко

*Институт катализа имени Г.К. Борескова, г. Новосибирск**Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zagor@catalysis.ru*

Каталитические процессы переработки нефтяных фракций являются основой современных технологий переработки нефти, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородных полупродуктов для нужд нефтехимии. Эффективность работы каталитических процессов во многом определяет общую эффективность нефтеперерабатывающих предприятий, так что задачи оптимизации существующих установок и разработки новых каталитических технологий весьма актуальны как в национальном, так и в международном масштабе.

Такие технологии в своем большинстве объективно весьма сложны, поскольку включают в себя большое количество различных реакций с участием большого числа реакционных компонентов, так что успешное решение этих задач на сегодня возможно только на основе активного применения современных средств и методов математического моделирования.

Следует отметить, что общие модели реакторов в каталитических процессах нефтепереработки и нефтехимии в большинстве случаев аналогичны хорошо исследованным моделям каталитических реакторов с твердым катализатором и газообразной реакционной средой, а вся специфика процессов, по сути, отражается в кинетических моделях,

описывающей скорости протекающих каталитических реакций. Соответственно, вся сложность таких процессов обычно концентрируется именно в их кинетических моделях.

Учитывая сложность химизма этих процессов, а также большое количество индивидуальных компонентов реакционной смеси и индивидуальных реакций, их полные кинетические модели весьма громоздки, а определение их параметров на основании экспериментальных данных является слишком трудозатратной (а иногда и невозможной) работой с практической точки зрения. По этой причине такие модели не применяются в научной и инженерной практике, вместо них используются различные упрощения, основанные на группировке индивидуальных реагентов и индивидуальных реакций в групповые псевдореагенты и групповые реакции, соответственно. Это позволяет существенно упростить кинетические модели и уменьшить число определяемых параметров них, но при этом происходит естественное снижение точности модели и ее прогностической мощности. В целом, эффективность применяемых моделей определяется именно успешностью компромисса между простотой и точностью.

В настоящей работе был предложен метод, в основу которого положен термодинамически содержательный подход к построению детальных кинетических моделей. Этот подход включает, во-первых, записи кинетических уравнений в термодинамически содержательной форме (по закону действующих масс с учетом обратимости каждой реакции) и, во-вторых, использование термодинамических потенциалов в составе кинетических констант в этих уравнениях. Последний тезис, по сути, построен на базовых принципах неравновесной термодинамики и подразумевает, что в гомологических группах соотношения скоростей однотипных индивидуальных реакций связаны с их относительной термодинамической обусловленностью.

Применение этого подхода продемонстрировано в этой работе на примере процесса риформинга нефтяных фракций, являющемся одним из важнейших процессов переработки нефти, обеспечивающим производство высокооктановых бензинов для топливной отрасли и ароматических углеводородов для нужд нефтехимии.

В ходе этого процесса протекает несколько сотен индивидуальных каталитических реакций (ароматизации нафтенов и парафинов, крекинга и изомеризации парафинов, нафтенов и алкилбензолов, а также образования кокса) с участием нескольких сотен индивидуальных реагентов.

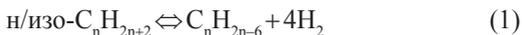
В литературе известно множество различных кинетических моделей процесса риформинга [1–10]. На наш взгляд, реальная эффектив-

ность компромисса между уровнем детализации и уровнем сложности в этих моделях весьма недостаточно высока, в связи с чем была сделана попытка построения новой модели на основе описанного подхода.

При построении модели нами рассматривались 144 реакции. В качестве исходных реагентов и продуктов в этих реакциях рассматривались 62 индивидуальных и групповых компонента.

Построение кинетической модели и определение ее параметров проводилось для катализатора риформинга ПР-71 [11] на основании экспериментальных данных, полученных на лабораторной пилотной установке в реакторе проточного типа с циркуляцией водород-содержащего газа (ВСГ). В экспериментах варьировалась объемная скорость подачи сырья, температура и давление, кратность циркуляции водород-содержащего газа, а также состав сырья.

Было показано, что скорости типовых реакций для компонентов одного гомологического ряда могут быть представлены одним общим кинетическим уравнением с описанием различий в скоростях для различных гомологов за счет корректного учета влияния значений термодинамических потенциалов (в частности, свободной энергии Гиббса соответствующей реакции) на наблюдаемую энергию активации реакции [12]. В частности, скорости реакций ароматизации нормальных и изо-парафинов



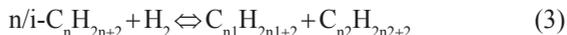
могут быть описаны единым кинетическим уравнением:

$$W_j = k_0 \exp\left(-\frac{E + \beta \Delta E_j}{RT}\right) \left(P_{n/i}^{P_i} - \frac{P_{ARi} P_{H_2}^4}{K_{Pj}} \right) \quad (2)$$

где k_0 – предэкспонента, E – энергия активации, ΔG_j – свободная энергия Гиббса j -ой реакции, P – парциальные давления реагентов, K_{Pj} – константа равновесия j -ой реакции, β – эмпирический коэффициент. Для такого описания необходимо всего 5 кинетических параметров (предэкспоненты и энергии активации для ароматизации нормальных и изопарафинов плюс общий коэффициент β). При этом в рамках традиционного подхода для описания всех реакций этой группы (в общей сложности – 31 индивидуальная реакция) потребовалось бы 62 кинетических параметра.

Аналогичный подход может быть использован для описания скорости реакций гидродециклизации нафтен (6 индивидуальных реакций).

Для описания различия скоростей реакций гидрокрекинга парафинов (65 индивидуальных реакций)



использовалось эмпирическое упрощение на основе степенной функции от числа атомов углерода n в молекуле исходного парафина

$$W_j = k_0 n_c^{\beta_2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_{NPR_i} P_{H_2} \quad (4)$$

Для остальных групп реакций (ароматизация 6-членных нафтен, изомеризация 5-членных нафтен в 6-членные, изомеризация алкилбензолов, изомеризация парафинов) применялись общие кинетические уравнения, записанные в соответствии с законом действующих масс. Как показало кинетическое моделирование, внутри каждой из указанных групп реакций можно пренебречь разностью в реакционной способности гомологов.

Как было сказано выше, предложенная модель процесса риформинга оперирует 144 индивидуальными реакциями, в которых участвует 62 индивидуальных и групповых компонента. Такая детализация состава, в частности, обеспечивает высокую точность расчета октанового числа продукта и энергетического баланса процесса риформинга. При этом использование описанных подходов в модели позволяет обеспечить качественно адекватное и количественно точное описание экспериментальных данных с использованием всего лишь 22 параметров.

Сравнительная характеристика кинетических моделей процесса риформинга приведена на рис. 1. Видно, что предложенная модель существенно превосходит по уровню детализации все ранее описанные в литературе кинетические модели процесса риформинга, но при этом

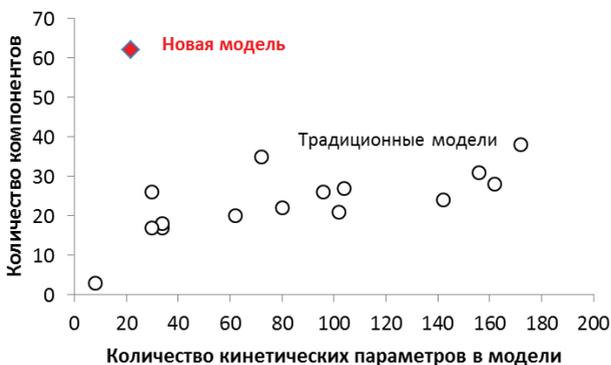


Рис. 1. Сравнительная зависимость степени детальности от сложности кинетических моделей риформинга. (Информация по традиционным моделям приведена по данным обзора [1])

по количеству используемых кинетических параметров она является одной из самых компактных и простых. Важным достоинством модели является учет коксования катализатора, что позволяет применять ее для моделирования процессов с учетом дезактивации катализатора, а также при разработке и оптимизации нестационарных процессов риформинга, например, процесса риформинга в движущемся слое катализатора.

Пример описания экспериментальных результатов с помощью предложенной модели приведен на рис. 2.

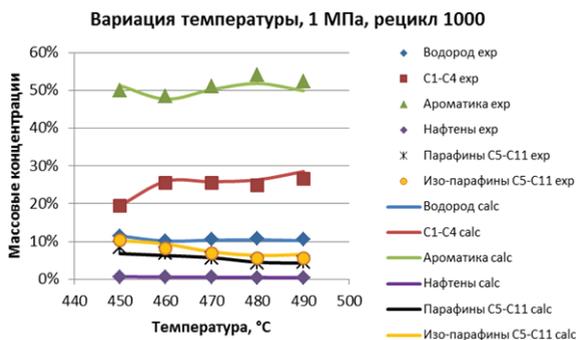


Рис. 2. Сравнение расчётных (линии) и экспериментальных (точки) концентраций компонентов в продуктах реакции при вариации температуры, давления, кратности рециркуляции ВСГ и типа сырья

Видно, что достигается качественно адекватное и количественно точное описание в широком диапазоне условий осуществления реакции. Следует отметить, что модель отличается высокой универсальностью в широком спектре условий, в частности она не требует пересчета параметров при переходе от одного типа сырья к другому или при существенном изменении давления, что типично для многих из известных моделей [1].

Принципиально важно то, что модель отличается не только простой и высокой точностью описания, но также и высокой прогностической силой, позволяющей использовать ее в областях параметров осуществления процесса риформинга, выходящих за пределы имеющихся экспериментальных массивов, на которых она построена. В этом плане модель чрезвычайно перспективна для применения в целях масштабирования и оптимизации процесса риформинга. Кроме того, примененный подход может оказаться весьма эффективным для описания других сложных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Список литературы

1. M.R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi, Applied Energy, 2013.– №109.– P.79–93.
2. Жоров Ю.М, Панченков Г.М, Тираньян Ю.А. Кинетика и катализ, 1965.– №6.– С.1091.
3. Taskar, U.; Riggs, J.B. AIChE J., 1997.– №43(3).– P.740–753.
4. Шариков Ю.В., Петров П.А. Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2007.– №10.– С.9–11.
5. Aguilar, R.; Ancheta, J. Oil Gas J. January 31 1994.– P.93–95.
6. Ramage, M.P.; Graziani, K.P.; Krambeck, F.J. Chem. Eng. Sci. 1980.– №35.– P.41–48.
7. Coppens, M.O.; Froment, G.F. Chem. Eng. Sci. 1996.– №51.– P.2283–2292.
8. Lee, J.W.; Ko, K.Y.; Jung, Y.K.; Lee, K.S. Comp. Chem. Eng., 1997.– №21.– P.1105–1110.
9. Н.М. Островский. Кинетика дезактивации катализаторов.– М., Наука, 2001.– 334 с.
10. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании.– Новосибирск, Наука, 1996.– 200 с.
11. А.С. Белый. Кинетика и катализ, 2005.– №46(5).– С.728–737.
12. A. Zagoruiko, A. Belyi, M. Smolikov, A. Noskov. Unsteady-state kinetic simulation of oil reforming and coke combustion processes in the fixed and moving catalyst beds. Catalysis Today, 2014.– №220–222.– P.168–177.

Исследование углей месторождения Шивэ-Ово (Монголия)

Ф.С. Абакарова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Маслов

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

Монголия обладает уникальными угольными ресурсами. По разным оценкам здесь сосредоточено до 136 млн. тонн угля, что обуславливает необходимость создания высокоэффективных технологий утилизации отходов добычи и рационального комплексного освоения месторождений, включающее извлечение из углей и углеотходов большого спектра ценных и редких элементов-примесей.

Методом нейтронно-активационного анализа, было исследовано 38 проб угля, отобранных бороздовым методом с разной глубины в вертикальном сечении пласта месторождения Шивэ-Ово, расположенного в Монголии. Период образования месторождения – Мел, эпоха K1 (ранняя). В углях и зольных остатках определялось содержание 28

элементов. Показано высокое содержание элементов-примесей в зоне окисления угольного пласта. Для отобранных проб углей был проведен технический анализ, включающий определение влажности по ГОСТ 27314-91 и зольности по ГОСТ 11022-95. Интервал опробования составил 37 метров.

Целью работы являлась предварительная оценка углей и определение возможных направлений использования как органической, так и минеральной части.

Используя результаты инструментального нейтронно-активационного анализа и анализ данных в MS Office Excel, провели описательную статистику. Получили: средневзвешенные значения содержания элементов в углях и в их золах, а также определили послойное распределение элементов в вертикальном сечении пласта.

Содержание Zn в углях имеет промышленно-значимое содержание и составляет 817 г/т, в золе 5580 г/т. Содержание Се составляет 222 г/т, что превышает промышленно значимую концентрацию в 74 раза, а в золе окисленного угля содержание Се составляет 350 г/т, что также превышает промышленно значимую концентрацию (5 г/т) в 70 раз. Sr в окисленных углях 2670 г/т, это в 3,5 раза превышает кларк. Содержания Hf (10 г/т) и Sc (10 г/т) также соответствуют промышленным значениям. Кроме того, неокисленные угли содержат небольшое количество U 32,4 г/т, который является токсичным элементом.

По данным технического анализа, зольность исследуемых углей колеблется от 5,8 до 97,4%, большая часть из них являются высокозольными и требует обогащения. Аналитическая влажность углей имеет невысокие показатели от 0,6 до 10,4%. Выход летучих веществ 38,30–62,4%. На основании полученных результатов, можно предложить некоторые технологические направления использования исследованных углей:

- для производства окатышей – топлива, пригодного для топочных промышленных установок, используются угольные шламы и высокозольные угли;
- золо-шлаковые отходы без предварительной очистки могут использоваться в традиционных схемах утилизации углеотходов (строительная индустрия), ввиду незначительного содержания урана (26,89 г/т).
- ограниченная возможность применения углей в шихтах коксохимических заводов, производящих металлургический кокс, для топок со слоевым сжиганием, для топок кипящего слоя, производства ферросплавов;
- производство формованного кокса и сферических абсорбентов;

- для газификации и полукоксования.

Таким образом, потенциал углей месторождения Шивэ-Ово, с его разнообразием по марочному составу и значительными по объему запасами, позволит обеспечить потребности не только топливной энергетики страны, но и получать ликвидную углехимическую продукцию. Кроме того, минеральная часть углей может быть использована для получения Zn, Ce, Sr, Hf.

О влиянии порошка железа на состав нефти

А.О. Абрамов

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

Томский политехнический университет,

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, artemon.1994@mail.ru

В последние годы порошки металлов широко применяются в нефтехимии и в нефтепереработке. В тоже время информация о влиянии порошков металлов на состав нефти ограничена. Большинство публикаций касается использования порошков при высоких температурах, что не позволяет оценить роль металлов при воздействии на нефтяную систему.

Цель представленной работы – сравнительное изучение состава исходной нефти и нефти после обработки порошком железа, модифицированным ионами Ni^{2+} и Co^{2+} .

Для исследования использовали сборную западно-сибирскую нефть. Обработку нефти проводили промышленным порошком железа ПЖ, модифицированным ионами Ni^{2+} и Co^{2+} . Смешивание нефти с порошком проводили при температуре 35 °С и постоянном перемешивании в течении 2 часов. Затем полученную смесь разделяли фильтрованием. Для характеристики исходной и обработанной нефти использовали элементный анализ, хромато-масс-спектрометрию (ХМС). Для разделения исследуемых образцов на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, соответствующую ГОСТ 11858-66.

Установлено, что обработка нефти указанным порошком не приводит к существенному изменению ее элементного состава (таблица 1).

Введение порошка в нефтяную систему приводит к изменению количественного содержания ее компонентов. Для обработанной нефти наблюдается рост суммарного содержания САВ с 15 до 20%. При этом в их составе возрастает относительное содержание асфальтенов (с 15 до 23% отн.) и снижается доля смол (с 85 до 77% отн.). Концентра-

Таблица 1. Элементный состав объектов исследования

Образец	Содержание, % мас.			
	C	H	S	N
Исходная нефть	83,93	12,01	1,42	0,34
Масла	85,24	12,14	1,30	0,64
Смолы	76,95	10,28	5,34	0,57
Асфальтены	83,03	7,87	3,14	0,92
Обработанная нефть	81,97	11,66	1,63	0,39
Масла	84,43	12,08	1,25	0,59
Смолы	80,35	10,08	4,34	0,61
Асфальтены	82,36	9,17	2,91	0,60

ции серы и азота в САВ выше, чем в соответствующих нефтях, однако в компонентах, выделенных из обработанной нефти, концентрация этих элементов несколько ниже (табл. 1).

По данным ХМС-анализа в состав масляных компонентов исследованных образцов входят насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) и гетероатомные соединения (ГАС). Изменение качественного состава и количественного содержания основных представителей УВ после обработки нефти порошком не происходит. Как и в исходной нефти в их составе идентифицированы *n*-алканы, циклогексаны, нафталиновые и фенантроновые структуры. Среди ГАС в сравнительно низких концентрациях идентифицированы дибензотиофены. Уменьшение содержания этих соединений в обработанной нефти почти в два раза, может быть связано, как с образованием комплексных серосодержащих соединений с ионами металлов, так и с хемосорбцией на поверхности используемого порошка. Следует отметить, что даже в низких концентрациях дибензотиофены существенно осложняют протекание каталитических процессов облагораживания прямогонных дистиллятов. В составе УВ и ГАС исследуемых образцов установлены одинаковые гомологические ряды *n*-алканов ($C_{12}-C_{29}$), алкилциклогексанов ($C_{12}-C_{25}$), алкилбензолов ($C_{12}-C_{29}$), (C_1-C_4)-алкилнафталинов, (C_0-C_4)-фенантронов и (C_0-C_4)-дибензотиофенов.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в процессе обработки нефти порошком железа, модифицированным ионами никеля и кобальта ее качественный состав практически не меняется. Введение порошка в нефтяную систему сопровождается ростом суммарного содержания САВ, в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол. Масляные и смолистые компоненты обработанной нефти характеризуются повышением степени

ароматичности. В составе УВ и ГАС исследуемых образцов присутствует одинаковый набор соединений. Для нефти, обработанной порошком характерно двукратное снижение производных дибензотиофена.

Учет влияния расхода деэмульгатора на процесс обезвоживания и обессоливания нефти в электрическом поле

Г.С. Архипов

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

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

Важным технологическим процессом при промысловой подготовке нефти является процесс обезвоживания и обессоливания извлекаемой из скважины продукции, которая представляет собой устойчивую водонефтяную эмульсию. Основным этапом процесса обезвоживания является процесс разрушения водонефтяных эмульсий, вследствие чего улучшаются свойства нефти и нефтепродуктов, а также увеличивается срок службы нефтеперерабатывающих установок [1]. Обезвоживание нефти проводят путем разрушения (расслоения) водно-нефтяной эмульсии с применением деэмульгаторов. Обезвоживание осуществляется в обезвоживающих установках. Глубокое обессоливание нефти проводят под действием электрического поля в электродегидраторах.

Целью данной работы является обработка и анализ экспериментальных данных влияния расхода деэмульгатора на величину поверхностного натяжения, разработка функциональной зависимости и проведение исследований процесса обессоливания и обезвоживания нефти с применением математической модели.

На основании экспериментальных данных [2] (табл. 1) разработана

Таблица 1. Влияние расхода деэмульгатора Дисолван 4411 на поверхностное натяжение

Расход деэмульгатора, г/т	Межфазное поверхностное натяжение, дин/см
0	31,0
50	20,2
100	10,5
150	8,5
200	7,6

функциональная зависимость влияния расхода химического реагента на величину межфазного поверхностного натяжения.

$$\sigma = 0,002 G^2 - 0,0176 G + 0,0469.$$

Разработан программный блок математической модели расчета процессов обезвоживания и обессоливания, выполнены исследования влияния расхода эмульсии на диаметр капли.

В табл. 2 приведены результаты исследований на математической модели (температура в аппарате – 29 °С, объем электродегидрататора – 200 м³, расход эмульсии – 224140 кг/ч).

Таблица 2. Зависимость остаточной обводненности и диаметра капли от расхода деэмульгатора

Расход деэмульгатора, г/т	Диаметр капли, мкм	Остаточная обводненность, % масс	Расход деэмульгатора, г/т	Диаметр капли, мкм	Остаточная обводненность, % масс
140	78	0,05	71	154	0,115
136	83	0,05	59	160	0,125
134	89	0,052	48	173	0,131
128	95	0,056	40	182	0,135
123	101	0,056	33	197	0,139
119	112	0,064	28	213	0,145
111	119	0,064	21	231	0,151
110	124	0,074	15	242	0,159
107	132	0,083	7	256	0,171
100	139	0,096	0	266	0,189
83	148	0,107			

Исследования показали, что при варьировании расходом деэмульгатора в интервале 0–200 г/т остаточная обводненность снижается с 0,19 до 0,05% масс. Показано, что в исследованном интервале диаметр капли имеет оптимальную для осаждения величину. Эффективный расход реагента равен 111 г/т, что соответствует диаметру капли 119 мкм и остаточной обводненности 0,064% масс.

Таким образом, с применением математической модели можно прогнозировать расход деэмульгатора для поиска эффективных режимов процесса обезвоживания и обессоливания.

Список литературы

1. Хуторянский Ф.М., Потапочкина И.И., Антоненко Т.А. // Мир нефтепродуктов, 2003.– №3.– С.11.
2. Патент 2294956 от 07.09.2005. Способ подготовки нефти с повышенным содержанием примесей.

Моделирование комплексной подготовки газа с учетом процесса дросселирования

И.С. Басюрина

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

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

Россия обладает самыми крупными промышленными запасами природного газа и занимает лидирующее положение в мире по его добыче и экспорту. Подготовка природных и попутных газов на промыслах имеет огромное значение в организации качества газовой продукции.

В работе рассматривался такой метод подготовки газа, как низкотемпературная сепарация (НТС). Одной из особенностей протекания данного процесса является то, что давление на входе в установки низкотемпературной сепарации значительно превышает давление, необходимое для подачи в магистральные газопроводы. Поэтому избыточное давление газа в данном процессе используется для получения низких температур, необходимых для отделения конденсата в ходе процесса сепарации.

В свою очередь, получение низких температур достигается путём дросселирования газа. Поэтому главной задачей моей работы был выбор методики расчета дроссель-эффекта с целью дальнейшего включения этого модуля расчета в моделирующую систему.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была разработана информационно-моделирующая система (ИМС) расчета процесса НТС и процесса подготовки товарного газа на установке комплексной подготовки газа (УКПГ). На основе данных, полученных в результате обработки экспериментального материала с УКПГ Мыльджинского газоконденсатного месторождения (МГКМ), с использованием ИМС выполнены расчеты составов выходных потоков УКПГ. Полученные в ходе расчетов данные хорошо совпадают с экспериментальными значениями, что говорит о хорошей прогнозирующей способности ИМС и

возможности ее использования для исследования процессов промышленной подготовки газа.

Информационно-моделирующая система позволяет также провести расчет фазовых равновесий и построить изотермы конденсации газоконденсатной смеси с учетом состава потока перед дросселем. Поэтому для расчета дроссель-эффекта, был выбран графический метод, сущность которого заключается в следующем: зная начальные параметры газа (давление, температуру) и конечное давление мы можем найти по изотермам конденсации газоконденсатной смеси значение конечной температуры.

Для исследования был взят состав газовой смеси Мыльджинского газоконденсатного месторождения (МГКМ) после второй ступени сепарации. По результатам, полученным в ходе расчетов на ИМС, был построен график зависимости доли конденсации жидкой фазы от давления по изотермам для температур от -30°C до 40°C с шагом 5°C . Давления рассматривались в диапазоне от 2 Мпа до 16 Мпа с шагом 2 Мпа. Следует отметить, что при увеличении давления влияние температуры на долю конденсации увеличивается.

Исследуя данную зависимость, можно отметить, что доли конденсации жидкости от давления при различных температурах различны. При низких температурах доля конденсации жидкости больше, чем при высоких. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что существует некоторое значение давления, после которого выход жидкой фазы сильно возрастает. Это необходимо учитывать при подборе оптимального режима эксплуатации установки. Наоборот, при высоких температурах, выше 0°C , зависимость доли конденсации от давления имеет более слабый характер.

Графически, по значениям давления и температуры, соответствующим экспериментальным данным на входе дросселя между вторым и третьим сепаратором и давлению на выходе из дросселя, определено значение температуры на выходе дросселя, которое соответствует $-9,7^{\circ}\text{C}$, что близко к экспериментальному значению ($-9,55^{\circ}\text{C}$).

Дроссель-эффект рассчитывается по формуле:

$$D_i = (T_1 - T_2) / (P_1 - P_2) \quad (1)$$

Значение дроссель-эффекта, полученное по прогнозируемому значению температуры соответствует 3,84, а по экспериментальному значению температуры – 3,72. Погрешность между экспериментальным и теоретическим значениями дроссель-эффекта составляет 3,22%.

Таким образом, судя по величине ошибки можно сделать вывод о том, что выбранный графический метод является довольно точным.

Включение в моделирующую систему модуля расчета дроссель-эффекта позволит получать достоверные прогнозы по оптимизации режимных параметров процесса НТС при изменении состава сырьевого потока и давления на входе в УКПП.

О возможности получения сланцевой нефти в Томской области

Е.С. Бахтина^{1,2}

Научный руководитель – д.г.-м.н., И.В. Гончаров²,
к.т.н., доцент, О.Е. Мойзес¹

¹ОАО «ТомскНИПИнефть»,
634000, Россия, г. Томск

²Томский Политехнический Университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bahtina_evgenia@mail.ru

Запасы горючих сланцев велики и по некоторым оценкам превышают запасы всех остальных ископаемых топлив, вместе взятых. Однако вследствие высокого содержания минеральной части в объеме породы (высокой зольности) они нерентабельны для шахтной и часто даже карьерной добычи. Большое количество отходов переработки сланцев создает также экологическую проблему, связанную с утилизацией шлака. Переработка горючих сланцев непосредственно на месте залегания пласта способна решить эти проблемы. Цель данной работы: показать возможность добычи сланцевой нефти прямо из пласта на территории Томской области.

Существует два основных способа получения углеводородного сырья из горючих сланцев. Первый – это добыча сланцевой породы открытым или шахтным способом с ее последующей переработкой на специальных установках-реакторах, где сланцы подвергают пиролизу без доступа воздуха, в результате чего из породы выделяется сланцевая смола. Этот метод активно развивался в СССР. В настоящее время такой завод работает в эстонском городе Кохтла-Ярве. В целом, данный метод добычи сланцев с последующей их переработкой в заводских условиях является весьма затратным способом с высокой себестоимостью конечной продукции.

Второй способ – добыча сланцевой нефти непосредственно из пласта. Метод предполагает бурение горизонтальных скважин с последующими множественными гидроразрывами пласта. Часто необходимо проводить термический или химический разогрев пласта. Очевидно,

что такого рода добыча существенно сложнее и дороже добычи традиционной нефти вне зависимости от прогресса технологий. Поэтому себестоимость сланцевой нефти, так или иначе, будет заметно выше традиционной. Тем не менее, это направление в настоящее время активно развивается в США. За счет этого США уже вышли на первое место по добыче нефти, опередив Саудовскую Аравию и Россию. Наиболее удачным примером успешного применения технологий добычи сланцевой нефти считается месторождение Баккен в Северной и Южной Дакоте. Общие запасы Баккена оцениваются в 3,3 миллиарда тонн, что соответствует крупнейшим традиционным месторождениям.

Ближайшим аналогом горючих сланцев формации Баккен является Баженовская свита, с которой связаны наиболее впечатляющие успехи по добыче нефти из горючих сланцев. Добыча сланцевой нефти из высокобитуминозных кремнисто-глинисто-карбонатных пород баженовской свиты является одним из наиболее приоритетных направлений в поддержании уровня добычи нефти в Западной Сибири. Прогнозные запасы нефти в баженовской свите по разным оценкам составляет от 600 миллионов до 30 миллиардов тонн. А применение в последние годы специальных и инновационных методов прогноза и добычи сланцевой нефти делают этот объект все более привлекательным для разработки [1].

В тоже время, для формирования залежей нефти в баженовской свите важным условием является наличие флюидоупоров, препятствующих миграции нефти из породы. На территории Томской области породы баженовской свиты повсеместно перекрываются мощными глинистыми отложениями куломзинской свиты. Разгрузка материнской породы происходит в нижележащие песчаники васюганской свиты, которые в пределах депрессий замещаются глинистыми отложениями георгиевской свиты мощностью до 10–15 м.

Таким образом, учитывая все обозначенные выше факторы, можно сделать вывод, что район Нюрольской мегавпадины, является наиболее перспективным для формирования залежей в баженовской свите. При этом важно, отметить, что уровень термической преобразованности ОВ пород в этом районе, где глубина погружения пород достигает 3 000 м, приближается к таковому в районе Салыма, где из баженовской свиты получены максимальные дебиты нефти в Западной Сибири. Следовательно, есть все предпосылки для получения сланцевой нефти в Томской области.

Список литературы

1. Афанасьев И.С., Гаврилова Е.В., Бирун Е.М., Калмыков Г.А., Балущкина Н.С. Баженовская свита. Общий обзор, нерешенные проблемы // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть», 2010.– №5.– С.20–25.

Повышение ресурсоэффективности процесса гидродепарафинизации дизельных топлив с применением стратегии системного анализа

Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко

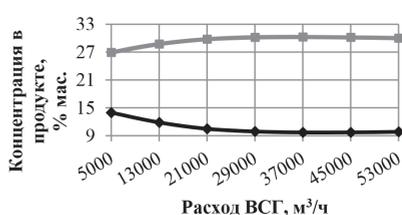
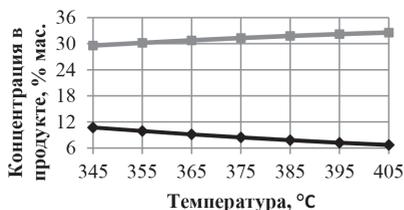
Научные руководители – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина,
д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

Целью работы является повышение ресурсоэффективности установки гидродепарафинизации, предназначенной для производства компонентов низкозастывающих дизельных топлив, путем оптимизации технологического режима.

Учитывая многофакторность проблемы повышения ресурсоэффективности, а именно зависимость результатов процесса от состава сырья, технологических условий, необходимо применять стратегию системного анализа к решению поставленной проблемы. Метод математического моделирования, как основной метод системного анализа, хорошо зарекомендовал себя в качестве инструмента решения многофакторных задач нефтепереработки и нефтехимии и заключается в последовательном выполнении следующих этапов: термодинамический анализ реакций процесса, составление схемы превращений углеводородов, разработка кинетической модели, оценка кинетических параметров модели [1]. С применением стратегии системного анализа разработана компьютерная моделирующая система, в основу которой заложена математическая модель, базирующаяся на физико-химических закономерностях процесса. С помощью данной системы проведено исследование влияния технологических параметров процесса гидродепарафинизации на выход целевых продуктов (рис. 1, 2).

Как видно из рис. 1, при увеличении температуры в реакторе гидродепарафинизации на 60 °С содержание n-парафинов $C_{10}-C_{27}$ снижается на 4 % мас. с 10,7 % мас. до 6,7 % мас. (на 37%). При увеличении температуры в реакторе гидродепарафинизации на 60 °С концентрация и-парафинов увеличивается на 3,0 % мас. с 29,5 % мас. до 32,5 % мас. (на 10%).



◆ Н-парафины C₁₀-C₂₇ ■ И-парафины

◆ Н-парафины C₁₀-C₂₇ ■ И-парафины

Рис. 1. Влияние температуры на содержание н-парафинов C₁₀-C₂₇ и и-парафинов в продукте

Рис. 2. Влияние расхода ВСГ на содержание н-парафинов C₁₀-C₂₇ и и-парафинов в продукте

Расход ВСГ в реактор гидродепарафинизации с 5000 м³/ч до 37000 м³/ч способствует усилению реакции гидрокрекинга, вследствие чего степень конверсии н-парафинов C₁₀-C₂₇ увеличивается с 18 % до 42 %. При этом содержание и-парафинов в продукте увеличивается на 3,3 % мас. с 26,9 % мас. до 30,2 % мас. (на 12 %). Избыток водорода (расход ВСГ > 37000 м³/ч) приводит к торможению реакций гидрокрекинга и изомеризации, а также снижению содержания и-парафинов в продукте.

Таким образом, увеличение температуры в реакторе гидродепарафинизации способствует гидрокрекингу тяжелой части сырья с последующей изомеризацией более низкомолекулярных соединений, поэтому процесс гидродепарафинизации целесообразно проводить при наибольшей температуре, не приводящей к значительному коксообразованию на катализаторе. Недостаток водорода в процессе гидродепарафинизации не позволяет получать продукт заданного качества, так как при этом реакции гидрокрекинга и изомеризации протекают с медленной скоростью и степень конверсии сырья низкая. Увеличение расхода ВСГ до 37000 м³/ч приводит к повышению степени конверсии сырья за счет усиления целевых реакций гидрокрекинга и изомеризации. Дальнейшее повышение расхода ВСГ не целесообразно, так как приводит к снижению степени конверсии высокомолекулярных н-парафинов, снижению содержания и-парафинов в продуктовой смеси.

Исходя из проведенных исследований определены оптимальные условия проведения процесса гидродепарафинизации на установке Л-24-10/2000, а именно: температура 405 °С, расход ВСГ 37000 м³/ч. При оптимальном режиме проведения процесса гидродепарафинизации степень конверсии н-парафинов C₁₀-C₂₇ составит 70 %, н-парафинов C₅-C₉ 76 %, содержание и-парафинов в продукте увеличится на 9,32 % мас. (на 38 %) по сравнению с содержанием в сырье.

Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.

Исследование эксплуатационных свойств трансформаторных масел

К.В. Болдырева

Научные руководители – к.т.н., доцент А.И. Левашова

*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kriausha@mail2000.ru*

Повышение надежности и долговечности энергетического оборудования, является проблемой, которая не может быть решена без применения современных методов контроля качества трансформаторных масел, как в России, так и за рубежом. Не менее важная проблема, которую активно пытаются решить в промышленно развитых странах, представляет замена старых силовых трансформаторов, еще не выработавших свой ресурс, на новые силовые трансформаторы с уменьшенными потерями холостого хода и короткого замыкания [1], что и определяет актуальность данной темы. Современный опыт комплексных обследований электрооборудования показывает, что порядка 30% трансформаторных масел, находятся в «области риска». Это обусловливается естественным ухудшением качества масла в процессе работы за счет термоокислительного старения, а также увлажнения и загрязнения механическими примесями. Для принятия своевременных мер по восстановлению качества трансформаторного масла, с целью предотвращения его замены, бывает недостаточно объема традиционных испытаний.

В настоящее время широкое применение находят современные методы: хроматографический метод ХАРГ, определение характера загрязнений при помощи автоматических счетчиков частиц и устройств мембранной фильтрации, инфракрасная спектроскопия, определение электрической проводимости трансформаторных масел и др. Так на пробивное напряжение трансформаторных масел отрицательное воздействие оказывает дисперсная вода и твердые частицы, обладающие электропроводящими свойствами. Существует множество методов по контролю качества трансформаторного масла. Каждый из этих методов устанавливает степень пригодности масла. Различные испытания, входящие в объем эксплуатационного контроля трансформаторного масла,

выполняются по стандартным методикам в соответствии с требованиями ГОСТ или ТУ. [2]. Применяемые в России методы контроля состояния трансформаторов, в основном, аналогичны методам, используемым за рубежом. За последние годы в этой области имеет место значительный прогресс, расширяется применение самых современных методов и средств выявления дефектов автоматизированных систем контроля состояния трансформаторов [3].

Данная работа основана на исследовании многочисленных проб масла, полученных с подстанции Восточная ОАО «ФСК ЕЭС». Для выявления полной картины эксплуатационных свойств были использованы методы хроматографического анализа и полного химического анализа.

В ходе данного исследования было проведено несколько видов анализа, различными методами, для того, чтобы полностью охарактеризовать состояние трансформаторного масла. В ходе проведения данного анализа, было взято 3 пробы. По данным этого анализа в трансформаторе подтвердилось наличие быстроразвивающегося дефекта термического характера, не затрагивающего твердую изоляцию – «термический дефект высокой температуры, >700 °С» и относящегося к 1 группе дефектов «Перегревы токоведущих соединений и элементов конструкции остова». Трансформатор был выведен в ремонт. Во время ремонта в нем было обнаружено выгорание меди отвода обмотки 110 кВ, что подтвердило правильность поставленного диагноза. При испытании масла на диэлектрическую прочность было проведено по шесть пробоев на каждый образец масла. Результаты проведенных опытов и среднее значение пробивного напряжения по каждому образцу масла приведены в

Таблица 1. Средние значения по каждому газу

Дата \ Газ	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	H ₂	CO
проба №1	0,00225	0,1530	0,00744	0,00028	0,00119	0,00047	0,0129
проба №2	0,00235	0,08743	0,00720	–	0,00326	0,00081	0,0129
проба №3	0,00645	0,1590	0,01449	0,0003	0,00271	0,0055	0,0180

Таблица 2. Сводная таблица результатов испытаний

Дата взятия пробы	ω, г/т	T, °С	K, мг КОН/г	Класс чистоты жидкости	tg δ	X ₁ , мг КОН/г	U _{пр} , кВ
					при 90 °С		
31.10.2009	7,2	138	0,015	12	0,28	–	52
18.09.2011	11,7	140	0,019	9	0,28	–	59
15.10.2013	9,2	140	0,013	10	0,28	0,001	74

таблице 1.2.

Можно сделать вывод, что все исследуемые нами масла по содержанию кислотного числа, влагосодержанию, температуры вспышки и механических примесей соответствуют ГОСТ и могут дальше использоваться в трансформаторе без предварительной очистки [3].

Список литературы

1. Цырук С.А., Киреева Э.А. Повышение эксплуатационной надежности силовых трансформаторов, отработавших нормативный срок службы // Промышленная энергетика, 2008.– №3.
2. Михеев Г.М. Трансформаторное масло.– Чебоксары: Чувашский университет, 2003.– 148 с.
3. Алексеева Б.А., Когана Ф.Л., Маликоянца Л.Г. Объем и нормы испытаний электрооборудования.– М.: НЦ ЭНАС, 2000, гл. 25 Российское акционерное общество энергетики и электрификации «ЕЭС России», РД 34.45-51.300-97.

Технологические потери в процессе подготовки нефти

О.В. Бочкарева

Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник Н.В. Новикова

*ОАО «Томский научно-исследовательский и
проектный институт нефти и газа»,*

634027, Россия, г. Томск, пр. Мира, 72, BochkarevaOV@nipineft.tomsk.ru

Процессы добычи и подготовки углеводородного сырья, в частности нефти, неизбежно сопровождаются технологическими потерями [1]. Их уровень зависит от физико-химических свойств углеводородов, эффективности используемого оборудования в технологической схеме подготовки и индивидуален для каждого объекта.

Рассмотрена и проанализирована подготовка нефтей на месторождениях ОАО «Томскнефть» ВНК. Типичными системами подготовки нефти являются установки предварительного сброса воды (УПСВ) и установки подготовки нефти (УПН). Общие технологические потери по месторождению складываются из трех видов потерь: от испарения нефти; от уноса капельной нефти потоком нефтяного газа; от уноса капельной нефти потоками нефтепромысловых дренажных вод.

Для сравнения рассмотрены потери нефти на УПСВ Советского и Западно-Полуденного месторождений, имеющих аналогичный набор оборудования (рисунок 1). Для этого были отобраны пробы нефтей этих месторождений непосредственно до и после источников потерь. Экспериментальная часть работы – определение физико-химических свойств

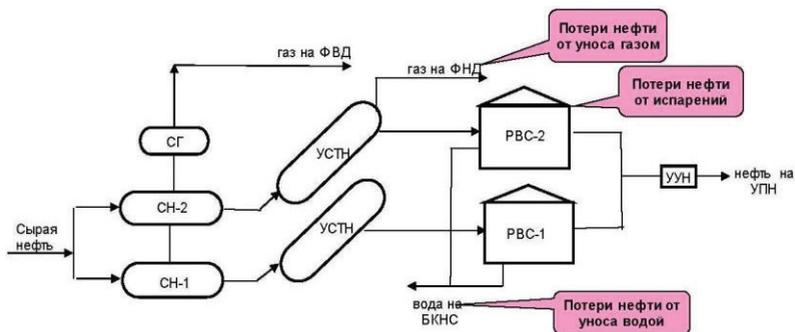


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема УПСВ

нефтей, необходимых для расчетов, выполнена согласно нормативным документам [2]. Проведенные расчеты позволили сравнить уровень потерь нефти различного состава при условии их одинаковой добычи (10000 т/год), а также прогнозировать динамику этих изменений.

Проведена оценка технологических потерь, связанных с транспортировкой неподготовленной нефти автоцистернами. В этом случае возникает еще один вид потерь – от испарения в процессе слива-налива в автоцистерны. Для примера рассчитаны потери нефти Стрежевского и Карасевского месторождений, которые перевозятся автоцистернами для подготовки на Нижневартовское и Двуреченское месторождения соответственно (результаты в таблице 2).

Уровень этих потерь соизмерим с технологическими потерями от испарения из резервуаров и должен быть обязательно учтен в балансе предприятия.

Технологические потери нефти, возникающие в процессе ее добы-

Таблица 1. Технологические потери нефти

Месторождение	Плотность нефти, кг/м ³	Обводненность нефти, %	Потери нефти, т	
			т	%
Советское	846	90,5	6,178	0,062
Западно-Полуденное	879	80,5	4,595	0,046

Таблица 2. Потери нефти при сливе-наливе

Месторождение	Потери нефти при сливе-наливе	
	т	%
Стрежевское	2,586	0,026
Карасевское	8,295	0,083

чи и подготовки, контролируются государством. Согласно утвержденным нормативам потерь Недропользователю устанавливается нулевая ставка налога на добычу полезных ископаемых (НДПИ).

Список литературы

1. Гончаров И.В., Новикова Н.В. // Нефтяное хозяйство, 2006.– №1.– С.102–103.
2. Методические рекомендации по определению технологических потерь нефти при добыче, технологически связанных с принятой схемой и технологией разработки и обустройства месторождений. Утверждены приказом Минэнерго России, 2009.– №122.

Параметрическая чувствительность установки фракционирования нефти к расходу греющего пара

Н.С. Вдовушкина

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

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

Процесс фракционирования нефти представляет собой сложный объект проектирования, управления и эксплуатации в силу многокомпонентности разделяемой смеси, большого числа регулируемых параметров, сложности их взаимосвязи, недостаточной изученности динамики процесса [1].

Одна из основных задач химической технологии в нефтепереработке сегодня – обеспечение безопасной и эффективной эксплуатации ректификационных колонн, для чего необходимо исследование параметрической чувствительности на математических моделях процессов.

В среде HYSYS была разработана математическая модель установки с колонной отбензинивания и частично интегрированными потоками, схема представлена на рисунке 1.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния расхода греющего пара в куб второй колонны на выход дизельной фракции и бензина. Для выполнения данного анализа проведен расчет коэффициента параметрической чувствительности.

Под параметрической чувствительностью понимают зависимость динамических свойств системы от вариации её параметров и характеристик. Под вариацией параметров понимают любые отклонения их от значений, принятых за исходные [2].

В данной работе в качестве возмущаемого параметра принят расход

Результаты расчетов могут быть использованы при проектировании схем автоматизации и оптимизации управления установок переработки нефти.

Список литературы

1. Самборская М.А., Вольф А.В., Кравцов А.В., Павлик В.В. // Фундаментальные исследования, 2012.– №6.– Ч.2.– С.465–470.
2. Гуревич Е.И., Вилесов А.В. // Вестник ЮУрГУ, 2012.– №3.– С.27–33.

Исследование влияния технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания нефти

С.Н. Гизатуллина, С.Ф. Ким

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Ушева

Томский политехнический университет,

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

В нефтяной промышленности сбережение энергии и ресурсов достигается применением более экономических технологий и техники, позволяющих снижать удельные энерго-и ресурсозатраты на добычу 1 т нефти и обеспечивающих сокращение потерь углеводородов. Обеспечение народного хозяйства топливом и энергией в значительной степени определяется развитием энергосберегающих технологий на промыслах, в том числе сокращением потерь нефти и ее компонентов при сборе, транспорте, подготовке и хранении. Наиболее эффективно проблема сепарации, сброса и очистки свободной пластовой воды в условиях дожимных насосных станций может быть решена с использованием трехфазных сепараторов (ТФС) [1]. В соответствии с требованиями ГОСТ Р 51858-2002 в товарной нефти допустимое содержание воды не должно превышать 0,5 % мас. [2]. Содержание большого количества ионов хлора в товарной нефти не допустимо, концентрация хлористых солей не должна превышать 100 мг/л. Технологические особенности сепарации нефти и попутной воды, часто, не позволяют полностью разделить нефть и воду, поэтому товарная нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы с остаточным содержанием воды.

Для решения данных задач в настоящее время одним из эффективных методов, является применение математического моделирования. На кафедре химической технологии топлива ТПУ была разработана моделирующая система для расчета процессов промышленной подготовки нефти [3]. Данная моделирующая система позволяет рассчитывать про-

Таблица 1. Результаты расчетов процессов обезвоживания и обессоливания в ТФС ($P = 490\,000$ Па; содержание воды в нефти = 20 % мас.)

Расход, т/год	Температура, °С			
	5	10	15	20
$140 \cdot 10^3$	Обводненность на выходе из ТФС, %			
	2,5	2,2	1,9	1,7
	Концентрация хлористых солей, мг/л			
	1224,6	1061,7	928,6	818,6
$180 \cdot 10^3$	Обводненность на выходе из ТФС, %			
	3,3	2,8	2,5	2,2
	Концентрация хлористых солей, мг/л			
	1598,3	1371,5	1190,5	1043,4
$220 \cdot 10^3$	Обводненность на выходе из ТФС, %			
	4,0	3,4	2,8	2,6
	Концентрация хлористых солей, мг/л			
	1942,5	1649,1	1375,6	1238,0

цессы сепарации, каплеобразования и отстаивания.

Исследования на математических моделях были проведены с целью определения влияния расхода поступающей жидкости и температуры на процесс обезвоживания и обессоливания нефти. При варьировании технологических параметров, таких как температура и расход водонефтяной эмульсии, были проведены расчеты содержания воды и солей в нефти на выходе из трехфазного сепаратора, полученные с применением моделирующей системы. Исследования проводились для нефти со следующими физико-химическими свойствами: плотность – 864,1 кг/м³; вязкость – 5,1 мПа·с; молекулярная масса – 292 г/моль; содержание компонентов C_6^+ 68,6% моль. Пример результатов расчетов представлен в таблице 1.

Показано (таблица 1), что при увеличении расхода, обводненность на выходе и концентрация хлористых солей возрастают. Повышение температуры в ТФС приводит к снижению обводненности и содержанию солей в нефти. Полученные данные показывают, что расход равный $140 \cdot 10^3$ т/год наиболее благоприятно влияет на протекание процесса. При этом обводненность на выходе равна 1,7%, а содержание хлористых солей 818,6 мг/л, что свидетельствует о высокой эффективности протекания процесса.

Таким образом, в результате проведенных исследований, выбраны оптимальные параметры процесса, которые позволяют получить нефть с минимальным содержанием воды и хлористых солей.

Список литературы

1. Тронов В.П. Сепарация газа и сокращение потерь нефти.– Казань: ФЭН, 2002.– 407 с.
2. Дуношкин И.И. Сбор и подготовка скважинной продукции нефтяных месторождений.– М.: ФГУП «Нефть и Газ, 2006.– 320 с.
3. Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013.– №10.– С.41–44.

Управление длительностью цикла работы платиносодержащего катализатора дегидрирования на установке получения олефинов

П.А. Глик, В.В. Платонов, К.С. Батурина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

В непрерывно действующих реакторах одним из наиболее важных показателей эффективности является обоснованный выбор катализатора. Правильно подобранный катализатор позволяет снизить амортизационные расходы, увеличить степень превращения исходного сырья, время полного цикла до выработки катализатора [1].

На установке Пакол-Дефайн осуществляется дегидрирование *n*-парафинов на платиносодержащем катализаторе, замена которого сопровождается существенными затратами, причина тому остановка реактора с выработанным катализатором и ввод в эксплуатацию реактора с загруженным восстановленным контактом.

В связи с этим целью работы является подбор и прогнозирование обходимых условий, оптимального технологического режима, которые поспособствуют продлению срока службы катализатора в процессе непрерывного производства олефинов.

Сложность управления сроком службы работы платиносодержащего катализатора заключается в том, что в процессе производства с целью поддержания постоянного выхода целевого продукта технологически необходимым является увеличение температуры в реакторе. Рост температуры в свою очередь способствует увеличению скорости образования коксогенных структур на активной поверхности катализатора. В связи с этим аналитически было обосновано, а в настоящем времени внедрено в реально действующее производство (ООО «Киришинефтеоргсинтез») несколько технологических решений.

Подача водородсодержащего газа (ВСГ) в заданном мольном соотношении с исходным сырьем приводит к увеличению длительности цикла работы катализатора. Вместе с тем, важным является подача воды в реактор в течение всего цикла его работы, причем подачу воды необходимо постепенно увеличивать, что приводит к снижению скорости протекания побочных реакций и дезактивации катализатора.

С помощью системы компьютерного моделирования и экспериментальных данных с реального производства стало возможным прогнозирование показателей работы установки и срока службы Pt-катализатора (таблица 1).

Таблица 1. Прогнозируемый срок службы Pt-катализатора в зависимости от состава исходного сырья и мольного соотношения водород/сырье (с ограничением подачи деминерализованной воды до 12 л/ч), сут.

Мольное соотношение водород/сырье	(6 : 1)		(7 : 1)	
Заданная концентрация олефинов в продуктовом потоке, % мас.	8,5	9,0	8,5	9,0
Оптимальное сырье (отношение $(C10 + C11) / (C12 + C13) = 0,85$)	423	350	464	361
Неблагоприятное сырье (отношение $(C10 + C11) / (C12 + C13) = 0,97$)	413	341	455	357

В настоящий момент установка Пакол-Дефайн дегидрирования n-парафинов Киришского нефтеперерабатывающего завода работает по наиболее оптимизированной на данном этапе схеме. При этом срок службы катализатора не превышает в среднем одного года.

Проведенные расчеты и анализы позволяют сделать вывод о том, что длительность цикла работы катализатора можно увеличить сроком до двух месяцев, не прибегая к лишним материальным затратам. При этом наиболее существенным в расчетах является ограничение по температуре (до 484 °С) и подаче воды (до 12 л/ч). Именно температура на входе в реактор определяет окончание цикла и остановку реактора. Следует отметить, что достигается увеличение срока службы катализатора при прогнозируемом выходе олефинов 8,5 %, такой выход является средним для цикла 2013–2014 года.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-3003.2013-3.

Список литературы

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

Влияние параметров перегретого водяного пара на извлечение светлых нефтепродуктов

И.А. Грязнова, А.В. Вольф

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

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

Применение водяного пара в процессе ректификации является эффективным и недорогим способом увеличения глубины переработки нефти.

Перегретый водяной подают в низ основной ректификационной колонны для увеличения отбора светлых продуктов путем снижения парциального давления и температуры перегонки, при этом предотвращается возможность разложения углеводородов. Использование перегретого пара позволяет создать паровой поток ниже секции питания. Водяной пар взрывопожаробезопасен, его использование не требует дополнительного теплообменного оборудования, расход сравнительно просто регулируется [1].

Однако использование водяного пара может послужить причиной ряда негативных последствий, которые зависят от количества подаваемого пара и параметров работы колонны. К ним относятся обводненность продуктов, возможная конденсация пара в колонне, возникновение азеотропов углеводородов с водой [2].

Кроме того, важно определить параметры перегретого пара и его расход, позволяющие максимально повысить эффективность работы установки.

Цель работы состояла в определении оптимальных параметров и расхода перегретого пара, подаваемого на установку фракционирования нефти. Авторами была сформирован критерий оптимизации, который включает затраты энергии на подготовку и конденсацию пара и выходы целевых продуктов, как функцию параметров и расхода пара. Оптимизация выполнялась с ограничениями на показатели качества продуктов.

Для достижения поставленной цели авторами была разработана математическая модель двухколонной установки фракционирования нефти с частично интегрированными потоками. Перегретый водяной

пар подается в куб основной колонны.

Предварительные расчеты показали, что условия конденсации водяного пара в колонне и образования азеотропов углеводородов с водой при добавлении пара вплоть до 2 % мас. на сырье исключены.

Определен интервал расхода пара на установке, обеспечивающий отсутствие воды в продуктах, он составил 1,5–2 % мас. на нефть.

Расчетным путем определены максимумы зависимостей целевой функции от температуры и расхода перегретого пара (рисунок 1), при выполнении ограничений на качество целевых продуктов.

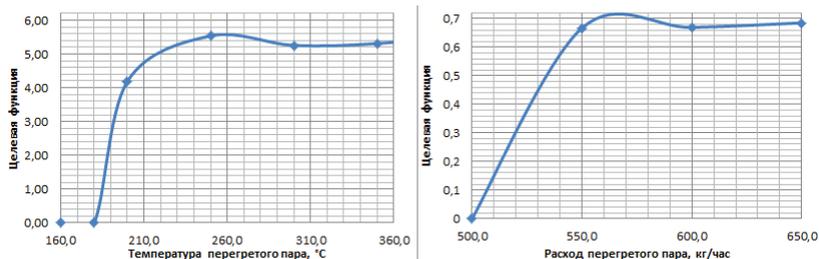


Рис. 1. Зависимость целевой функции от температуры и расхода перегретого водяного пара

Полученные результаты рекомендованы для внедрения на установке первичной переработки нефти.

Список литературы

1. Пат. 2394064 Российская Федерация. Способ перегонки нефти / Автор(ы): Насибуллин Рустям Исламович; Патентообладатель(и): ГОУВПО «УГ-НТУ»; опубл. 10.07.2010.
2. Александров А.И. Перегонка и ректификация в нефтепереработке.– М.: Химия, 1981.– 352 с.

Разработка компьютерной программы контроля работы промышленных установок каталитического риформинга с использованием объектно-ориентированного языка Delphi

Данг Нян Тхонг

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

*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, thongdragon.vn@hotmail.com*

На основе задачи повышения эффективности нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, компьютерное моделирование играет неотъемлемую роль в этапах их решения. Каталитический риформинг является одним из основных процессов нефтепереработки, его экономическая и техническая эффективность также являются важнейшими факторами, во многом предопределяя эффективность производства товарных бензинов в целом. При этом с помощью компьютерного моделирования удобно проводить мониторинг и контроль процессов, происходящих в аппаратах технологической системы, в конкретном случае эта операция позволяет проводить диагностику состояния работы различных промышленных установок каталитического риформинга.

Целью данной работы является создание программы для вывода причины, приводящей к отклонениям технологического процесса и дать рекомендации по устранению этой причины на основе объектно-ориентированного языка Delphi.

Прежде чем составлять программы в языке Delphi, необходимо создать базы знаний технологического процесса. Первым этапом при создании баз знаний химико-технологического процесса является систематизация всей совокупности знаний о предметах и объектах химического производства, информация о которых накапливается в интеллектуальной системе. На основании концепций о влиянии фракционного состава сырья строятся семантические выводы. Исходя из совокупности альтернативных возможных вариантов, предусмотренных базой знаний, выбирается оптимальный вариант обоснованной гипотезы.

Процедура вывода решений представляет собой последовательное рассмотрение ситуации, причина отклонения в которой приводит к тому или иному отклонению, из чего выбирается наиболее существенный признак причин отклонения в режиме диалога и, затем, заложенные в базу знаний с помощью правил, из которых получаются рекомендации по их устранению. Набор правил формируется на основе опыта эксплуатации промышленных установок эмпирическим путем. Для проведения

диагностики отклонений в работе промышленных установок каталитического риформинга бензинов выявлен набор правил: если «отклонение» и «причина», то «рекомендация». Количественные рекомендации изменений технологических параметров могут быть представлены с помощью математической модели процесса каталитического риформинга бензинов. Рассмотренной ситуацией будет определяться фрагмент базы знаний каталитического риформинга бензинов.

Процесс разработки программы на языке Delphi включает в следующих этапах:

1. Запуск программы Delphi и создание файла проекта. Создание текстовых файлов БД с помощью текстового редактора Блокнот.
2. Вставка схему установки в рабочее окно формы *Form1*.
3. Создание элементов *Listbox1*, *Listbox2* и *Memol* для показания соответственно цепочки рассуждений Отклонения, Причины и Рекомендации. Для удобства запуска и завершения программы создаем объекты *Image2*: пустое изображение и *Button1*: кнопка *Exit*.
4. Формулирование названия для каждого созданного выше элемента с помощью вклада *Additional > Label*.
5. Назначение действия для соответствующих объектов.
6. Задание действие *Image2MouseMove* в событие *OnMouseMove* для появления указания «Отклонение» чтобы при перемещении курсора мышки в области отклонения.
7. Установление соответствия между отклонениями и причинами, а также соответствие между причинами и рекомендациями перемненными, значения которых содержит содержат в файлах БД.

Таким образом, разработана и программно реализована в среде Delphi 7.0 компьютерная моделирующая система, которая позволяет выполнить диагностику причин отклонений в работе промышленных установок каталитического риформинга. Программа определяет отклонения в работе установки, признаки причин, приводящих к отклонениям, и дает рекомендации по устранению причин отклонений с использованием базы знаний типового процесса нефтепереработки. Программа может быть применена для контроля работы промышленных установок типа Л-35-5, Л-35-6, Л-35-11, Л-35-8 и также для оптимизации технологических процессов аналогических установок.

Список литературы

1. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. Построение интеллектуальной системы с использованием компьютерной среды Delphi.– Томск: Изд. ТПУ, 2007.– 40 с.

2. Мелехин В.В., Чеканцев Н.В., Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Машкина Е.Н. Мониторинг промышленной установки Л-35-11, 2010.– №12.

Формирование математической модели установки предварительного сброса воды

А.Ю. Житникович

Научный руководитель – к.х.н. доцент Н.В. Ушева

*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexz27@sibmail.com*

На месторождениях из скважин вместе с нефтью добывается пластовая вода. По мере разработки нефтяных месторождений объемы пластовых вод увеличиваются. Вода, взаимодействуя с нефтью, образует стойкую эмульсию. Поэтому необходимо обезвоживать нефть как можно раньше, и целесообразнее всего проводить отделение пластовой воды от нефти на промыслах [1].

Установка предварительного сброса воды (УПСВ) предназначены для дегазации нефти, отбора и очистки попутного газа, сброса пластовой воды под избыточным давлением. Продуктом УПСВ является обезвоженная нефть, поступающая на центральные пункты сбора, затем на установку подготовки нефти. Часть нефтяного газа, выделившегося в сепараторе первой ступени, поступает в сепаратор газовый для дополнительной очистки газа от капельной жидкости. Очищенный газ поступает на узел учета и распределения нефтяного газа на собственные нужды: подогреватели нефти, дежурные горелки факела высокого давления и факела низкого давления [2].

На вход УПСВ поступает смесь нефтей двух месторождений Западно-Лугинецкого и Нижнелугинецкого, компонентный состав представлен в таблице 1.

Расчеты были приведены с учетом следующих значений физико-химических свойств нефти: плотность 824,6 кг/м³; газовый фактор 90,3 м³/т; производительность по жидкости составляет 17933 кг/ч.

На основании обработки экспериментальных данных с промыш-

Таблица 1. Состав нефти поступающей на УПСВ

Компонент	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	и-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	и-C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₆ ⁺	H ₂ O
Массовая концентрация, %	0,1	0,06	1,99	0,46	1,64	0,53	1,78	0,84	1,4	58,35	32,85

Таблица 2. Результаты расчета

Параметр	Размерность	Выходной поток
CO ₂	мол. %	0,00
N ₂		0,00
CH ₄		0,01
C ₂ H ₆		0,03
C ₃ H ₈		0,63
iC ₄ H ₁₀		0,42
C ₄ H ₁₀		1,72
iC ₅ H ₁₂		1,08
C ₅ H ₁₂		1,91
C ₆ ⁺		94,19
H ₂ O		0,01
Молекулярный вес		172,89
Плотность масс.	кг/м ³	819,95
Энтальпия масс.	кДж/кг	-2 142,36
Теплоемкость масс.	кДж/кг °С	1,85
Массовый расход	кг/ч	11 930,60
ДНП	кПа	63,95

ленной установки была сформирована математическая модель промышленной подготовки нефти на установке предварительного сброса воды в программной среде HYSYS.

Модель предусматривает расчет процессов в таких аппаратах как нефтегазовый сепаратор, концевая сепарационная установка, смесители, отстойник, теплообменник.

Данная модель позволяет провести расчеты при различных технологических параметрах и дать рекомендации по оптимальной эксплуатации данной промышленной установки.

В представленной таблице представлен расчет выходного потока при температуре в подогревателе 42 °С.

Таким образом, разработанная модель позволяет рассчитывать и прогнозировать составы потоков и основные регламентируемые параметры, такие как физико-химические свойства нефти, термодинамические параметры и давление насыщенных паров.

Список литературы

1. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды.– М.: Альянс, 2005.– 319 с.
2. Технологический регламент. Обустройство Западно-Лугинецкого место-

рождения. Дожимная насосная станция (ДНС). – Томск: ООО «Томскнефте-проект», 2012. – 109 с.

Исследование искусственного жидкого топлива, полученного путем термоллиза отходов животноводства

Е.В. Зайцева

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

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

В последнее время наиболее остро стоит проблема предотвращения загрязнения окружающей природной среды и повышение эффективности использования органических отходов. Актуальной является задача переработки отходов, таких как твердые бытовые, канализационные, отходы животноводства, сельскохозяйственные, промышленные в искусственное жидкое топливо (ИЖТ), которое позволит увеличить объем производства возобновляемых источников энергии.

Одной из технологий по утилизации отходов является технология, основанная на их термическом разложении без доступа кислорода (воздуха) при температуре 600–800 °С. В результате термоллиза органическая часть отходов преобразуется в газообразное, жидкое и твердое топливо. Часть газообразного топлива сжигается в термоллизном реакторе для поддержания необходимой температуры теплоносителя – атмосферного воздуха. Оставшаяся часть газообразного топлива, а также жидкое и твердое топливо может быть использовано для получения энергии [1].

Целью данной работы является изучение свойств и состава ИЖТ, получаемого путем термоллиза отходов животноводства, для определения возможности использования его в качестве альтернативного топлива.

ИЖТ представляет собой темную смолянистую жидкость с содержанием воды 6,86 % мас. Исследования по обезвоживанию ИЖТ показали, что полное разрушение эмульсии достигается путем нагрева образца в автоклаве с добавлением деэмульгатора «Сепарол». После удаления остаточной воды с использованием сорбента – хлористого кальция, содержание воды составило 0,58 % мас.

Основные физико-химические показатели изучаемого образца жидкого продукта термоллиза животноводческих отходов приведены в таблице 1.

Результаты определения фракционного состава на аппарате

Таблица 1. Результаты испытаний жидкого продукта термолиза

Наименование показателя	Метод испытаний	Результат испытаний
Массовая доля воды, % мас.	ГОСТ 2477	0,58
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900	930,7
Вязкость эмульсии кинематическая при 20 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	54,9
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	291,9
Массовая доля механических примесей, % мас.	ГОСТ 6370	0,025
Массовая доля серы, % мас.	ГОСТ Р 51947	0,336
Массовая доля асфальтенов, % мас.	Методика ВНИИ НП	6
Массовая доля смол, % мас.	Методика ВНИИ НП	27,5

Таблица 2. Фракционный состав ИЖТ по ГОСТ 11011-85

Показатель	Значение, % об.
Н.к.(38) –180 °С	27,9
180 °С–320 °С	16,3
Остаток > 320 °С	52,4
потери	3,4

АРН-2 по ГОСТ 11011-85 представлены в таблице 2. Образец в основном представлен фракцией с температурой выкипания более 320 °С (52,4% об.), близок к битуминозному типу нефти, следовательно, может быть источником для производства битумов, дорожных и строительных материалов.

Согласно техническому регламенту на нефть, исследуемое искусственное жидкое топливо, образующееся в результате термолиза животноводческих отходов может быть обозначено как 1.4.3.1 ГОСТ Р 51858-2002.

Список литературы

1. Chaala, A., Roy, C. // Environ. Sci. Technol., 2003.– №37.– С.4517–4522.

Исследование процесса превращения н-октана на цеолитах, модифицированных нанопорошками различных металлов

Д.А. Канашевич

Научные руководители – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией
А.В. Восмерилов, к.х.н., доцент, старший научный сотрудник Л.М. Величкина

Институт химии нефти

*Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, dmpps@ipc.tsc.ru*

В настоящее время в России действуют нормы 3 экологического класса. В соответствии с требованиями Технического Регламента на топлива: содержание бензола в автомобильных бензинах не должно превышать 1 % об. [1]. Концентрация ароматических углеводородов ранее не нормировалась, с 1 января 2013 г. их объёмная доля должна быть менее 42 %, а с начала 2015 г. не должна быть выше 35 %. Основное количество бензинов в настоящее время производится в процессе каталитического риформинга, при этом в риформатах содержится до 60 % ароматических углеводородов [2], поэтому получаемый риформат для выпуска товарных бензинов смешивают с легкими бензиновыми фракциями, алкилатами и изомеризатами. Таким образом, производство высокооктановых изопарафиновых компонентов становится ключевым процессом для увеличения выпуска высокооктановых топлив на основе бензинов риформинга.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния модифицирования цеолита семейства пентасил наноразмерными порошками никеля, циркония и платины на его изомеризирующую активность в процессе превращения нормального октана.

Для проведения исследований гидротермальным синтезом был получен высококремнеземный цеолит (ВКЦ) с силикатным модулем 40, в качестве структурообразующего компонента использовали гексаметилендиамин. Наноразмерные порошки (НРП) металлов получены методом газофазного синтеза. Катализаторы готовили смешением цеолита и НРП металла в вибрмельнице КМ-1 в течение 2 часов с последующим прессованием полученной смеси в таблетки, измельчением и отбором для испытаний фракции 0,5–1,0 мм.

Превращение н-октана проводили на установке проточного типа при температуре 280–360 °С, объёмной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии. Степень кристалличности синтезированного цеолита и его принадлежность к семейству пентасил опре-

Таблица 1. Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Т _{макс.} формы, °С		Концентрация, мкмоль/г		
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}	C _Σ
Н-ВКЦ	180	420	477	282	759
Н-ВКЦ + 0,5 % Ni(НРП)	170	425	471	199	670
Н-ВКЦ + 0,5 % Zr(НРП)	170	425	491	217	708
Н-ВКЦ + 0,5 % Pt(НРП)	170	425	451	231	682

T_I, T_{II} – температуры максимумов пиков для форм I и II; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная соответственно.

деляли методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Кислотные свойства цеолитных катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (таблица 1).

Модифицирование цеолита нанопорошками металлов приводит к незначительному снижению силы слабых кислотных центров и к существенному уменьшению количества сильных кислотных центров.

Максимальная степень превращения н-октана при 280 °С достигается в присутствии исходного цеолита (41,1%), а минимальная – на Zr-содержащем цеолите, в то же время на нем образуется наибольшее количество изомеров (32,7%) при 340 °С. Максимальная конверсия н-октана (97,4%) при 360 °С наблюдается на Ni-содержащем цеолите. При температурах 280 и 300 °С наибольшую селективность образования изомеров в процессе превращения н-октана проявляет исходный цеолит. При более высокой температуре селективность образования изоалканов выше на Zr-содержащем цеолите. При максимальной температуре процесса (360 °С) для всех катализаторов характерно падение селективности образования изоалканов и резкое увеличение степени превращения н-октана.

Таким образом, при модифицировании цеолита нанопорошками металлов происходит снижение силы и концентрации его кислотных центров. Наибольшей изомеризирующей активностью в процессе превращения н-октана при температуре реакции 320–340 °С обладает цеолит с добавкой 0,5 % НРП циркония.

Список литературы

1. <http://test-servise.ru/assets/files/tr/Tehnicheskij-reglament-O-trebov-aniyah-k-avtomobilnomu-i-aviacionnomu-benzinu,-dizelnomu-i-sudovomu-toplivu,-toplivu-dlya-reaktivnih-dvigatelej-i-topochnomu-mazutu.pdf>
2. Проскураков В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскураков, А.Е. Драбкин // Л.: Химия, 1989.

Исследование влияния механоактивации на групповой состав торфа

А.С. Каплунова, К.И. Пичугина
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Маслов

*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kaplunova91@yandex.ru*

По запасам торфа Томская область занимает 2-е место в РФ. В Томской области, особенно в его Северных районах имеются благоприятные условия для развития животноводства. Однако существует острый недостаток белковых кормов.

Целью исследуемой работы является использование одного из методов механо – химической активации, осуществляемой за счет высоких скоростей в аппаратах центробежного типа для увеличения выхода простых сахаров из продуктов гидролиза торфа.

В работе использовали стандартные методы и общепринятую методику Института торфа – определения группового состава. Получены результаты и обобщены в таблицах 1, 2.

Как видно из таблицы 1, в результате механоактивации торфа происходит изменение группового состава торфа. Выход ВРВ, ЛГВ, ГК и лигнина увеличивается, а Б, ФК и целлюлозы уменьшается. При механоактивации торфа по-видимому, происходит нарушение сплошности измельчаемого материала, сопровождаемое разрывом химических свя-

Таблица 1. Групповой состав торфа

Объект исследования	Б, % ОМ	ВРВ, % ОМ	ЛГВ, % ОМ	ГК, % ОМ	ФК, % ОМ	Л, % ОМ	Ц, % ОМ	Суммарный выход, % ОМ	Ошибка, %
Исходный торф	5,1	8,9	43,3	8,7	18,8	3,2	13,2	101,2	1,2
Механоактивированный торф	3,6	12,7	47,3	10,2	13,1	3,2	11,3	101,2	1,2
Изменение, %	-70,5	142,7	109,2	117,2	-69,7	100	-85,6	100	
Механоактивированный торф	3,6	12,7	47,3	10,2	13,1	3,2	11,3	101,2	1,2
Механоактивированный гранулированный торф	4,1	16,1	43,4	9,0	15,4	3,8	12,6	101,4	1,4
Изменение, %	113,8	126,7	-91,7	-88,2	117,5	118,6	111,5	100,1	

Таблица 2. Изменение количества редуцирующих веществ

Объект исследования	ВРВ, % ОМ	ЛГВ, % ОМ	Ц, % ОМ	Суммарный выход, % ОМ
РВ исходный торф	11,2	22,1	45,0	78,3
РВ механоактивированный торф	40,2	41,9	60,1	142,2
Изменение, %	358,9	189,6	133,5	181,6
РВ механоактивированный торф	40,2	41,9	60,1	142,2
РВ механоактивированный гранулированный торф	21,7	47,1	23,7	92,5
Изменение, %	-53,9	112,4	-39,4	-65,0

зей вещества (механолиз, механокрекинг и т.п.), образование некомпенсированных химических связей или свободных радикалов, обладающих запасом «избыточной» энергии [1, 2].

Из таблицы 2 следует, что содержание редуцирующих веществ из водорастворимых веществ увеличивается на 358,9%, из легкогидролизуемых веществ увеличивается на 189,6% и из целлюлозы увеличивается на 133,5%. Суммарное содержание редуцирующих веществ увеличивается на 181,6%, что делает механоактивированный торф более пригодным для получения кормовых дрожжей. Производства на основе гидролизатов многоатомных спиртов, которые используются в пищевой промышленности для синтеза аскорбиновой кислоты, замасливателей при производстве синтетических волокон, пластических масс, поверхностно активных веществ, торфяной мелассы [3, 4].

Список литературы

1. Барамбойн Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений.– М.: Химия, 1971.– 363 с.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов.– Новосибирск: Наука, 1986.– 305 с.
3. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения.– М.: «Наука и техника», 1975.– 320 с.
4. Раковского В.Е., Получение кормовых дрожжей из торфа.– Мн., «Наука и техника», 1977.– 232 с.

Исследование процесса паровоздушной газификации Майкубенского угля с использованием карбоната калия

Ж.М. Касенова, Р.А. Реминный, Р.Н. Зулхарнай,
А.С. Букетаев, Л.Н. Бижанова

Научный руководитель – д.х.н., старший научный сотрудник, директор
Б.Т. Ермагамбет

*ТОО «Институт химии угля и технологии»,
010000, Республика Казахстан, г. Астана, ул. 181, здание 10, ВП-3,
coaltech@bk.ru*

В исследованных работах [1, 2, 3, 5–11] показано, что введенные в уголь добавки соединений щелочных и щелочно-земельных металлов оказывают каталитическое действие на процесс газификации. Наиболее активными являются соединения щелочных металлов. Из щелочно-земельных металлов наиболее высокую каталитическую активность проявляют соединения кальция [5, 7, 8, 11–16]. Авторами [17] был найден следующий ряд каталитической активности щелочных и щелочно-земельных соединений металлов при паровой газификации угольного карбонизата: $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > KCl > NaCl > CaCl_2 \sim CaO$. Соединения Mg, Ba, Fe, Ni, Mn и других металлов проявляют меньшую активность [4, 5, 8, 12].

Как показали исследования, добавляемые соединения щелочных металлов в условиях реакции связываются с компонентами минеральных веществ угля в форме каталитически неактивных алюмосиликатных минералов, а соединения кальция при взаимодействии с сернистыми соединениями переходят в каталитически неактивную сульфатную форму. Протекание подобных процессов затрудняет поиск корреляционных связей, выявление факторов, ответственных за протекание реакции углей, прогнозирование их реакционной способности.

В качестве объекта исследования использовался уголь Майкубенского бассейна Республики Казахстан. Угли бассейна гумусовые, бурые, высокой степени углефикации (B_3), среднезольные. Зола тугоплавкая, с высоким содержанием Al_2O_3 (до 30%). Угли малосернистые (0,5–1,0%). Теплота сгорания на горючую массу 7–7,5 тыс.ккал/кг [18].

Экспериментальная часть

Процесс газификации угля проводился на специально собранной лабораторной установке. Предварительно фракционированный уголь, размером от 5 до 10 мм, массой 1,5 кг, разделялся на две части. Часть угля использовалась для предварительного розжига, а оставшаяся часть, пропитывалась раствором 10%-го K_2CO_3 и засыпалась на раскаленный

Таблица 1. Состав генераторного газа полученного при газификации Майкубенского угля пропитанного 10 % р-ром K_2CO_3 (в об. %)

Компонент	Температура процесса, °С						
	500	600	700	750	800	850	900
CO	11,68	10,14	3,86	2,99	5,79	7,60	10,74
H ₂	11,41	11,38	8,60	9,00	13,38	14,63	18,3
CH ₄	0,89	0,80	0,74	0,65	1,09	1,50	1,98
CO ₂	14,33	14,29	11,98	13,98	18,71	16,00	17,35
N ₂	56,59	59,22	63,99	64,57	57,39	55,84	49,78
O ₂ , C _x H _y	5,1	4,17	10,78	8,80	3,66	4,40	1,85

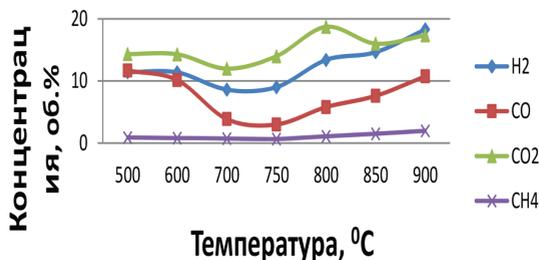


Рис. 1. Зависимость выхода газов от температуры реакционной зоны

уголь в газификатор. Фиксация температуры в зоне газификации, осуществлялась с помощью хромель-алюмелевых термопар. В нижней части газификатора установлены две трубки для подачи газифицирующего агента, в зону газификации угля. В качестве газифицирующих агентов использовался перегретый пар и воздух.

Компонентный состав полученного газа определялся на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М», с модулем 2 ДТП. Результаты анализа представлены в таблице 1, рисунок 1.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что K_2CO_3 в интервале температур 600–750 °С не проявляет каталитической активности, а наоборот, способствует подавлению основных реакций газификации и выступает ингибитором процесса.

Список литературы

1. Sharma A., Takanohashi T., Morishita K. et.al. // Fuel., 2008.– Vol.87.– P.491.
2. Miura K., Hashimoto K., Silveston P.L. // Fuel., 1989.– Vol.68.– №11.– P.1461.
3. Lemaigen L., Zhuo Y., Reed G.P. et.al. // Fuel., 2002.– Vol.81.– P.315.
4. Hashimoto K., Miura K., Ueda T. // Fuel., 1986.– Vol.65.– P.1516.

5. Ohsuka Y., Tomita A. // Fuel., 1986.– Vol.65.– №12.– P.1653.
6. Li C.-Z. // Fuel., 2007.– Vol.86.– P.1664.
7. Moulijin J., Kapteijn F. // Carbon., 1995.– Vol.33.– P.1155.
8. Kapteijn F., Porre H., Moulijin J.A. // AIChE J., 1986.– Vol.32.– P.691.
9. Walker P.L., Matsumoto S., Hanzawa T. et.al. // Fuel., 1983.– Vol.62.– P.140.
10. Takarada T., Tamai Y., Tomita A. // Fuel., 1986.– Vol.65.– №5.– P.679.
11. Li S., Cheng Y. // Fuel., 1995.– Vol.74.– P.456.
12. Hippo E.J., Jenkins R.G., Walker P.L. // Fuel., 1979.– Vol.58.– P.338.
13. Bayarsaikhana B., Hayashia J.-I., Shimada T. et.al. // Fuel., 2005.– Vol.84.– P.1612.
14. Liu Z.-I, Zhu H.-H. // Fuel., 1986.– Vol.65.– P.1334.
15. Kyotani T., Karasawa S., Tomita A. // Fuel., 1986.– Vol.65.– P.466.
16. Tomkow K., Sieminiewska T., Jankowska A. et.al. // Fuel., 1986.– Vol.65.– P.1423.
17. Samaras P., Diamadopoulous E., Sakellaropoulous G.P. // Fuel., 1996.– Vol.75.– №9.– P.1108.
18. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев Казахстана // Справочник, Алматы, 1997.

Цеолитсодержащий катализатор облагораживания утяжеленных бензиновых фракций

А.В. Кириллов

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой В.В. Петров

*Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет,
681013, Россия, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина 27,
office@knastu.ru*

В современном мире на качество выпускаемых моторных топлив оказывают влияние экологические требования, которые приводятся в техническом регламенте «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» [1].

На сегодняшний день основным направлением нефтеперерабатывающей промышленности является выпуск продуктов улучшенного качества, что требует внедрения высокоэффективных катализаторов, в том числе и на основе цеолитов [2].

Широко используемым каталитическим процессом производства топлив является процесс каталитического риформинга с получением ароматизированного катализата, что не позволяет его использование в качестве товарного бензина.

Перспективным вариантом решения проблемы снижения содержа-

ния ароматических углеводородов в топливах является синтез цеолитсодержащих катализаторов, так как цеолиты проявляют высокую каталитическую активность в следующих реакциях:

- изомеризация парафиновых углеводородов;
- диспропорционирование парафиновых углеводородов;
- селективный гидрокрекинг *n*-парафинов;
- гидрирование и гидроизомеризация ароматических углеводородов [3].

С этой целью синтезирован образец катализатора с содержанием морденита в *H*-форме 75 % мас. и платины 0,3 % мас. В качестве сырья использовалась фракция прямогонного бензина н.к.-85 °С смеси западносибирской и сахалинской нефтей (ООО «РН-Комсомольский НПЗ»).

Определение активности катализатора проводилось на лабораторной установке высокого давления в среде водорода при различных температурных режимах с последующим хроматографированием полученных образцов катализата. При проведении эксперимента составлен материальный баланс процесса.

По полученным экспериментальным данным, можно сделать следующие выводы:

- при температуре процесса выше 300 °С наблюдается повышенное газообразование, что свидетельствует о протекании реакций крекинга и дециклизации углеводородного сырья;
- катализатор обладает высокой каталитической активностью в отношении реакции гидрирования ароматических углеводородов, в частности бензола, в области сравнительно низких температур;
- катализатор обладает умеренной изомеризирующей активностью в отношении гексанов во всем интервале температур;
- катализатор проявляет изомеризирующую активность в отношении алканов с числом атомов углерода 7 в области температур ниже 300 °С;
- в области температур [240; 300] °С в продуктах реакции наблюдается рост углеводородов циклического строения, что свидетельствует о протекании реакций циклизации алканов нормального строения.

Таким образом, разработанная композиция катализатора может быть использована в нефтеперерабатывающей промышленности для реформулирования прямогонных бензиновых фракций с целью обогащения её высокооктановыми компонентами путём изомеризации и циклизации парафиновых углеводородов в области температур [240; 300] °С.

Список литературы

1. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту: Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г, № 118 (ред. от 11.10.2012. с изм. от 29.12.2012).
2. Елисеева И.С. Дисс. ... канд. тех. наук.– Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2003.– 23 с.
3. Боресков Г.К. Применение цеолитов в катализе.– Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1977.– 189 с.

Моделирование процессов глубокой переработки нефти

С.В. Киселёва, Т.В. Смирнова, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Францина

*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, svk2207@sibmail.com*

Процессы гидродепарафинизации и каталитического крекинга относятся к процессам глубокой переработки нефти. Целью работы является математическое моделирование процессов гидродепарафинизации и каталитического крекинга.

Основной проблемой при моделировании процессов глубокой переработки нефти являются наличие большого количества индивидуальных углеводородов в сырье и продуктах, что определяет необходимость агрегирования их в группы. При составлении схемы превращений углеводородов в процессах гидродепарафинизации и каталитического крекинга индивидуальные углеводороды были объединены в группы по химическим признакам (н-парафины, и-парафины, олефины и т.д.), определены направления химических превращений групп углеводородов, которые подтверждены расчетом изменения термодинамических характеристик при протекании реакций.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ была разработана математическая модель процесса гидродепарафинизации дизельных топлив, в основу которой заложены физико-химические закономерности протекания процесса. Эта модель может применяться для повышения ресурсоэффективности процессов гидродепарафинизации и каталитического риформинга бензинов, расчетов и прогнозирования состава получаемой бензиновой фракции.

Одним из способов повышения ресурсоэффективности установки гидродепарафинизации является увеличение потенциала сырья за счет

увеличения доли н-парафинов C_{18+} в сырье за счет вовлечения в него н-парафинов $C_{18}-C_{22}$ комплекса ЛАБ-ЛАБС (производства линейных алкилбензолов), которые сегодня не находят эффективного применения. В ходе данной работы был проведен анализ влияния состава сырья, а именно содержания н-парафинов $C_{10}-C_{27}$ на состав продуктов процесса гидродепарафинизации. На рис. 1, 2 представлено влияние концентрации н-парафинов $C_{10}-C_{27}$ на содержание компонентов в продукте, которые оказывают значительное влияние на низкотемпературные характеристики получаемых дизельных топлив и являются компонентами бензиновой фракции (н-парафины C_5-C_9 , и-парафины). Расчеты проводились при оптимальном режиме, определенном в ходе предыдущих исследований (температура 405 °С, расход ВСГ 37000 м³/ч).

Как видно из рис. 1 при увеличении содержания высокомолекулярных н-парафинов с 10 до 20 % мас. концентрация низкомолекулярных н-парафинов в продукте возрастает с 0,09 до 0,14 % мас. (на 55 %).

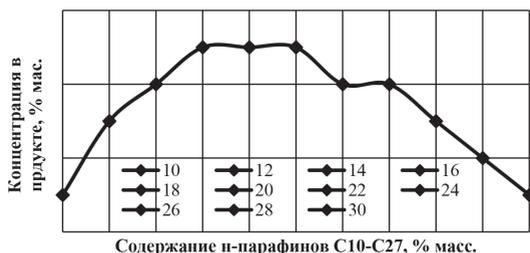


Рис. 1. Влияние содержания н-парафинов $C_{10}-C_{27}$ в сырье на содержание н-парафинов C_5-C_9 в продукте

При увеличении содержания высокомолекулярных н-парафинов с 10 до 20 % мас. концентрация и-парафинов возрастает незначительно с 33,17 до 33,64 % мас. (рис. 2).

При этом степень конверсии н-парафинов $C_{10}-C_{27}$ снижается с 81 % до 66 % мас.

Таким образом, увеличение содержания высокомолекулярных парафинов в сырье за счет вовле-

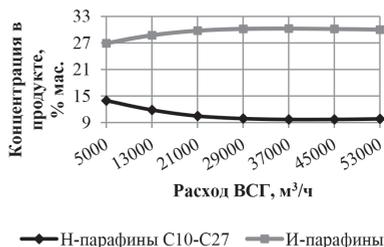


Рис. 2. Влияние содержания н-парафинов $C_{10}-C_{27}$ в сырье на содержание и-парафинов в продукте

чения в переработку на установке гидродепарафинизации n -парафинов C_{18} - C_{22} комплекса ЛАБ-ЛАБС положительно скажется на выходе компонентов, которые имеют более низкую температуру застывания и являются компонентами бензиновой фракции, что также позволит повысить ее выход. При этом степень конверсии высокомолекулярных n -парафинов останется на высоком уровне.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-3003.2013-3.

Исследование процесса промышленной подготовки газа с применением информационно-моделирующей системы «Газовый промысел»

В.В. Клименко, М.О. Писарев

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

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

При эксплуатации действующих установок промышленной подготовки газа и газового конденсата объективно возникают технологические проблемы, обусловленные, в первую очередь, выработкой газоконденсатного месторождения, изменением компонентного состава пластовой смеси, требованиями к качеству товарной продукции и т.п., что обуславливает необходимость непрерывного анализа основных технологических показателей и эффективности производства в целом [1].

На базе Томского политехнического университета была разработана информационно-моделирующая система «Газовый промысел» (рис. 1), позволяющая в режиме реального времени отслеживать технологические параметры процессов низкотемпературной подготовки газа (НТС), таких как – сепарация в вертикальных сепараторах, разделение в трехфазных сепараторах.

Также моделирующая система позволяет оценивать влияние управляющих параметров на технологические показатели работы установки НТС в режиме реального времени, что позволяет прогнозировать переходные процессы в аппаратах и минимизировать риски возникновения нештатных ситуаций

За рабочую технологическую схему принята схема, включающая три ступени сепарации, работающая при заданных технологических режимах (табл. 1).

Использование моделирующей системы позволяет количественная



Рис. 1. Зависимость уровня жидкости на выходе из сепаратора от времени

Таблица 1. Технологические режимы аппаратов

C-1	T-1	C-2	T-2	C-3	РЖ-1	РЖ-2	Эжекторы
P 5.87 МПа	P _{1т} 7.72 4.89 МПа	P 6.29 МПа	P _{1т} 6.29 4.89 МПа	P 4.94 МПа	P 6.18 МПа	P 3.00 МПа	P _{1 рас} 1.47 МПа
L 97.75 %	P _{2т} 7.67 4.81 МПа	L 35.00 %	P _{2т} 6.24 4.89 МПа	L 20.00 %	L _{конд} 68.61 %	L _{кон} 50.65 %	P _{2 рас} 1.47 МПа
T 15.00 град.	T _{вх} 43.21 град.	T 2.11 град.	T _{вх} 2.11 град. С	T _{вх ап} -39.57 град. С	L _{мет} 50.01 %	L _{мет} 50.03 %	T ₁ -35.74 град. С
	T _{вых} 10.11 град.		T _{вых тр} -24.09 град. С		T _{вы} 15.00 град. С	T _{кон} -1.45 град. С	T ₂ -37.43 град. С
	T _{вх нтр} -9.92 град.		T _{вх} -39.57 град. С	F _{газ} 380.43 тыс. м3/ч	F _{мет} 352.51 кг/час	F _{мет} 106.35 кг/час	F ₁ 110.23 тыс. м3/час
F _{конд} 5408.40 кг/час	T _{вых} 27.99 град.	F _{конд} 2033.22 кг/час	T _{вых} -9.97 град. С	F _{конд} 41049.47 кг/час	F _{конд} 2286.29 кг/час	F _{конд} 66619.00 кг/час	F ₂ 109.23 тыс. м3/час

зависимость технологических показателей работы установки НТС (температуры и давления, расходов газа и жидкости на выходе из аппаратов и т.д.) от управляющих параметров (степени открытия клапанов, уровня жидкости в аппаратах и т.д.).

Установлено влияние управляющих параметров на технологические показатели работы установки НТС в режиме реального времени, что позволяет прогнозировать переходные процессы в аппаратах и учитывать динамику месторождения.

Список литературы

1. Барамыгина Н.Н. Дисс. ... канд. тех. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2006.– 191 с.

Влияние соотношения смол и асфальтенов на выход светлых продуктов термолиза тяжелых нефтей

Д.С. Корнеев

Научные руководители – к.х.н., старший научный сотрудник Г.С. Певнева¹,
к.т.н., доцент А.И. Левашова²

¹Институт химии нефти

*Сибирского отделения Российской академии наук,
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, pevneva@ipc.tsc.ru*

²Томский политехнический университет,

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

Одним из основных показателей, характеризующих ценность и качество нефтей, является их фракционный состав. Мировая тенденция снижения запасов «легких» нефтей, богатых низкокипящими фракциями обуславливает вовлечение в нефтепереработку нетрадиционных источников углеводородного сырья, таких как тяжелые нефти и природные битумы [1]. Термические, каталитические и нетрадиционные методы переработки тяжелого нефтяного сырья, в первую очередь, направлены на увеличение выхода дистиллятных фракций для производства моторных топлив и масел.

Проблемы переработки тяжелых нефтей связаны с высоким содержанием в них высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Однако, смолисто-асфальтеновые вещества обладают реакционной способностью в термических процессах, подвергаясь деструкции, поликонденсации с изменением структурных характеристик молекул и уменьшением относительных молекулярных масс [2]. В связи с этим, получение из тяжелого нефтяного сырья «синтетической» нефти с уменьшенным содержанием смол и асфальтенов, является одной из важнейших задач нефтепереработки.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения смол и асфальтенов на выход светлых продуктов в процессе термолиза.

Для исследования были приготовлены модельные смеси, для получения которых использовались тяжелая барсуковская нефть ($\rho = 886 \text{ кг/м}^3$) и ашальчинский битум ($\rho = 978 \text{ кг/м}^3$). Нефть Барсуковского месторождения – среднесмолистая (7,1% смол) с содержанием асфальтенов 0,4%, соотношение смолы : асфальтены составляет 17,8. В ашальчинском битуме содержится 26,2% смол, а асфальтенов – 6,2%, соотношение смолы : асфальтены – 4,2.

Смешением исходного тяжелого нефтяного сырья (нефти и би-

тума) созданы модельные смеси с содержанием смол 8,8–19,8% и содержанием асфальтенов 0,9–4,3%. Соотношение смолы : асфальтены в приготовленных образцах составило 9,5; 7,0; 5,0; 4,6. Набор образцов, включая исходные нефть и битум охватывает широкий интервал содержания смол (7,1–26,2%) и асфальтенов (0,4–6,2%) и их соотношения (4,2–17,8).

Крекинг образцов проводили в реакторах объемом 12 см³. Масса навески образца составляла 7 г. Эксперименты проводили при температуре 450 °С в течение 2 часов в среде воздуха.

По данным материального баланса при термолизе нефтяной системы с минимальным соотношением смолы : асфальтены (4,2 – исходный битум) образуется наибольшее количество газообразных (8,4%) и твердых (0,5%) продуктов, в то время как термолиз нефтяной системы с максимальным соотношением смолы : асфальтены, равным 17,8 (исходная нефть), приводит к образованию значительно меньших количеств газов (1,4%) и твердых (0,1) продуктов.

В процессе термолиза в жидких продуктах увеличивается количество асфальтенов в 1,5–2 раза и снижается содержания смол ~ на 30% по сравнению с исходными смесями. Вероятно, в процессе термического крекинга протекают реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, приводящие к образованию низкомолекулярных смол и легких углеводородов, и параллельно реакции поликонденсации, способствующие образованию дополнительных количеств асфальтенов и твердого остатка.

Результаты анализа фракционного состава термолизатов свидетельствует о том, что наибольшее увеличение выхода светлых дистиллятов (8%) достигается при минимальном соотношении смолы : асфальтены (4,2). Термолиз же смеси, в которой соотношение смолы : асфальтены равно 17,8, приводит к снижению количества легких нефтепродуктов в процессе термокрекинга на 9%.

Таким образом, при выборе сырья для термического крекинга с целью получения дополнительных количеств светлых фракций необходимо использовать данные по содержанию и соотношению смол и асфальтенов.

Список литературы

1. Дорохин В.П., Палий А.О. // Нефтепромысловое дело, 2004.– №5.– С.47–50.
2. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. // Нефтехимия, 2010.– Т.50.– №2.– С.102–109.

Повышение операционной эффективности нефтепереработки с помощью комплексного подхода к моделированию технологических процессов и планированию производства

М.В. Короленко, В.Г. Васковский

Научный руководитель – начальник отдела оптимизационного планирования
О.Л. Губина

ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»,

644040, Россия, г. Омск, пр. Губкина 1, Korolenko.MV@omsk.gazprom-neft.ru

Нефтегазовая отрасль, как одна из стратегически важных для Российской Федерации, сегодня стоит перед серьезными вызовами: на фоне существенной изношенности основных фондов ухудшается ресурсная база и усложняются условия добычи. Для того чтобы остаться конкурентоспособными, компании сектора пересматривают стратегические ориентиры, внедряют новые технологические решения и эффективные системы управления. Среди приоритетных задач – повышение операционной эффективности сектора, развитие производства продуктов высокого передела, отличающихся высокой добавленной стоимостью и увеличение объёма экспорта данной продукции без ущерба для внутреннего рынка. Важной стратегической задачей является инновационное обновление отрасли, направленное на повышение энергетической, экономической и экологической эффективности её функционирования.

Совершенствование операционной деятельности в нефтепереработке нацелено на достижение мировых стандартов в области соответствующих бизнес-процессов и механизмов управления, которые используются в ходе реализации стратегических задач и в практике текущего управления предприятиями отрасли. Основным результатом совершенствования операционной деятельности является увеличение гибкости производства, повышение скорости реагирования на изменение запросов рынка, а также оптимизация затрат и обеспечение высоких хозяйственных показателей.

Одним из распространённых инструментов эффективного планирования и организации операционной (производственной) деятельности на нефтеперерабатывающих предприятиях является метод линейного программирования – математический метод поиска оптимального решения системы линейных уравнений по распределению ограниченных ресурсов с целью максимального увеличения прибыли или минимизации расходов. Математическая модель НПЗ охватывает анализ нефтяного сырья, работу технологических установок, смешение товарных продуктов по спецификациям и потребности в энергоносителях и хим-

реагентах.

В настоящий момент на Предприятии процессы оперативного планирования и управления производством автоматизированы на довольно-таки высоком уровне, однако если рассматривать в целом взаимосвязанные последовательные этапы сквозного процесса управления цепочками поставок, то существуют «узкие места» в части обеспечения современным передовым инструментарием (рисунок 1).

Информационные потоки в управлении цепочками поставок и их автоматизация



Рис. 1. Автоматизация и взаимосвязь процессов оперативного управления производством, информационные потоки в управлении цепочками поставок

В замкнутой цепочке процессов оперативного управления производством и поставками существуют узкие места, обусловленные отсутствием взаимосвязанных интегрированных одноплатформенных систем оптимизационных решений. Это может приводить и приводит к ситуациям, когда менеджмент предприятия натывается на «упущенные возможности» вследствие низкой скорости реагирования на динамично меняющийся рынок, причём оперативность реагирования и принятия правильных решений всё более становится ключевым моментом экономической эффективности и процветания нефтеперерабатывающих предприятий.

В работе подробно рассмотрены существующие процессы планирования на Омском НПЗ и их взаимосвязь в части применения одноплатформенных систем оптимизационных решений. Предложено стра-

тегическое видение развития системы управления производством как комплекса взаимосвязанных процессов. Приводится анализ получения и оценка экономического эффекта от реализации предложенной концепции развития.

Моделирование установки каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора в среде Aspen HYSYS

В.В. Корольков

Научный руководитель – старший преподаватель А.А. Дюсембаева

*Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского,
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55А, v.v.korolkov@chemotmsu.ru*

Процесс каталитического риформинга для большинства нефтеперерабатывающих заводов России – базовый процесс производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов. Поскольку процесс каталитического риформинга обеспечивает низкую себестоимость продукта и занимает центральное место при производстве ароматических углеводородов и автомобильных бензинов, постоянно совершенствуется его технология, осуществляется поиск способов интенсификации уже действующих производственных установок. Одним из инновационных способов повышения ресурсоэффективности процесса является создание и внедрение адекватных математических и компьютерных моделей.

Целью данной работы является построение компьютерной модели процесса каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора (CCR Platforming). Объектом моделирования является секция каталитического риформинга (С-300) комплекса по производству ароматических углеводородов (КПА) ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ».

Создание и расчет модели реакторного блока каталитического риформинга произведены с использованием подключаемого модуля HYSYS Petroleum Refining (RefSYS), значительно расширяющего функционал в области моделирования каталитических процессов нефтепереработки.

В основе моделирования и расчета в среде HYSYS химических превращений, протекающих в процессе каталитического риформинга, лежит кинетическая схема, предложенная в работе [1] и впоследствии усовершенствованная в работе [2] для учета дезактивации катализатора. В общем виде кинетическая схема описывает превращения всех классов

углеводородов с числом атомов углерода до 14.

Исходные данные для моделирования получены в результате мониторинга, проведенного в период с ноября 2012 по июль 2013 гг. Данные по химическому составу сырьевых и продуктовых потоков получены методом газохроматографического анализа в лаборатории КПА ОАО «Газпромнефть ОНПЗ». Значения технологических параметров получены из общезаводской сети «PI Processbook», в которой в реальном времени на схеме установки отображаются основные режимные параметры.

Моделирование реакторного блока платформинга с непрерывной регенерацией катализатора включает в себя два этапа:

1. Задание исходных данных: геометрической конфигурации реакторов, суммарной загрузки катализатора и его распределения по реакторам, состава сырьевого потока, входной температуры, давления, кратности циркуляции водорода, скорости циркуляции катализатора.
2. Калибровка модели – подбор кинетических коэффициентов на основе экспериментальных данных по выходу и составу продуктовых потоков, получаемых в процессе каталитического риформинга.

Проверка адекватности компьютерной модели проведена на основе сопоставления материальных и тепловых балансов с поверочным расчетом, а также экспериментальных данных по выходу и составу продуктовых потоков. Относительная погрешность модели по материальному балансу составляет 0%, по тепловому балансу – 1%; по выходу и составу продуктовых потоков – 4%.

Таким образом, построенная компьютерная модель адекватно опи-

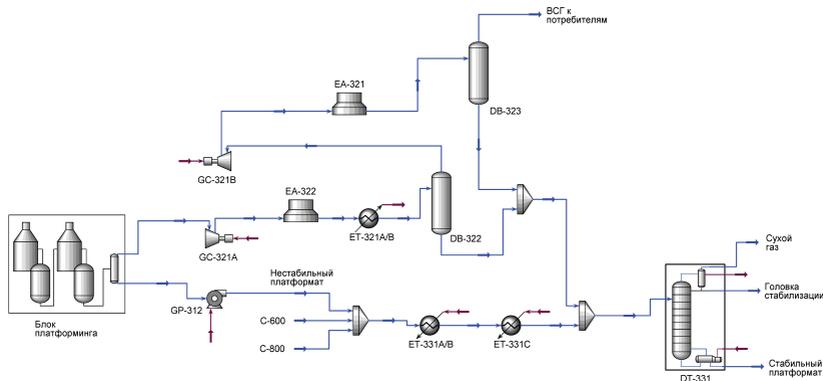


Рис. 1. Компьютерная модель С-300 КПА

сывает промышленные данные. Кроме того, данная модель является мощным инструментом оптимизации работы промышленной установки, позволяет осуществлять расчет процесса каталитического риформинга в широком диапазоне режимных условий, конструктивных параметров реакторов, а также состава сырья.

Список литературы

1. Froment G.F. // Chem. Eng. Sci., 1987.– №42.– P.1073–1087.
2. Taskar U.M. Ph. D. Diss.– Lubbock, TX: Texas Tech University, 1996.

Влияние условий образования водонефтяных эмульсий на ее дисперсность

А.И. Крайнов, А.Э. Багнюков

Научный руководитель – заведующий лабораторией Л.В. Чеканцева

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

Обводнение продуктивных пластов нефтяных месторождений вызывает серьезные осложнения при добыче, сборе и подготовке нефти, связанные с образованием водонефтяных (В/Н) эмульсий. Разрушение эмульсий (деэмульсация) является одним из важнейших физико-химических процессов промысловой подготовки нефти, зависит от: – величины глобул воды; – плотности и вязкости нефти, – содержания в ней легких фракций углеводородов; – состава и свойств эмульгированной воды [1] и других факторов.

Целью настоящей работы стало изучение структуры эмульсии (ее дисперсности) и выявление ее специфических особенностей. В процессе работы проводились экспериментальные исследования влияния условий получения эмульсии на структуру. В качестве объектов исследования взяты образцы сырой нефти Куюмбинского и Мамонтовского месторождений (физико-химические свойства нефтей в [2]). Суть эксперимента состояла в получении модельных водонефтяных эмульсий приготовленных в соотношении 70:30 (нефть/дистиллированная вода) при различных временах перемешивания и скоростях вращения ротора мешалки перемешивающего устройства ПЭ-8000, проведении измерений размеров глобул воды в образовавшихся эмульсиях [3]. Исследования проводились методом оптической микроскопии с использованием модульного микроскопа Olympus CX41, позволяющего получать микрофотографии структуры капель воды в эмульсиях, проводить измерение

размеров и статистическую обработку результатов.

При разных скоростях вращения ротора перемешивающего устройства (900, 1200, 1600 об/мин) и различных временах перемешивания (1, 5, 10 мин), были приготовлены по шесть модельных образцов В/Н эмульсий каждой нефти. Наблюдение проводили для каждой пробы В/Н эмульсии, полученной после её 5-ти минутной стабилизации. В образцах измеряли диаметр капель воды и проводили дисперсионный анализ исследуемой системы. Полученные результаты представлены на рис. 1.

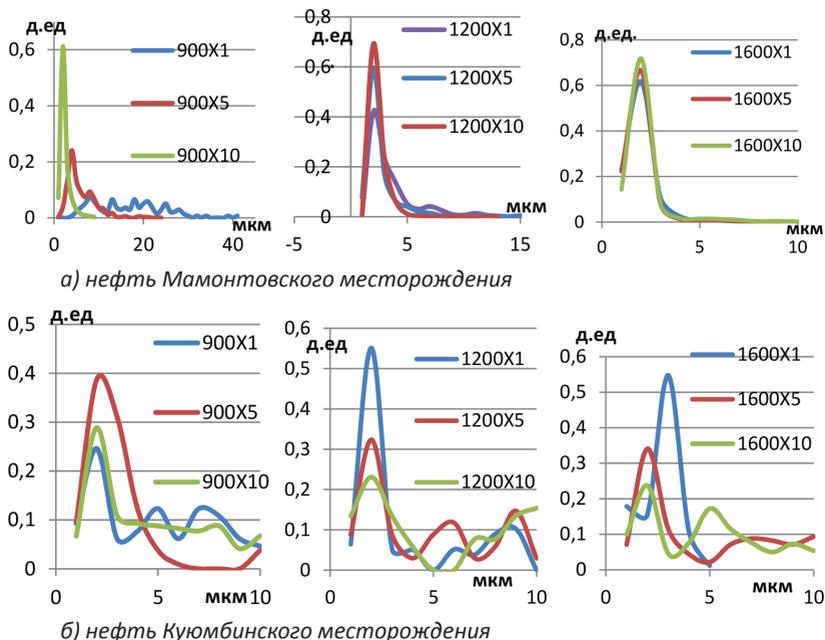


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц воды в В/Н эмульсии по размерам при разных скоростях вращения ротора (900, 1200, 1600 об/мин) и различных временах перемешивания (1, 5, 10 мин) для: а) мамонтовской нефти; б) куюмбинской нефти

Анализируя полученные данные, можно прийти к выводу, что для Мамонтовской нефти с увеличением скорости и времени перемешивания ротора мешалки средний размер капель воды в водонефтяной эмульсии уменьшается. При максимальной скорости вращения время перемешивания не влияет на размер глобул воды. Для нефти Куюмбинского месторождения средние размеры капель воды существенно

меняются в зависимости от изменения скорости вращения и времени перемешивания.

Список литературы

1. Осложнения в нефтедобыче // Под ред. Н.Г. Ибрагимова, Е.И. Ишемгужина.– Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы ”Монография”», 2003.– 302 с.
2. Багноков А.Э., Крайнов А.И. // Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова; Томский политехнический университет.– Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2013.– Т.1.– С.697–700.
3. Сафиева Р.З., Магадова Л.А., Климова Л.З., Борисова О.А. // Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем. Практическое руководство. Под редакцией проф. д.х.н. Кошелева В.Н.– М.: Изд. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000.– 49 с.

Моделирование и оптимизация процесса ректификации метанола-сырца

Е.В. Куколь

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

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

Надёжность, экономичность, безопасность процесса и выпуск продукции требуемого качества зависят от режима не только процесса синтеза, но и вспомогательных процессов выделения целевых продуктов.

Цель данной работы заключалась в повышении эффективности отделения метанола от побочных продуктов синтеза методом оптимизации работы колонны основной ректификации непрерывного действия на математической модели.

Помимо воды, в жидком метаноле-сырце в результате синтеза образуется ряд побочных продуктов – органических соединений, таких как этанол, изо-пропанол, н-пропанол, изо-бутанол.

Отделение побочных продуктов от метанола осуществляется последовательно по двухколонной схеме (рис. 1, 2).

В данной работе разработана математическая модель колонны ректификации метанола-сырца, учитывающая межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси и наличие азеотропов. Для разработки модели использована среда Aspen HYSYS V7.2™ [1], фазовые равновесия компонентов рассчитаны по методу Вильсона [2]. Модель позволяет

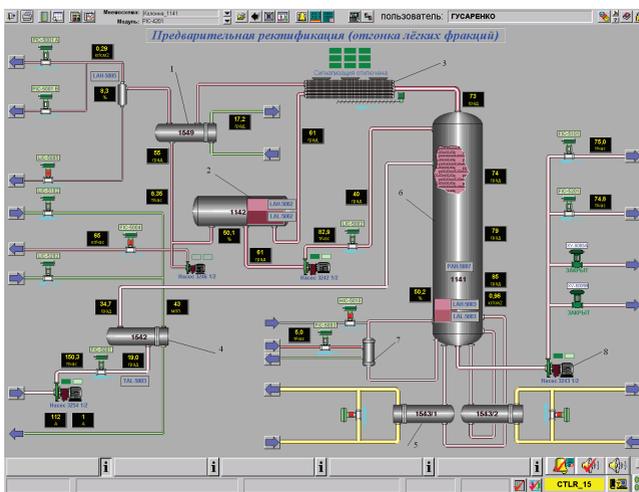


Рис. 1. 1 – холодильник-конденсатор паров метанола, 2 – сборник флегмы, 3 – конденсатор паров метанола, 4 – теплообменник метанола-сырца, 5 – испаритель колонны отгонки легких фракций, 6 – колонна отгонки легких фракций, 7 – испаритель паровой, 8 – насос для перекачивания метанола после колонны отгонки легких фракций

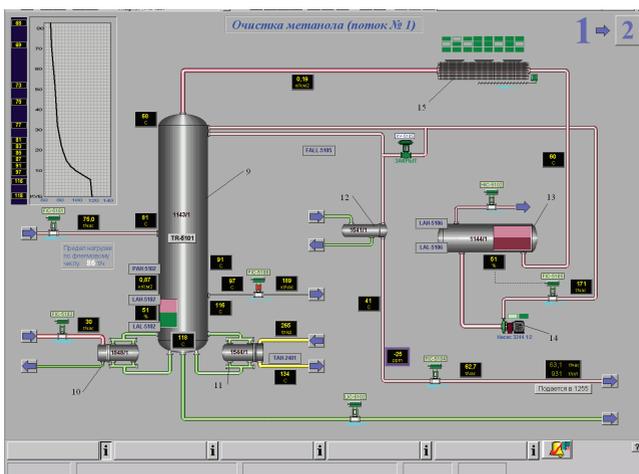


Рис. 2. 9 – колонна основной ректификации, 10 – испаритель паровой, 11 – испаритель колонны основной ректификации, 12 – холодильник метанола-ректификата, 13 – сборник флегмы, 14 – насос для подачи флегмы, 15 – конденсатор паров метанола

выполнять анализ эффективности разделения компонентов технологических потоков при различных режимах работы.

На модели исследованы выходы и качество продуктов разделения в технологически обоснованном интервале изменения параметров, определены оптимальные режимы, обеспечивающие получение метанола заданной чистоты. Ссылки на литературу [1–2].

Список литературы

1. Aspen HYSYS® – AspenTech [Электронный ресурс] / URL: <http://www.aspentech.com/hysys>, свободный, Загл. с экрана. Яз. англ. Дата обращения: 19.03.2014 г.
2. Методическое пособие по программе подготовки студентов технологических дисциплин. Работа в среде «HYSYS» [Электронный ресурс] / ред. Доц. к.т.н. Будник В.А.; URL: http://tpv-ugntu.narod.ru/HYSYS_1.pdf, свободный, Загл. с экрана. Яз. рус., англ. Дата обращения: 19.03.2014 г.

Новые подходы к совершенствованию технологических параметров печей для нефтяной и химической промышленности

С.Ю. Ляшонок, С.Г. Дьячкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Дьячкова С.Г.

*Иркутский государственный технический университет,
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, Ximik235@yandex.ru*

Нефтехимическая промышленность – это потребитель огромного количества тепла, которое вырабатывается при потреблении производствами углеводородных ресурсов, таких как газовое и мазутное топливо. Более 20% затрат на получение продукции химической переработки составляет именно тепловая составляющая. Повышение конкурентоспособности продукции любого нефтехимического предприятия возможно при исследовании вопросов эффективного использования тепла. Повышение качества использования тепла, максимально выгодная recuperация тепла, уменьшение количества использования топлива – это области исследования, необходимые для повышения конкурентоспособности предприятий.

Оборудование, потребляющее большую часть углеводородного топлива на химических и нефтехимических производствах – это трубчатые печи. Принципиальное устройство трубчатых печей не изменялось с момента создания этих установок. В общем случае принцип работы печей такой: тепловое излучение факела сжигаемого топлива обогре-

вают трубчатый змеевик радиантной секции, а затем дымовые газы обогревают змеевик секции конвекции. Такие печи имеют определённые сложности в эксплуатации и строительстве:

- Высокая стоимость капитального строительства печей;
- Большие потери тепла с дымовыми газами;
- Открытый источник огня в сочетании с легковоспламеняющимися жидкостями и газами в трубах печи;
- Высокие температуры, значительно превышающие температуру нагрева сырья, что приводит к очень жёстким условиям эксплуатации внутренних устройств печи;
- Обогрев мазутных коммуникаций;
- Высокое давление газовых коммуникаций;
- Большое количество газомазутных трубопроводов и инфраструктуры распределённой по установкам
- Сложность управления нагревательной установкой.

Нами были разработаны технические решения, направленные на модернизацию трубчатых печей с целью повышения качества их работы.

Были проведены типовые расчёты реально использующихся трубчатых печей для получения теоретических данных о поведении трубчатых печей при изменении различных параметров работы. На основе режимных листов трубчатых печей были выявлены такие проблемы трубчатых печей как несоответствие режима их работы расчётным нагрузкам, что приводит к повышению затрат на эксплуатацию, сложность и повышенная цена на обслуживание, в частности использование оребренных труб. Показано, что необходимо уделять внимание этим конструктивным элементам, так как это может значительно снизить затраты на обслуживание трубчатой печи.

Исследовано влияние коксовых отложений на работу печей. Предложены подходы и разработаны технические решения к определению величины коксовых отложений для оперативной оценки состояния трубчатого змеевика без демонтажа печи.

Перевод печей на газовое топливо позволит сократить затраты на эксплуатацию и улучшить экологические характеристики, сравнительный анализ технологических характеристик и параметров работы печей на мазуте и газе показывает, что получить при использовании газа можно получить значительный экономический эффект.

Для печей нефтехимической промышленности, а также печей, требующих поддержания точного температурного режима, перспективно выглядит электрообогрев. Обогрев трубчатого змеевика индукционными

ми токами позволит получить такие преимущества перед традиционным огневым обогревом:

- быстрый вывод печи на рабочую температуру;
- Нагревательный элемент не перегорает;
- Обеспечивается равномерный нагрев трубы;
- Очень простое управление нагревом;
- Топливные коммуникации будут сосредоточены около ТЭЦ;
- Капитальные затраты на строительство установки аналогичной мощности значительно снижаются;
- снижение количества коксовых отложений в трубах, за счет снижения зон перегрева, и как следствие увеличение межремонтного интервала работы печи
- Значительно упрощается компоновка печи, а также упрощается размещения установки в заводских условиях.

Предложены основные технические решения для разработки установки такого типа.

В результате проведенных исследований нами найдены новые подходы и методы увеличения энергоэффективности и безопасности трубчатых печей, улучшения экологических характеристик. Показана возможность до четырех раз сократить затраты только за счёт газового топлива. Электropечи нового типа позволят сократить затраты на переработку углеводородного сырья.

Список литературы

1. Скобло А.И., Молоканов Ю.В., и др. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии.– М.: Недра, 2005.– 678 с.
2. ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут.
3. Постановление Правительства РФ «О совершенствовании государственного регулирования цен на газ» от 31 декабря 2010 года №1205.
4. А.В. Книжник, С.Ю. Ляшонок, М.А. Марченко. Оптимизация трубчатой печи установки №209 ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Химическая техника, 2012.– Вып.2.– С.15–16.
5. С.Ю. Ляшонок, А.В. Книжник, С.Г. Дьячкова. Оптимизация конструкции трубчатых печей. Уменьшение поверхности оребрения труб.– Иркутск: Мае, Вестник ИрГТУ, 2011 г.– №12.– С.170–174.
6. S.Ju. Lyashonok, A.V. Knizhnik, A.Ja. Ribkin, S.G. D'yachkova. EURO-ECO. DAS INTERNATIONALE SYMPOSIUM.– Hannover: б.н., Optimization of energy efficiency of tube furnaces, 2012.– С.82–83.
7. Ляшонок С.Ю., Книжник А.В., Дьячкова С.Г. Перевод трубчатых печей на газовое топливо.– Вестник ИрГТУ, 2013.– Вып.6.– С.144–147.

Влияние ингибирующих присадок на процесс образования парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения

А.В. Максимова¹, А.С. Екименко¹, И.В. Литвинец²
Научные руководители – к.х.н. Н.В. Ушева¹, к.т.н. О.Е. Мойзес¹,
к.х.н., старший научный сотрудник И.В. Прозорова²

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

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

Газовый конденсат представляет собой ценное для нефтеперерабатывающей промышленности химическое сырье; по составу представляет собой смесь высококипящих углеводородов различного строения, которые выделяются из природных газов в процессе их добычи на газоконденсатных месторождениях. При добыче и транспортировке для газового конденсата (ГК) Уренгойского нефтегазового месторождения характерно образование парафиновых отложений, которые значительно снижают производительность газопроводов и повышают энергозатраты на перекачку ГК. Решение проблемы трубопроводного транспорта ГК связано с применением ингибирующих присадок. Суть ингибирующего действия присадок заключается в том, что полимеры участвуют в процессе кристаллизации парафиновых углеводородов (ПУ), блокируют активные центры кристаллов, замедляя их рост и адсорбцию на поверхности оборудования.

В настоящей работе было исследовано влияние ингибирующих присадок на количество и состав образующихся парафиновых отложений исследуемого ГК. Процесс осадкообразования моделировали на установке, разработанной на основе метода «холодного стержня» (температура ГК составляла 10 °С, температура осадкообразующей поверхности – (–10 °С). Используемые присадки при концентрации 0,05 % мас. показывают различную способность предотвращать образование парафиновых отложений (таблица 1). Применение присадки СНПХ ИПГ-11 увеличивает количество осадка на 8 %. Использование ингибирующих присадок СОНПАР 5403Б, СИМ и Тюм НИИ-77 снижает количество осадка примерно на 30 %. Отмечена значительная эффективность присадки Flexoil – она предотвращает образование осадка на 85 %.

Использование ингибирующих присадок влияет не только на количественную оценку процесса осадкообразования, но и на состав образующихся осадков (таблица 2). Осадок исходного ГК характеризуется по-

Таблица 1. Влияние ингибирующих присадок на количество парафинового осадка ГК

Образец	Количество осадка, г/100 г	Степень ингибирования, %
Исходный ГК	1,63	
ГК + Flexoil	0,25	84,7
ГК + СОНПАР 5403Б	1,10	32,5
ГК + СНПХ ИПГ-11	1,76	-8,0
ГК + СИМ	1,11	31,9
ГК + Тюм НИИ-77	1,15	29,4

Таблица 2. Углеводородный состав осадков ГК в присутствии присадок

Образец	Углеводородный состав, % мас.			
	Н-алканы	Н УВ*	М УВ**	Би УВ***
Исходный ГК	97,2	1,87	0,56	0,37
Осадок ГК	95,5	3,03	0,85	0,60
Осадок ГК + СОНПАР 5403Б	94,96	3,3	1,03	0,71
Осадок ГК + Flexoil	98,5	1,3	0,078	0,078

* – Нафтеновые УВ, ** – Моноциклические ароматические УВ, *** – Бициклические ароматические УВ.

вышенным (в 1,6 раз) содержанием нафтеновых, моно- и бициклических ароматических углеводородов (УВ). Для процесса осадкообразования ГК, в отсутствие смолисто-асфальтеновых компонентов, нафтено-ароматические УВ играют роль «смазки» для удержания парафиновых УВ на поверхности оборудования. Использование малоэффективной ингибирующей присадки для ГК СОНПАР 5403Б не приводит к заметным изменениям в углеводородном составе осадка. Для осадка ГК с Flexoil отмечено значительное снижение доли нафтено-ароматических УВ.

Таким образом, эффективная ингибирующая присадка не только снижает количество осадка, но и уменьшает содержание в нем нафтено-ароматических УВ.

Влияние механоактивации гуминовых кислот на общую кислотность

К.Е. Мархаева¹, А.В. Савельева², О.Е. Мойзес¹
Научный руководитель – к.б.н., научный сотрудник А.В. Савельева,
к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

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

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

Гуминовые кислоты (ГК) являются высоко реакционно-способными и активными ионообменными веществами, которые образуют прочные связи со многими ионами и молекулами веществ, элементами, находящимися в растворе, а также включенных в кристаллическую структуру минералов [1]. Наличие большого спектра функциональных групп в составе обеспечивают взаимодействия ГК с почвенными минералами способствуя процессам почвообразования. Благодаря этому происходит структурирование почвы, накопление питательных веществ и микроэлементов [2]. Механохимические методы повышения биологической активности веществ растительного происхождения основаны на твердофазном превращении этих веществ в растворимые формы и в настоящее время является актуальным. Осуществлять такие превращения возможно при механической обработке смесей торфа и специально подобранных реагентов.

Целью данной работы является выявление закономерности влияния концентрации добавок на состав и свойства модифицированных гуминовых кислот.

В качестве объектов исследования были выбраны ГК верхового торфа месторождения Темное Томской области. Было показано влияние концентрации $MgSO_4$ (0,5, 1, 2, 3%) и KCl (0,5, 1, 2, 3%) на процесс механоактивации.

Методом потенциометрического титрования были получены экспериментальные данные, на основании которых выявлена теоретическая зависимость общей кислотности ГК от концентрации вводимого химического реагента.

Уравнение (1) позволяет учесть влияние концентрации вводимого реагента на общую кислотность ГК (рис. 1).

Уравнение, описывающее зависимость общей кислотности от концентрации $MgSO_4$ имеет следующий вид:

$$y = 12,775 x^{0,1957} \quad (1)$$

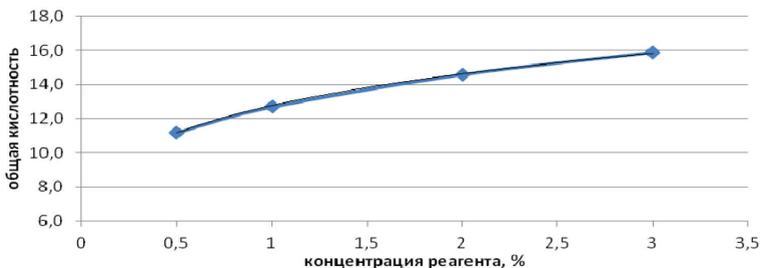


Рис. 1. Зависимость общей кислотности ГК от концентрации $MgSO_4$

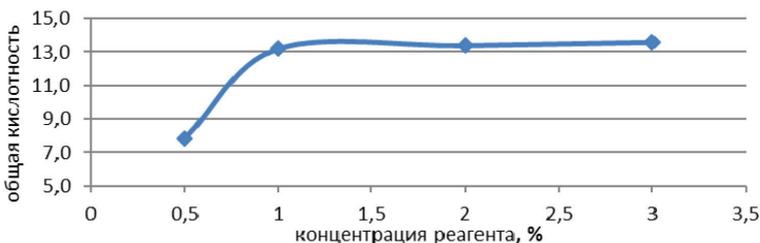


Рис. 2. Зависимость общей кислотности ГК от концентрации KCl

Уравнение (2) позволяет учесть влияние концентрации KCl на общую кислотность ГК в интервале 0,5–1 % мас. (рис. 2) и описывается двумя уравнениями:

$$y = 1,6712x + 0,1644 \quad (2)$$

$$y = 0,2x + 13 \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает зависимость в интервале 1–3 мас. %.

Таким образом, зависимость, представленная на рис. 1 показывает, что увеличение концентрации $MgSO_4$ способствует росту общей кислотности. С увеличением концентрации KCl идет резкое увеличение общей кислотности от 7,8 до 13,2. Оптимальной концентрация для достижения максимального значения общей кислотности составляет 1 % мас. KCl.

Список литературы

1. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., 1972.
2. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты и общая теория гумификации.– Изд.-во МГУ, М., 1990.– 325 с.

Преимущества схем фракционирования нефти с частичной интеграцией тепловых и материальных потоков

Т.Ю. Матвеева

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

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanya-m@mail.ru

Ректификация является наиболее энергоёмким процессом на нефтеперерабатывающих комплексах, поэтому актуальна разработка технологических схем с оптимальным энергопотреблением и выходом целевого продукта заданного качества. Для достижения данной цели целесообразно использовать методы математического моделирования.

Автором выполнено сравнение энергопотребления двух схем фракционирования нефти, представленные на рисунке 1 а) и б).

Схема с прямой последовательностью (рисунок 1а) обеспечивает полное отделение бензиновой фракции в первой колонне, отбензиненная нефть подаётся в качестве питания на 28 тарелку колонны К2. Во

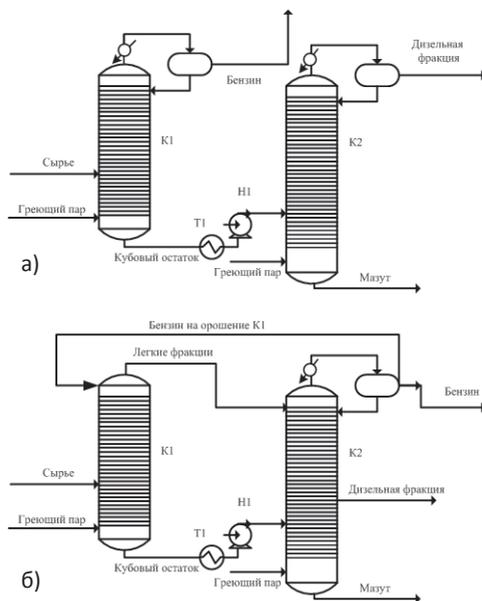


Рис. 1. Схемы фракционирования нефти

а) с прямой последовательностью разделения, б) с интеграцией шлемовых потоков.

второй колонне происходит разделение дизельной фракции и мазута.

Схема с интеграцией шлемовых потоков и распределенной ректификацией (рисунок 1б): дистиллят колонны К1 (смесь бензиновых и лёгких дизельных фракций) подаётся в качестве парового питания колонны К2 на шестую тарелку. Из куба К1 через подогреватель кубовый продукт подаётся насосом на 28 тарелку К2 в качестве питания. В верхней части К2 отбирается бензиновая фракция и частично подаётся в качестве верхнего орошения К1. С 15 тарелки колонны К2 отбирается дизельная фракция, из куба К2 – мазут.

Подобная схема была предложена в работе [1], предполагается, что интеграция шлемовых потоков приведет к уменьшению удельных энергетических затрат на переработку нефти, упрощению схемы процесса за счет исключения оборудования для обеспечения верхнего циркуляционного орошения.

Авторами в среде HYSYS разработаны математические модели технологических схем, представленных на рисунках 1 а) и б), выполнены расчеты энергопотребления при заданном выходе и качестве дизельной фракции. Результаты представлены в таблице.

Таблица 1. Сравнение схем фракционирования нефти

Параметр	Схема с прямой последовательностью разделения	Схема с интеграцией шлемовых потоков
Нагрузка на конденсатор К1, МДж/ч	-6,5341	-
Нагрузка на конденсатор К2, МДж/ч	-5,2501	-4,3930
Пределы выкипания дизельной фракции, °С	180–375	180–375
Выход дизельной фракции, кг/ч	6615	6615
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	66	57
Нагрузка на нагреватель Е1 МДж/ч	6170	5665

Использование схемы с интеграцией шлемовых потоков значительно снижает энергопотребление за счет отсутствия конденсатора первой колонны и малой нагрузки на конденсатор второй колонны. Кроме того, за счет уменьшения расхода питания К2 снижаются затраты энергии на его нагрев.

Список литературы

1. Бельмаз Д.Н., Куликов Д.А., Купин В.С., Горин И.Г., Харченко И.Я., Овсянников В.П., Столяров В.В. Способ ректификации нефти. Патент RU 2437699, 2010 (<http://www.findpatent.ru/patent/243/2437699.html>).

Моделирование оптимального режима получения товарного продукта процесса цеоформинга

В.В. Машина, М.А. Самборская

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

Томский политехнический университет,

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

В ходе любого каталитического процесса происходит постепенная дезактивация катализаторов коксовыми отложениями, приводящая к уменьшению селективности процесса и падению октанового числа получаемого бензина. Для поддержания постоянного уровня активности катализатора необходимо повышать температуру реакции на $5\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к изменению выхода и состава катализата.

Целью работы являлось определение оптимальных параметров работы узла фракционирования, схема которого представлена на рисунке,

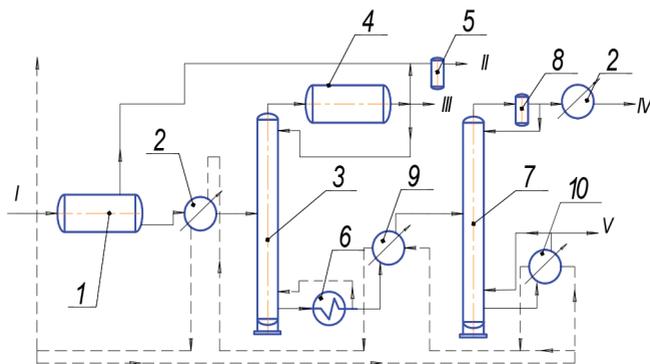


Рис. 1. Принципиальная схема узла фракционирования

1 – сепаратор; 2, 9, 10 – теплообменники; 3 – стабилизационная колонна; 4 – конденсатор; 5 – емкость для сбора углеводородного газа; 6 – печь подогрева; 7 – ректификационная колонна; 8 – рефлюксная емкость паров бензина; I – подогретое исходное сырье; II – углеводородный газ; III – сжиженный газ; IV – бензин; V – кубовый продукт.

при изменяющемся составе катализата. Основное ограничение: фракционный состав продуктового бензина должен быть близок к требованиям ГОСТ Р 51105-97 [1]. Для достижения поставленной цели была составлена математическая модель узла с использованием программы HYSYS.

Варьировали температурные профили, профили давлений и расходы орошений в стабилизационной и ректификационной колоннах, условия отделения газовой части в сепараторе. В результате расчетов установлено, что существенное влияние на состав целевого продукта оказывает давление в колоннах узла фракционирования. Было выявлено, что варьирование параметров колонны стабилизации приводит к изменению температур начала и конца кипения смеси, при варьировании параметров колонны ректификации изменяются температуры выкипа-

Таблица 1. Характеристики параметров работы основных аппаратов узла фракционирования и их продуктов

Технологический параметр	Температура реакции			
	395	425	445	465
Колонна стабилизации				
Давление верха, МПа	2,67	2,42	2,74	2,18
Колонна ректификации				
Давление верха, МПа	0,92	1,18	1,40	1,36
Бензиновая фракция				
Выход, кг/ч	1755,80	1683,10	1588,10	1589,60
Дизельная фракция				
Выход, кг/ч	611,20	785,60	936,30	904,60

Таблица 2. Сравнение фракционных составов катализатов до и после фракционирования

Пределы выкипания	ГОСТ Р 51105-97	Температура реакции							
		395		425		445		465	
		Катализат	Бензин	Катализат	Бензин	Катализат	Бензин	Катализат	Бензин
$T_{нк}, ^\circ\text{C}$	≤ 30	36	26,2	37	27,7	37	26,8	38	23,3
10 %	≤ 70	64	27,8	65	33,6	76	30,5	68	25,3
50 %	≤ 120	112	129,0	116	115,4	119	115,8	109	120,4
90 %	≤ 180	187	144,3	171	140,6	167	139,7	145	136,0
$T_{кв}, ^\circ\text{C}$	≤ 205	261	155,7	261	152,7	271	152,1	242	145,1

ния 10%, 50%, 90% фракций. Оптимальные параметры работы аппаратов узла фракционирования приведены в таблице 1.

В таблице 2 приведены фракционные разгонки катализаторов, полученных при различной активности катализатора, и составы целевого продукта, соответствующие оптимальным параметрам работы узла фракционирования.

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

1. С ростом температуры выход товарного бензина падает, растет выход тяжелого остатка и газов цеоформинга.
2. Оптимизация параметров работы аппаратов узла фракционирования позволяет получить товарные бензины, соответствующие требованиям государственного стандарта.

Список литературы

1. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. – М.: Стандартиформ, 2012. – 9 с.

Формирование модели реакционной ректификации в формате метода компонентных цепей

О.Е. Митянина¹, Т.В. Ганджа²

¹*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elvoreth@tpu.ru*

²*Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40, gandgatv@gmail.com*

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретает такой технологический вариант процесса как совместное проведение химической реакции с разделением реакционной смеси в одном и том же аппарате. Реакционно-ректификационные процессы используются в таких областях химической промышленности, как производство топливных добавок и присадок, к которым относятся метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ), третамилбутиловый эфир (ТАБЭ), получаемых в результате реакции изоолефинов со спиртами, получение формальдегида из этиленгликоля [1].

В настоящей работе приводится подход к формированию компьютерной модели процесса на основе математической модели [2].

Компьютерная модель реакционной ректификации формируется на

основе метода компонентных цепей (МКЦ) [3], предполагающего наличие в сложном технологическом объекте неоднородных векторных связей.

Авторами в качестве примера рассматривается тарелка питания реакционно-ректификационной колонны синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), образованной парциальным конденсатором и парциальным кипятильником. Тарелка питания считается устройством, совмещающим функции смесителя и тарелки и являющимся самым сложным компонентом колонны.

Каждая связь в тарелке питания представляет собой многокомпонентный поток веществ, характеризующийся одной температурой, давлением и агрегатным состоянием составляющих его веществ.

Таким образом, тарелку питания можно представить в формате МКЦ в виде компонента (рис. 1):

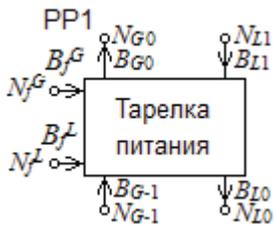


Рис. 1. Структура потоков тарелки питания РРК

где $SfL = (BfL, NfL)$ – связь для подачи на тарелку жидкой фазы питания, $SfG = (BfG, NfG)$ – связь для подачи газовой фазы питания, $SL1 = (BL1, NL1)$ – вход жидкой фазы; $SLO = (BLO, NLO)$ – выход жидкой фазы; $SG-11 = (BG-1, NG-1)$ – вход газовой фазы; $SGO = (BGO, NGO)$ – выход газовой фазы.

С помощью подсчета общего числа уравнений и переменных, описывающих систему, а также, предполагая, что в цепи будет находиться 4 вещества (изобутилен, н-бутен, метанол, МТБЭ), концентрации которых необходимо учитывать в каждом узле КЦ, было выявлено, что модель тарелки должна содержать 20 уравнений, из них:

2 уравнения материального баланса:

- уравнение материального баланса тарелки;
- уравнение гидравлической мощности.

8 уравнений концентраций веществ в выходных потоках:

- 4 уравнения газовой фазы;
- 4 уравнения жидкой фазы.

2 уравнения теплового баланса:

- уравнение сохранения тепловой мощности;
- уравнение тепловой мощности (по аналогии с уравнением гидравлической мощности).

2 уравнения изменения количества теплоты в газовой и жидкой фазе на выходе тарелки;

4 уравнения термодинамического равновесия концентраций;
2 уравнения нормализации концентраций в выходных узлах тарелки питания.

Таким образом, составлена полная система уравнений, позволяющая исследовать процессы, протекающие в тарелке питания ректификационной колонны. Следующим этапом работы является определение начальных данных для расчета; проверка отсутствия численных вырождений; выбор метода интегрирования и его параметры (шаг, точность, начальные условия, интервалы); верификация модели.

Список литературы

1. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы анализа статики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями // Теоретические основы химической технологии, 2009.– Т.43.– №5.– С.491.
2. Самборская М.А., Кравцов А.В., Митянина О.Е. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса // Известия Томского политехнического университета. 2011.– №9.– Т.319.– С.90–95.
3. Дмитриев В.М. Автоматизация моделирования промышленных роботов / В.М. Дмитриев, Л.А. Арайс, А.В. Шутенков.– М.: Машиностроение, 1995.– 304 с.

Разработка технологии утилизации жидких отходов бурения нефтяных и газовых скважин с получением бактериальных удобрений для сельского хозяйства

А.С. Мишунина

Научный руководитель – к.т.н., доцент К.М. Минаев

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

Постоянное увеличение требований общественности к экологической безопасности процессов бурения скважин и добычи природных ресурсов связано со значительными нагрузками различных химических реагентов при добыче нефти разной степени химической опасности на биоценозы. Наибольший объем отходов процессов бурения представляют буровые растворы – сложные многокомпонентные дисперсные системы суспензионных, эмульсионных и аэрированных жидкостей, применяемых для промывки скважин в процессе бурения [1], [2].

Существует множество способов утилизации буровых отходов: за-

хоронение в шламовых амбарах, сжигание на установках термического обезвреживания, переработка на шламонакопителях буровых шламов. Однако существующие методы обладают рядом существенных недостатков и негативное влияние на окружающую среду. Одним из наиболее перспективных способов утилизации отработанных и очищенных от вредных примесей буровых растворов является использование их в качестве удобрений.

На базе Томского политехнического университета, кафедры бурения, и Томского государственного университета, кафедры сельскохозяйственной биотехнологии были проведены ряд экспериментов.

Бактерии *Pseudomonasp.*В-6798 были получены в лаборатории биокинетики и биотехнологии НИИ ББ методами направленной селекции и скрининга на устойчивость к большим дозам формальдегида из активного ила очистных сооружений Томского нефтехимического комбината (ТНХК).

В экспериментах использовались два типа буровых растворов: на полимерной основе и на глинистой основе.

Глинистые буровые растворы с введенными синтетическими или биологическими стабилизирующими полимерами представляют собой псевдопластичные системы, образующие в водной среде гелиевые структуры, сохраняющие нерастворимые фракции в стабильном, подвешенном состоянии. В данном контексте они могут способствовать поддержанию жизнеспособности бактериальных клеток и увеличению сроков годности биологических препаратов.

Для выявления влияния буровых растворов на рост и развитие пшеницы нами была проведена серия модельных экспериментов, в ходе которых семена пшеницы сорта Тулунская-12 высевались в сосуды с почвенным грунтом, содержащим 10% бурового раствора.

Предварительно проведенные исследования показали, что глинистые и полимерные буровые растворы изначально содержат достаточно высокое количество сопутствующей микрофлоры, представленной бактериями.

Для изучения влияния буровых растворов на бактерии *Pseudomonasp.*В-6798 был поставлен эксперимент в ходе которого предварительно выращенные на среде до достижения титра $6,0 \cdot 10^9$ клеток/мл бактерии помещались в пробирки с буровыми растворами (50 : 50) и оставлялись на хранение при низких положительных температурах (+2 +4 °С), и даже в этом варианте бактерии *Pseudomonasp.*В-6798 продолжили увеличивать свою численность (с $6,0 \cdot 10^9$ до $1,9 \cdot 10^{10}$ клеток/мл в контрольном варианте).

В варианте с добавлением в субстрат глинистого полимера даже наблюдается тенденция к увеличению длины растений (на 3% выше контрольных значений). Аналогичным образом наблюдалась и тенденция к увеличению сырой биомассы растений – на 5% по отношению к растениям, выращенным на грунте без добавления буровых растворов. Количество корней существенно увеличивалось в пробных образцах. Экспериментальные данные, показывают, что наибольшее количество корней отмечено в варианте с добавлением в почвенный субстрат глинистого бурового раствора. В этом варианте отмечено статистически значимое увеличение корней в варианте с глинистым буровым раствором (на 40%) по сравнению с контрольными растениями.

Таким образом, внедрение новой технологии утилизации является актуальной задачей, имеет взаимовыгодное сотрудничество для сельскохозяйственной и нефтегазовой отрасли.

Список литературы

1. Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б. Утилизация экологически опасных буровых отходов / Нефтегазовое дело, 2006.
2. Игонин Е.И., Ганеев И.Г., Мадыкин В.Ф., Мадыкин Ф.П. Технология детоксикации нефтезагрязненных почв и утилизации буровых растворов / Материалы научной конференции «Промышленная экология и безопасность», Казань, 6–7 сентября 2006 г.

Исследование влияния состава массивных бикомпонентных сульфидных композитов на их каталитическую активность в модельной реакции гидрогенолиза дибензтиофена

М.А. Морозов¹, А.С. Акимов²

Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Т.А. Федущак²

¹Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fr0stm4n@mail.ru

²Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, zerobox70@mail.ru

В последние годы достаточно интенсивно развиваются технологии процессов гидрокрекинга в slurry-режимах. Катализаторами таких процессов являются массивные каталитические системы, не содержащие носителя. В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию активности двухкомпонентных каталитических систем,

полученных твердофазным способом.

Композиты готовили путем механохимического сочетания компонентов в вертикальной вибрационной мельнице в инертной среде из крупнодисперсного коммерческого дисульфида молибдена (MoS_2), порошков кобальта и никеля микронных размеров. Эксперименты по определению активности синтезированных систем выполняли в реакторе закрытого типа «Autoclave Engineers Bolted Closure», объем 100 мл, при температуре 340°C , давлении водорода 3,5 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин, объеме раствора дибензтиофена 80 мл, его исходная концентрация 500 ppm. Пробы отбирали через промежутки времени в 0,5; 1; 2; 3; 4 и 6 часов. Контроль за изменением концентрации дибензтиофена (ДБТ) и продуктов его превращения осуществляли методом УФ-спектроскопии на аналитической длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 324$ нм. Анализ компонентного состава органических соединений в пробах проводили с помощью хроматомасс-спектрометрического «ГХ/МС» метода с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» «Германия». Оценку активности катализаторов осуществляли в соответствии со значениями констант скорости превращения дибензтиофена и содержанием остаточной серы в гидродесульфуризатах (анализатор серы OXFORD Instruments Lab-X 3500 SCL).

Как следует из рис. 1 и рис. 2, в ряду систем, содержащих промотор и активный компонент в соотношениях 1 : 7 и 1 : 10, Ni-содержащие композиты менее активны, чем композиты, содержащие Co. В модельной реакции гидрогенолиза ДБТ, последним соответствуют сравнительно низкое содержание остаточной серы (25 и 26 ppm соответственно) и существенно большие значения констант скорости (0,60 и 0,68 ч^{-1}).

При этом, в соответствии с результатами хромато-масс-спектрометрического анализа, для каталитической системы состава Co : $\text{MoS}_2 = 1 : 7$, процесс гидрообессеривания ДБТ протекает не только через реакцию

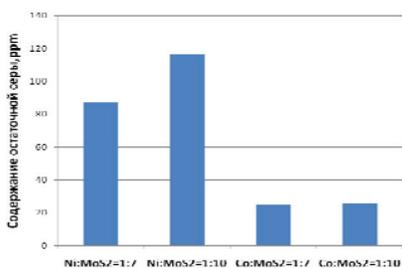


Рис. 1. Гидродесульфуряющая способность катализаторов

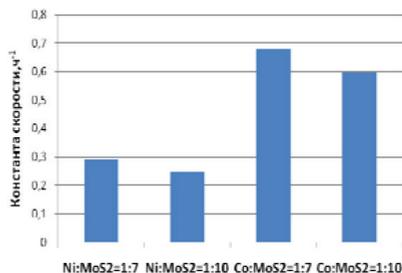


Рис. 2. Константы скорости гидроdesульфирования ДБТ

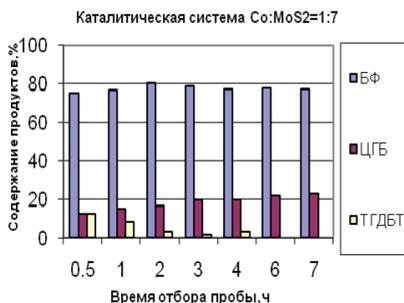


Рис. 3. Состав продуктов гидронолиза ДБТ для Co -систем

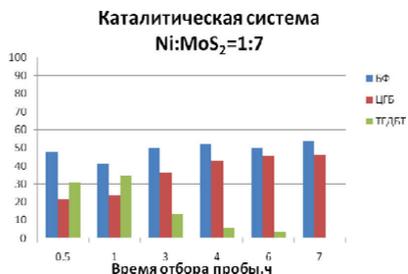


Рис. 4. Состав продуктов гидронолиза ДБТ для Ni -систем

прямого разрыва C-S связи, о чем свидетельствует присутствие в продуктах дифенила (БФ), но и через реакции гидрирования ароматических колец, о чем свидетельствует присутствие в продуктах циклогексилбензола и тетрагидродибензотиофена (рис. 3). Причем, вклад продуктов гидрирования в два раза больше для Ni -содержащих катализаторов.

Таким образом, впервые, в одну стадию, получены массивные сульфидные катализаторы, которые обеспечивают ультранизкое содержание серы в модельной реакции гидронолиза ДБТ.

Очистка нефтерастворов биохимическим методом

Е.Е. Печенов, И.А. Епифанова

Научный руководитель – канд. техн. наук, доцент А.И. Левашова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, www.tpu.ru

Одной из сложных и многоплановых проблем экологии и защиты природной среды при нефтедобыче является ликвидация нефтяного загрязнения почвы, что и определяет актуальность данной темы. Нефть и нефтепродукты нарушают экологическое состояние почвенных покровов и в целом деформируют структуру биоценозов [1].

Целью работы является исследование нефтезагрязненной почвы и изучение влияния нефтезагрязнения на ферментативную активность и биодеструкцию почвы.

Для опыта были взяты две пробы нефти Казынского месторождения Томской области с вязкостью $1,6769 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, и плотностью $0,789 \text{ г/см}^3$ при 20°C . В 2 емкости с массой плодородной почвы $0,475$ и $0,450$

кг вносили пробы нефти в концентрации 5% (25 г/кг), 10% (50 г/кг). В течение 60 суток в емкостях с почвой поддерживалась постоянная влажность 30% и систематически проверялась ферментативная активность аборигенной микрофлоры: каталазная и дегидрогеназная активность ферментов [2, 3], а так же проводился посев проб на питательные среды (мясо-пептонный агар и среда Чапека). По истечению 30 суток загрязнение нефтью в концентрации 10% разделили на 3 емкости. В первую емкость с нефтезагрязнением поместили биопрепарат «Дестройл» в концентрации 0,2 г/кг почвы, во второй емкости с нефтезагрязненной почвой провели посев газонной травы, в концентрации 1,8 г/кг почвы, третья емкость послужила контрольной пробой.

После загрязнения почвы нефтью различных концентраций, наблюдается снижение численности всех исследованных групп микроорганизмов. Это связано с гибелью неустойчивых групп почвенной микрофлоры, что происходит в результате токсического действия нефти. То же самое происходит и с активностью почвенных ферментов. В первые 30 суток идет активный рост исследуемых ферментов, это объясняется тем, что происходит процесс интенсивного биоокисления групп УВ в нефтезагрязненной почве. После 30 суток деструкции идет постепенное снижение ферментов. Процент деструкции УВ загрязняющий нефти в почве, определялся методом экстракции на приборе Сокслета после 30 и 60 суток. Общая концентрация загрязнения почвы нефтью за 30 и 60 суток показана в таблице 1.

Таблица 1. Общая концентрация загрязнения почвы нефтью за 30 и 60 суток

Исследуемые параметры	Исходное загрязнение	30 суток	60 суток
Содержание нефти в почве, г/кг (5%)	50	35 (-30%)	19 (-63%)
Содержание нефти в почве, г/кг (10%)	100	75 (-25%)	56 (-44%)
Содержание нефти в почве, г/кг (10%) (Биопрепарат)	75	31 (-59%)	
Содержание нефти в почве, г/кг (10%) (Фиторемедиация)	75	22 (-71%)	

Оценка процессов биodeградации показала, что утилизация нефти Казынского месторождения Томской области за 30 суток (5% концентрация загрязнения) составила 35 г/кг (30%), Исследование динамики

утилизации за 60 суток показало, что деструкция нефти в пробе, где содержание концентрации составило 100 г/кг (10%) составила 56 г/кг (44%). В процессе фиторемедиации процент биоокисления за 30 суток составил 22 г/кг (71%), а биодеструкция с добавлением биопрепарата «Дестройл» – 31 г/кг (59%). Максимальное снижение на 71% от общей концентрации нефтезагрязнений получено в процессе фиторемедиации. Полученные результаты позволяют заключить, что активизация местной микрофлоры с помощью растений может быть достаточно эффективным и экономичным способом биоочистки нефтезагрязненных территорий.

Список литературы

1. Ивасишин П.Л. Рекультивация нефтезагрязненных земель и водоемов при помощи биоразлагающих сорбентов // Бурение и нефть, 2012.– №6/7.– С.94–97.
2. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам / Ред. О. Микеша.– М.: Мир, 1982.– Ч.2.– 381 с.
3. Ф.Х. Хазиев Ферментативная активность почв.– М.: Наука, 1967.– 180 с.

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

М.О. Писарев, И.М. Долганов

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

Томский политехнический университет

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

В настоящее время в мире существует большая потребность в энергоресурсах, в том числе и экологически чистых видах энергии и топлива. Высоким экологическим требованиям соответствует добываемый практически на всей северной части нашей страны природный газ и газовый конденсат. Повышение качества и количества подготавливаемого газа является актуальной задачей, решить которую помогают математические модели физико-химических процессов, протекающих во время подготовки газа [1, 2]. Кроме того, данная задача неразрывно связана с уровнем знаний и навыков инженерно-технического персонала, эксплуатирующего установки подготовки газа.

Таким образом, использование математических моделей, в основе которых лежит физико-химическая сущность протекающих процессов, для обучения инженерно-технических работников (ИТР) позволит не

только повысить качество получаемого продукта, но и отточить навыки ИТР по предотвращению нештатных и аварийных ситуаций. Одним из самых распространенных способов подготовки газа и газового конденсата на территории Российской Федерации, зарекомендовавшим себя как надежным и относительно простым, является технология низкотемпературной сепарации (рис. 1).

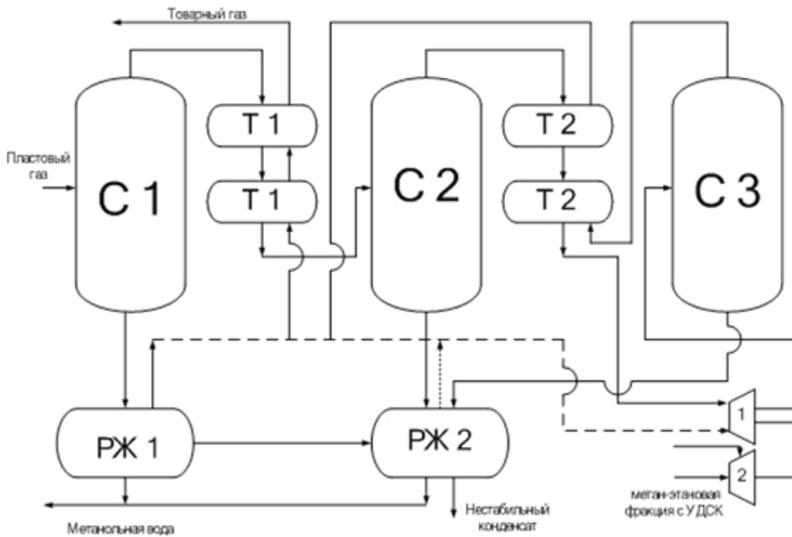


Рис. 1. Технологическая схема промышленной подготовки газового конденсата: C1, C2, C3 – сепараторы; РЖ1, РЖ2 – разделители жидкости; T1, T2 – теплообменники

При моделировании процессов разделения в газовых сепараторах и трехфазных разделителях учитывались следующие допущения:

1. В системе устанавливается фазовое равновесие между жидкой и газовой частью.
2. Рассматривается ламинарный режим течения жидкости, что позволяет рассчитывать скорость всплытия и оседания капель (конденсат в воде и вода в конденсате, а также оседание капель конденсата и воды в газовой фазе) по закону Стокса.
3. Вводятся для более точного расчета коэффициенты уноса (конденсат и газ с водой, вода и газ с конденсатом, конденсат и вода с газом)

Результаты расчета некоторых показателей для трехфазного разде-

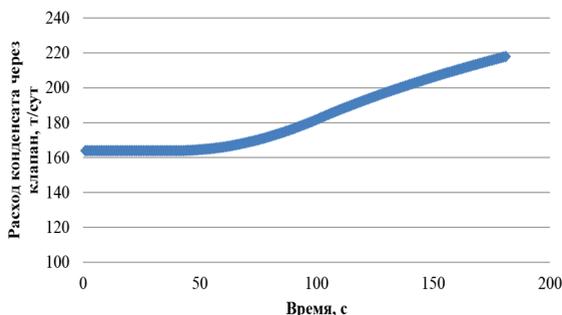


Рис. 2. График зависимости расхода конденсата из разделителя жидкости от времени при увеличении процента открытия клапана по конденсату

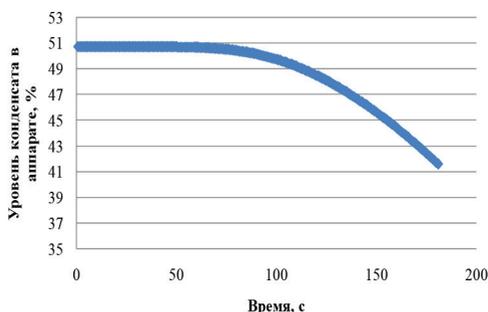


Рис. 3. График зависимости уровня конденсата в разделителе жидкости от времени при увеличении процента открытия клапана по конденсату

лителя жидкости представлены на рис. 2, 3.

Таким образом, получен инструмент для проведения исследований по влиянию управляющих параметров на работу трехфазного сепаратора с возможностью отслеживания технологических показателей в режиме реального времени. Это позволяет изучать переходные процессы, возникающие в результате возмущения, передаваемого системе, в частности, были изменены процент открытия клапана по конденсату за определенный промежуток времени и получены расчетные значения показателей работы трехфазного сепаратора.

Список литературы

1. Кравцов А.В., Ушева Н.В, Мойзес О.Е., Рейзлин В.И., Кузьменко Е.А. Информационно-моделирующая система технологии первичной подготовки

нефти // Химическая промышленность, 1999.– №7.– С.50–54.

2. Hamid K. Aspen HYSYS: An Introduction to Chemical Engineering Simulation: For Chemical Engineering Undergraduate Students.– LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.– P.176.

Расчет процесса отстаивания на Сладковско-Морозовском месторождении

М.С. Полонская

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpi@tpi.ru

На первоначальных этапах разработки нефтяных месторождений, чаще всего, добыча нефти происходит фонтанирующим способом в отсутствие воды. Тем не менее на любом месторождении наступает период, когда из пласта вместе с нефтью поступает вода сначала в малых, а затем все в больших количествах. Примерно две трети всей нефти добывается в обводненном состоянии. При извлечении нефтей с пластовой водой образуются эмульсии, которые рассматривают как смесь двух нерастворимых друг в друге жидкостей, одна из которых распределяется в объеме другой в виде капель различных размеров. Присутствие в нефти воды приводит к повышению стоимости транспортировки в связи с возрастающими объемами транспортируемой жидкости и увеличения её вязкости. Присутствие агрессивных водных растворов минеральных солей приводит к быстрому износу как нефтеперекачивающего, так и нефтеперерабатывающего оборудования [1].

В связи с этим особый интерес вызывает возможность использования методов физико-химического воздействия на водонефтяные эмульсии, а также расчет и оптимизация с использованием методов математического моделирования этих процессов.

Нефть, со скважин Сладковско-Морозовского месторождения поступает на Славянскую сепарационную установку, где проходит четыре степени сепарации. Далее отсепарированная нефть поступает на установку подготовки и перекачки нефти, газа и воды, где непосредственно происходит отстаивание водонефтяной эмульсии в отстойниках ОГ-200 №1 и ОГ-200 №2.

В программе «Ostoinik» был произведен расчет процесса отстаивания и получены зависимости времени и скорости осаждения капель воды в водонефтяной эмульсии, а так же зависимость обводненности нефти на выходе из отстойника от исходной обводненности водонефтя-

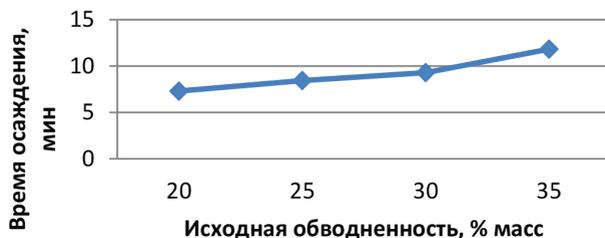


Рис. 1. Зависимость времени осаждения капель воды от исходной обводненности водонефтяной эмульсии

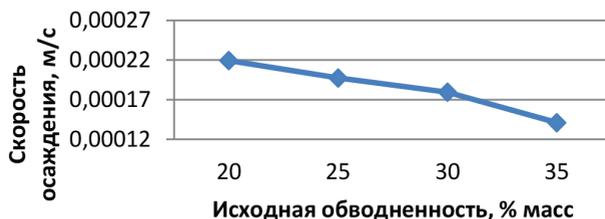


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения капель воды от исходной обводненности водонефтяной эмульсии

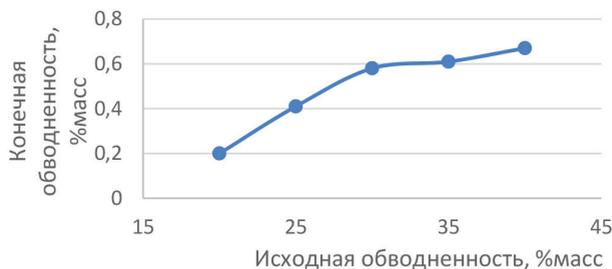


Рис. 3. Зависимость обводненности нефти на выходе из отстойника от исходной обводненности водонефтяной эмульсии

ной эмульсии. Данные зависимости приведены на рисунках 1, 2 и 3 соответственно.

Таким образом, показано, что с увеличением содержания воды до 40% в исходной нефти содержание её в нефти на выходе из отстойника увеличивается. Из этого следует, что для поддержания качества подготовляемого продукта, необходимо усовершенствовать технологическую схему и подобрать эффективные рабочие параметры.

Список литературы

1. Лурье М.В. Подготовка нефти и газа к транспорту.– М.: Наука, 1998.– 141 с.

Моделирование промышленного процесса алкилирования бензола пропиленом

А.А. Салищева¹, А.А. Чудинова^{1,2}, А.Е. Нурмаканова¹
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина¹

¹Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, SalischevaAA@yandex.ru

²ОАО «Омский каучук»
 641040, Россия, г. Омск, пр. Губкина 8

В процессе алкилирования бензола олефинами можно отметить наличие большого числа сопутствующих побочных реакций, приводящих к снижению селективности процесса и ухудшению качества продукции, и поэтому, в настоящее время перед нефтеперерабатывающими заводами остро стоит проблема повышения эффективности производства алкилата [1]. Эту задачу можно решить с применением метода математического моделирования.

Целью данной работы является построение математической модели процесса алкилирования и решение обратной кинетической задачи.

На основе анализа состава сырьевого и продуктового потоков, полученного с ОАО «Омский каучук», был составлен полный список реакций, протекающих в реакторе алкилирования. Термодинамическая возможность их протекания подтверждена расчетами изменения энергии Гиббса (ΔG) в ходе реакции. Расчет проводился с использованием программы Gaussian 09W методом DFT с учетом технологического режима промышленного процесса, а именно при температуре 395 К и давлении 0,16 МПа. Все реакции оказались термодинамически обратимыми.

По итогам выполненного термодинамического анализа была предложена формализованная схема превращений углеводородов. Разработанная схема превращений углеводородов легла в основу кинетической модели процесса алкилирования бензола пропиленом. При этом скорости химических реакций записаны в модели согласно закону действующих масс:

$$\frac{dC_{\text{ИИБ}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{бензол}} C_{\text{пропилен}} - k_{-1} C_{\text{ИИБ}} - k_2 C_{\text{ИИБ}} C_{\text{пропилен}} + k_{-2} C_{\text{ИАБ}} + 2k_3 C_{\text{бензол}} C_{\text{ИАБ}} - 2k_{-3} C_{\text{бензол}} C_{\text{ИИБ}}^2 + k_4 C_{\text{бензол}} C_{\text{ИАБ}} + k_{-4} C_{\text{ИИБ}} C_{\text{ИАБ}};$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ПАБ}}}{d\tau} = & k_2 C_{\text{ИПБ}} C_{\text{пропилен}} - k_2 C_{\text{ПАБ}} - k_3 C_{\text{бензол}} C_{\text{ПАБ}} + k_3 C_{\text{ИПБ}}^2 + k_4 C_{\text{бензол}} C_{\text{ПАБ}} - \\ & - k_4 C_{\text{ИПБ}} C_{\text{ПАБ}} + k_{11} C_{\text{этилбензол}} C_{\text{этилен}} - k_{11} C_{\text{ПАБ}} + k_{12} C_{\text{бензол}} C_{\text{ПАБ}} - \\ & - k_{12} C_{\text{этилбензол}} C_{\text{ПАБ}} - k_{13} C_{\text{бензол}} C_{\text{ПАБ}} + k_{13} C_{\text{этилбензол}}^2; \\ \frac{dC_{\text{н-пропилбензол}}}{d\tau} = & k_5 C_{\text{бензол}} C_{\text{пропилен}} - k_5 C_{\text{н-пропилбензол}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{толуол}}}{d\tau} = & -k_6 C_{\text{толуол}} C_{\text{пропилен}} + k_6 C_{\text{цимол}} + k_{13} C_{\text{бензол}}^2 C_{\text{пропилен}} - \\ & - k_{13} C_{\text{толуол}} C_{\text{ксилол}} + 2k_{14} C_{\text{этилен}} C_{\text{бензол}}^2 + 2k_{14} C_{\text{толуол}}^2; \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{\text{ксилол}}}{d\tau} = k_{13} C_{\text{бензол}}^2 C_{\text{пропилен}} - k_{13} C_{\text{толуол}} C_{\text{ксилол}};$$

$$\frac{dC_{\text{цимол}}}{d\tau} = k_6 C_{\text{толуол}} C_{\text{пропилен}} - k_6 C_{\text{цимол}};$$

$$\frac{dC_{\text{ББ}}}{d\tau} = k_9 C_{\text{бензол}} C_{\text{бутилен}} + k_9 C_{\text{ББ}};$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{этилбензол}}}{d\tau} = & k_{10} C_{\text{бензол}} C_{\text{этилен}} - k_{10} C_{\text{этилбензол}} - k_{11} C_{\text{этилбензол}} C_{\text{этилен}} + k_{11} C_{\text{ПАБ}} + \\ & + k_{12} C_{\text{ПАБ}} C_{\text{бензол}} - k_{12} C_{\text{ПАБ}} C_{\text{этилбензол}} + 2k_{13} C_{\text{ПАБ}} C_{\text{бензол}} - 2k_{13} C_{\text{этилбензол}}^2; \end{aligned}$$

Начальные условия: $\tau = 0, C_i = C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород.

Здесь C_i – концентрация соответствующего i -го углеводорода; τ – время контакта; k_i – константы скоростей; ИПБ – изопропилбензол; ПАБ – полиалкилбензолы (диизопропилбензол, триизопропилбензол, диэтилбензол, триэтилбензол); ББ – бутилбензолы (втор-, трет- и н-бутилбензол).

Значения основных кинетических параметров (энергий активаций, предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса), входящих в кинетическую модель и использованных в качестве начальных приближений, были рассчитаны с помощью квантово-химических методов расчета, таких как DFT.

Для решения обратной кинетической задачи были использованы следующие данные: состав сырья и продуктовой смеси, параметры тех-

Таблица 1. Значения констант скоростей для процесса алкилирования (T = 395 K, P = 0,16 МПа)

№	Реакции	Константы скорости, к
1	бензол + пропилен = ИПБ	$3,94 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
2	ИПБ + пропилен = ПАБ	$1,09 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
3	ПАБ + бензол = 2ИПБ	$3,05 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
4	ПАБ + бензол = ИПБ + ПАБ	$1,11 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
5	бензол + пропилен = н-пропилбензол	$2,09 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
6	толуол + пропилен = цимол	$1,86 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
7	2пропилен = гексен	$9,54 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
8	2этилен = бутилен	$8,10 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
9	бензол + бутилен = ББ	$7,69 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
10	бензол + этилен = этилбензол	$3,39 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
11	этилбензол + этилен = ПАБ	$7,48 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
12	бензол + ПАБ = ПАБ + этилбензол	$9,65 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$
13	2бензол + пропилен = толуол + ксилол	$1,65 \cdot 10^{-10} (\text{м}^3)^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$
14	2бензол + этилен = 2толуол	$6,72 \cdot 10^{-9} (\text{м}^3)^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$
15	бензол + ПАБ = 2этилбензол	$1,60 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$

Таблица 2. Проверка модели на адекватность

Компонент	Концентрация, % масс.					
	15.05.2013			20.05.2013		
	Эксперимент	Расчет	Отклонение, %	Эксперимент	Расчет	Отклонение, %
ИПБ	30,12	30,18	0,19	30,79	30,91	0,38
ПАБ	15,69	14,57	7,1	11,92	11,575	2,89
н-пропилбензол	0,09	0,09	0	0,09	0,09	0
толуол	1,18	1,175	0,37	0,96	0,955	0,52
цимол	0,44	0,44	0	0,39	0,4	5,97
ББ	0,73	0,728	0,16	0,93	0,925	0,53
этилбензол	1,1	1,118	1,65	0,57	0,61	7,01
ксилол	0,01	0,0099	0,307	0,01	0,01	0

нологического режима работы реактора алкилирования. Для анализа использовались экспериментальные данные, полученные в режиме нормальной эксплуатации установки алкилирования с 15 по 20 мая 2013 г. При подборе кинетических параметров минимизировали расхождение между расчётными и экспериментальными данными с использованием

программы, написанной в среде программирования Pascal ABC. Проведя вычислительный эксперимент, нашли константы скорости для каждой реакции (табл. 1) и проверили модель на адекватность (табл. 2).

На основании полученных результатов кинетическую модель процесса алкилирования бензола пропиленом следует считать адекватной реальному процессу. Следующим этапом моделирования будет являться учет гидродинамической составляющей в предложенной выше модели.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ МК-3003.2013-3.

Список литературы

1. Долганова И.О., Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Мартемьянова Е.В., Ткачев В.В. Повышение эффективности технологии получения этилбензола с использованием метода математического моделирования // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8.– С.595–600.

Компьютерная моделирующая система как инструмент повышения ресурсоэффективности производства бензинов

Б.В. Сахневич, М.В. Киргина
Научный руководитель – ассистент, М.В. Киргина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mkingina@gmail.com*

Процесс промышленного производства товарных бензинов – компаундирование, является одной из наиболее сложных с точки зрения оптимизации химических технологий. Это обусловлено многостадийностью данного процесса, большим числом вовлекаемых компонентов и неаддитивностью физико-химических свойств бензинов. Удобным инструментом для решения подобных многофакторных задач оптимизации являются компьютерные моделирующие системы на физико-химической основе.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была разработана компьютерная моделирующая система для сопровождения процесса производства товарных бензинов «Compaunding». В основе моделирующей системы лежит методика расчета октановых чисел товарных бензинов с учетом интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси и механизма взаимодействия антидетонационных

присадок с углеводородами [1].

Также система позволяет рассчитывать давление насыщенных паров (ДНП) по формуле Антуана, вязкость по формуле Ван-Вальцена, Кардозо, Лангенкампа и плотность бензинов [2]. Структура функционирования компьютерной моделирующей системы представлена на рис. 1.

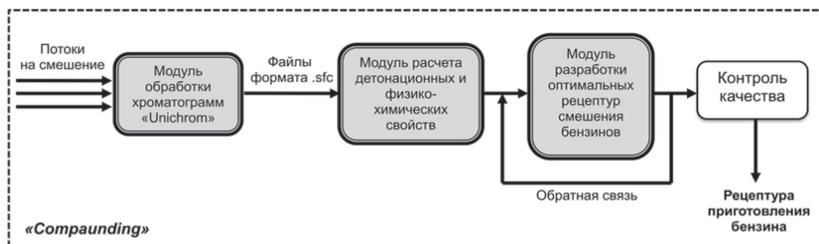


Рис. 1. Логическая схема функционирования интеллектуальной компьютерной системы «Compaunding»

Исходными данными для расчета в программе являются данные хроматографического анализа. Для приведения результатов хроматографического анализа к единому виду в системе присутствует модуль автоматизированной обработки хроматограмм «UniStom». При обработке в данном модуле любая хроматограмма сводится к набору из 110 ключевых компонентов, формирующих конечное октановое число получаемого бензина. Агрегирование веществ, входящих в состав бензинов,

Таблица 1. Рецептуры смешения бензинов

ПОТОКИ	Регуляр-95, ЕВРО-5		
	I	II	III
Риформат	24	24	24
Изомеризат №1	10	–	–
Изомеризат №2	–	9	–
Изомеризат №3	–	–	11
Бензин кат. крекинга	37	37	37
Алкилат	12	12	12
Изопентан	10	10	10
МТБЭ	7	8	6
ОЧИ	95,3	95,5	95,0
бензол, % мас.	0,98	0,98	0,98
ароматика, % мас.	28,43	28,43	28,43
ДНП, кПа	55,0	53,9	62,7

в ключевые компоненты, осуществляется на основе четырех наиболее значимых критериев: групповой принадлежности углеводородов, близости структуры молекул, октановых чисел и концентраций.

Положенная в основу моделирующей системы методика для расчета октановых чисел, а также наличие модуля автоматической обработки хроматограмм позволяет программному продукту реагировать на изменение состава вовлекаемых в компаундирование потоков (табл. 1).

Как можно видеть из табл. 1, для изомеризатов различного состава рецептуры приготовления бензина различны. Чем выше октановое число изомеризата, тем меньше необходимо вовлекать МТБЭ в производство бензина. Таким образом, разработанный программный продукт позволяет выбирать оптимальную рецептуру приготовления бензина с учетом состава и перечня имеющихся потоков.

Список литературы

1. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Фан Фу Компьютерная программа для оптимизации процесса компаундирования высокооктановых бензинов // Химия и технология топлив и масел, 2014.– №.1.– С.12–18.
2. Рид Р.С., Праусниц Д.М., Шервуд Т.К. Свойства газов и жидкостей.– Ленинград: Химия, 1982.– 592 с.

Использование информационных систем в производстве современного дизельного топлива

Т.В. Смирнова

Научный руководитель – к.т.н. Е.В. Францина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanya27_07@inbox.ru*

В последние годы во многих странах мира замечается увеличение потребления дизельного топлива. Одними из существенных показателей качества дизельных топлив являются фракционный состав и низкотемпературные свойства.

Проблемы, связанные с низкотемпературными свойствами, могут быть решены с помощью процесса депарафинизации, целью которого является удаление н-алканов. Но используемые технологические процессы далеки от совершенства, а динамичное развитие российской нефтяной промышленности привело к необходимости улучшать эффективность процессов. В связи с этим, развитие нефтеперерабатывающей

отрасли тесно связано с автоматизацией управления технологическими процессами.

Повышения эффективности технологических процессов можно достичь путем внедрения на предприятия компьютерных моделирующих систем. Примером является разработка кафедры ХТТ и ХК ТПУ «DEPAR» – программа по расчету процесса депарафинизации с целью повышения ресурсоэффективности производства низкосастьяющих дизельных топлив. Возникает возможность с высокой точностью описывать поведение исследуемой системы при изменении технологического режима или состава сырья, а также рассчитать общий состав продуктов установки [1]. Например, при повышении температуры и давления, в выходе изомеризата увеличится содержание моноароматических углеводородов, изо-парафинов, нафтенов.

Реализацию автоматизации управления производством можно осуществить с использованием лабораторных информационно-управляющих систем (ЛИУС), уже установленных на этих производствах.

В качестве лабораторной информационной системы взята ЛИУС «Химик-аналитик», разработанная в ТПУ, успешно работающая в более чем 300 лабораториях России [2]. Работа ЛИУС заключается в возможности управлять персоналом и ресурсами лаборатории, планировать работы в аналитической лаборатории, вести электронные лабораторные журналы с метрологической обработкой результатов анализа, представлять результаты измерения в виде выходных документов лаборатории.

Возможностями ЛИУС «Химик-аналитик» является наличие электронных технологических и лабораторных журналов. Технологические журналы – формы ввода сведений, относящихся к производству, они настраиваются индивидуально под конкретное производство, их ведут сотрудники цехов, а не лабораторий. Лабораторные журналы являются электронным аналогом рабочих журналов лаборатории. Они рассчитаны на хранение необходимой информации о пробе, результатах анализа, выполнения расчетов, связанных с анализом, например, проверка приемлемости результатов, расчет погрешности.

Для адаптации ЛИУС был взят бумажный «режимный лист» установки депарафинизации дизельного топлива ЛГ-24/7 нефтеперерабатывающего производства. Проведена настройка электронного технологического журнала ЛИУС, адекватная «режимному листу», которая может обеспечивать исходными данными программу «DEPAR». Также была проведена настройка электронного лабораторного журнала с данными о составе продуктов, рассчитанных с помощью программы «DEPAR», с последующей их обработкой. С помощью журналов проведен контроль

процесса и оценка качества конечного продукта.

Таким образом, впервые выполнена адаптация ЛИУС «Химик-аналитик» для целей технологического контроля работы производственной установки и оценки качества полученных продуктов. ЛИУС «Химик-аналитик» приобретена такими нефтеперерабатывающими предприятиями как ООО «Кинеф», ОАО «Антипинский НПЗ», ОАО «Славнефть-ЯНПЗ», поэтому становится реальностью использование программы «DEPAR» на этих предприятиях. Это позволяет расширить функциональность ЛИУС, установленных на НПЗ и увеличить ресурсоэффективность производства и качество дизельного топлива.

Список литературы

1. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса депарафинизации дизельных топлив и ее компьютерная реализация // Молодежь и современные информационные технологии: Сборник трудов X Междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 13–16 ноября 2012. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – С.69–71.
2. Всероссийская школа-семинар. «Лабораторные информационные системы: их роль в обеспечении требований стандартов и контроля качества измерений»: сборник трудов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 167 с.

Анализ работы катализаторов установок риформинга Л-35-11/1000 и ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования

Ю.А. Смольянова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.В. Чеканцев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Murphy_1@mail.ru*

Математическое моделирование каталитических процессов, как научное направление, создавалось в середине 60–70 годов прошлого века и продолжает развиваться. Определяющую роль играет моделирование в развитии каталитических процессов. Полнота реализации потенциала катализатора определяет ресурсоэффективность всего производства в целом. Исследование закономерностей превращения углеводородов при реализации таких процессов с использованием стратегии системного анализа и метода математического моделирования представляет собой поэтапное выполнение термодинамических, кинетических и гидродинамических расчетов [1].

В ходе данной работы был проведён сравнительный анализ эффективности работы катализатора установок риформинга Л-35-11/1000 Куйбышевского НПЗ и ЛЧ-35-11/1000 Киришского НПЗ.

Анализ работы катализатора был проведен с использованием Системы контроля работы катализаторов «Активность». Основной задачей проведения мониторинга любого каталитического процесса является расчет текущей активности катализатора. Этот показатель определяет действующий технологический режим и продолжительность работы установки в текущем сырьевом цикле. Исходя из этого, в первую очередь, необходимо произвести расчет таких показателей как уровень текущей активности катализатора, коксообразование, рассмотреть динамику повышения температуры ввода сырья в реактор P-2 [2, 3, 4].

Адекватность математической модели реальному процессу проверялась по значениям октанового числа расчетного и фактического, расхождение не превышает 0,5 п.

Данная графическая зависимость (рис. 1) отражает динамику образования коксовых отложений на катализаторе. Исходя из данного графика видно, что на протяжении всего исследуемого периода скорость коксонакопления оставалась относительно не высокой – не больше 2% вес., что говорит о том, что процесс протекает в оптимальных условиях.

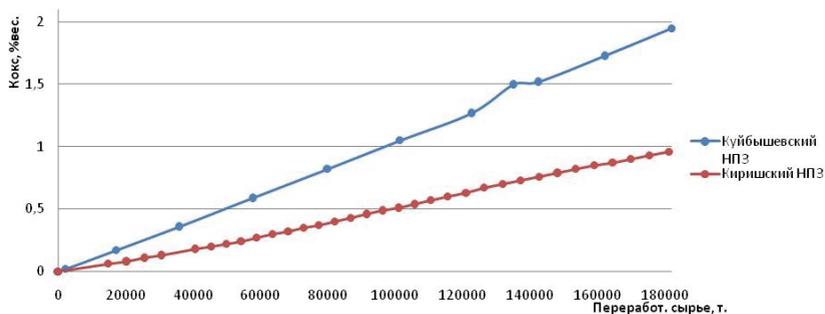


Рис. 1. Динамика накопления кокса на катализаторе

В результате данного исследования было показано, что на установке риформинга Куйбышевского НПЗ накопление кокса происходит быстрее, чем на установке Киришского НПЗ. Это связано с загрузкой установки по сырью. На установке риформинга Киришского НПЗ загрузка составляет в среднем 141 м³/ч, а Куйбышевского НПЗ – 157 м³/ч, и, как следствие, для получения риформата с заданным октановым числом

приходится поддерживать более высокие температуры, что существенно увеличивает скорость коксообразования.

Список литературы

1. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Оценка технологических параметров Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005.– №12.– С.52–55.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов, Нефтепереработка и нефтехимия, 2008.– №9.– С.10–16.
3. Мелехин В.В., Чеканцев Н.В., Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Машкина Е.Н. Мониторинг промышленной установки Л-35-11-450К Комсомольского НПЗ с использованием системы контроля работы катализатора, Нефтепереработка и нефтехимия, 2010.– №12.– С.16–19.
4. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти.– М: ЦНИИТЭнефтехим., 2001.– 625 с.

Учет влияния концентрации деэмульгаторов при разрушении водонефтяной эмульсии

Т.В. Филиппова

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tas9@sibmail.com

Одной из важнейших проблем для большинства разрабатываемых месторождений является предотвращение образования стойких эмульсий. Химический метод борьбы с образованием эмульсий наиболее доступен и прост, но нуждается в дополнительных мерах по повышению его эффективности. В связи с этим подбор наиболее эффективных деэмульгаторов с целью совершенствования процессов обезвоживания и обессоливания нефтей, является актуальной задачей, решение которой позволит извлечь дополнительное количество нефтяной продукции [1].

При подготовке нефти месторождений Западной Сибири используются деэмульгаторы как импортного, так и отечественного производства. Эффективность применяемых деэмульгаторов, выражаемая в удельном расходе реагента, различна и определяется как свойствами и стабильностью водонефтяных эмульсий, так и условиями подготовки нефти (расход потока, температура, и др.).

Цель работы – изучение зависимости поверхностного натяжения от концентрации реагента, учет влияния концентрации деэмульгаторов на процесс разрушения нефтяных эмульсий при промышленной подготовке нефти.

В данной работе выполнен анализ различных типов деэмульгаторов, применяемых при промышленной подготовке нефти, рассмотрены критерии, по которым производится подбор наиболее эффективного химического реагента с учетом физико-химических свойств водонефтяной эмульсии и различных технологических параметров.

В работах [2, 3] приведены экспериментальные данные влияния концентрации различных химических реагентов на поверхностное натяжение (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость межфазного натяжения от расхода деэмульгатора (1 – Лапрол 6003; 2 – раствор РМД-5, дин/см)

Расход деэмульгатора, мг/мл	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
1	23	8,75	7,8	7,20	6,89	6,675	6,25
2	5	3,53	2,25	0,5	0,27	0,25	0,25

В результате аппроксимации экспериментальных данных получены следующие функциональные зависимости:

$$y^1 = 111,89x^2 - 71,444x + 15,764, R^2 = 0,6036;$$

$$y^2 = 40,884x^2 - 29,36x + 4,8237, R^2 = 0,9771.$$

На основе полученных уравнений был разработан программный блок модуля процесса каплеобразования для расчета величины поверхностного натяжения и диаметра капли, как функции концентрации деэмульгатора.

Список литературы

1. Тронов В.П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов. – Казань: Фэн, 2002. – 512 с.
2. Айткул Ш.Б., Сингизова В.Х., Крестелева И.В., Телин А.Г. // Нефтепромысловое дело, 2012. – №3. – С.53–60.
3. Афанасьев Е.С., Римаренко Б.И., Ясьян Ю.П., Горлов С.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. – №2. – С.31–36.

Получение кускового топлива из твердого остатка термолiza органических отходов животноводства

О.Н. Цой

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Маслов

Томский Политехнический Университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tsoecka1991@mail.ru

В настоящее время во всем мире для развития экономики одним из самых актуальных является вопрос ресурсоэффективности, в этой связи проблема утилизации органических отходов является наиболее актуальной задачей, стоящих перед работниками сельскохозяйственных предприятий.

«Сибирская аграрная группа», являющаяся крупнейшим агропромышленным холдингом Сибирского региона, тоже сталкивается с проблемой утилизации отходов животноводческих предприятий. Для решения вопроса по утилизации ООЖ было создано научно-производственное предприятие (НПП) «Джеос», которое занимается разработкой инновационной технологии высокотемпературной переработки органических отходов в полезные топливные продукты, а также конструирование и производство промышленных установок для внедрения этой технологии на предприятиях животноводческого комплекса.

Главными преимуществами использования предлагаемого метода высокотемпературного разложения являются компактность перерабатывающего производства, высокие эффективность и качество переработки отходов, а также экологическая безопасность получаемых продуктов.

Целью работы являлась разработка способа окусковывания твердых остатков термолiza отходов животноводства (костей). Наиболее распространенным методом окусковывания являются формование. При формовании необходимо использовать связующие вещества, одним из применяемых связующих веществ является торф. На прочностные свойства формовочного материала влияют следующие факторы: влажность исходного торфа, степень переработки смеси, величина добавки ТОТОЖ, крупность помола, вид торфа как связующее смеси.

Для получения формовок применяются ранее разработанные методики, одной из которых является брикетирование. В отобранных образцах торфа была определена рабочая влажность 60, 65, 70, 75, 80%. Из исходных материалов торфа и ТОТОЖ получали кусковой материал методом формования. Полученные формовки высушивались до воздушно-сухого состояния и исследовались на прочность методом раздавливания.

В ходе проводимой работы исследовались зависимости прочности

формовки от степени переработки исходной смеси; прочности формовки от величины добавки ТОТОЖ; прочности формовки от степени разложения торфа; прочности формовки от крупности помола ТОТОЖ; параметров формовки (вес, высота, диаметр) от времени сушки. По результатам исследования мы определили оптимальные условия для исходной смеси и процесса формования:

- Влажность исходного торфа 75 %,
- Измельчение ТОТОЖ под сито 0,25 мм,
- Соотношение (торф : ТОТОЖ) 3 : 1,
- Двух-трехкратная степень переработки смеси,
- При комнатной температуре (20 °С) время высушивания формовок составляет 96 часов

Влагопоглощение формовок достаточно высокое, поэтому хранить формовки топливо следует в закрытых помещениях.

Результаты исследования продукта, получаемого из отходов животноводческого производства, в целом соответствуют характеристикам известных топлив: твердые топливные элементы составляют 10 % от исходной массы отходов, плотность 400–800 кг/м³, размер частиц от 5 мкм.

Опыт апробации автоматизированной системы календарного планирования и оптимизации смешения нефтепродуктов на НПЗ

А.Д. Чалая

Научный руководитель – к.т.н., начальник управления информационных систем
М.Ю. Савельев, к.т.н., доцент, В.Н. Носенко

*Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55а, 29-anach@mail.ru*

В настоящее время на современных НПЗ (нефтеперерабатывающих заводах) решения принимаемые специалистами по планированию трудоемки и занимают достаточно длительное время. Для решения этой проблемы было предложено на базе программного обеспечения «Aspen Petroleum Scheduler» (APS) и «Multi-Blend Optimizer» (MBO) создать инструмент разработки календарного плана на заданный горизонт планирования, предоставляющий возможность оценки и проверки выполнимости разных вариантов производства.

Для того чтобы показать корректность работы программы APS в части расчета рецептуры приготовления бензинов, на одном из отече-

резервуар №	511	тонн в 1м		тонн	%мас	ИЮС пункты	ИЮС пункты	Д.Н.П.	Объем до 70°С %об	Объем до 100°С %об	Объем до 150°С %об	Объем до 180°С %об	Сера %мас	Бензол %об	Ароматика %об	Плотность г/см ³
		замер, м	общий													
Остаток в резервуаре	2.10	22.39	1392	22.47	83.10	92.60	86.00	28.00	49.00	80.00	80.00	94.00	0.0011	0.97	29.70	0.742
35/1-300	0.78	8.32	10.71	8.83	84.00	93.40	46.00	10.00	27.00	80.00	80.00	85.00	0.0003	2.51	52.99	0.785
Фр70-210(Г-43)т-70-ж(КД-200)	2.20	23.45	1539	24.84	80.40	91.40	17.00	0.00	30.00	70.00	70.00	87.00	0.0010	0.75	33.71	0.783
гидроенилат	0.00	0.00	0	0.00	77.30	78.00	87.00	100.00	100.00	100.00	75.00	94.00	0.0001	0.00	0.00	0.627
Фр.ФС+рфформат 35/111-1000	3.85	41.15	53.02	40.19	84.50	92.70	77.00	46.00	67.00	90.00	90.00	93.00	0.0005	0.84	21.62	0.722
куб диг	0.00	0.00	0	0.00	79.30	78.60	3.00	100.00	100.00	100.00	75.00	94.00	0.0001	0.00	0.00	0.667
ГФУ-2	0.02	0.21	0.27	0.17	88.90	92.40	420.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.0400	0.00	0.00	0.580
БФФ (Г-43-107)	0.42	4.48	216	3.49	92.20	100.50	580.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.0055	0.00	0.00	0.576
МТБЭ	0.00	0.00	0	0.00	100.90	117.20	54.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	0.0000	0.00	0.00	0.573
572	0.00	0.00	0	0.00	92.00	95.00	54.00	29.00	50.00	80.00	80.00	86.00	0.0003	0.03	8.08	0.747
519р	0.00	0.00	0	0.00	83.20	94.00	82.00	24.00	44.00	79.00	79.00	95.00	0.0055	1.14	34.17	0.755
алкилат	0.00	0.00	0	0.00	93.00	96.00	40.00	24.00	44.00	79.00	79.00	95.00	0.0006	0.03	0.08	0.700
ИТОГО	9.38	100.00	100.00	100.00	6194	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.000
<i>пробования</i>					н/м 85.0	н/м 95.0	45.0-80.0	20.0-46.0	40.0-71.0	н/м 75.0	-	-	н/м 50ppm	н/м 1.0	н/м 42.0	720-775
Результат смешения					83.40	92.69	85.62	30.72	51.39	82.71	82.71	92.31	0.0010	0.95	28.42	0.742
ФАКТ																

21.11.2013

Рис. 1. Первичные данные для расчета рецептуры смешения партии бензина АИ-92

Сравнительный анализ смесений бензинов, рассчитанных диспетчером в Excel и специалистом по календарному планированию в APS и MBO (на примере АИ-92)

Наименование компонентов	511	Тонн в 1 м		Тонн в 1 м		7*0	1		2		3		21.11.2013												
		Замер, м	%об смеси	%об смеси	%мас		Тонн	%мас	Тонн	%мас	Тонн	%мас	Тонн	Оптимизация в APS	Диспетчера	Программы APS	Рецептура после оптимизации в APS	МОЧ	ИОЧ	Д.Н.П.	Объем до 70°С	Объем до 100°С	Объем до 150°С	Объем до 180°С	Сера
Остаток в резервуаре	2,10	22,99	8,83	11,39	22,47	1392	1392,56	83,1	92,6	86	28	49	80	94	0,0011	0,97	29,7	0,742							
Биформат 35/11-300	0,78	8,52	10,72	8,83	11,39	547	546,95	84	93,4	46	10	27	80	95	0,0003	2,51	52,99	0,785							
Феро-210Г(-43)-70-кМТД-2	2,20	23,46	30,22	24,85	32,05	1539	1539,04	80,4	91,4	17	0	30	70	87	0,0010	0,75	33,71	0,783							
Фер-еЭ-реформат 35/11-100	3,86	41,15	53,03	40,20	51,85	2490	2489,84	84,5	92,7	77	46	67	90	93	0,0005	0,84	21,62	0,722							
Геи-2	0,02	0,20	0,26	0,16	4,50	10	10,08	0,00	88,9	92,4	420	100	100	100	0,0400	0	0	0,580							
Бве Г(-43-107)	0,42	4,48	5,77	3,49	0,21	216	216,09	15,85	92,2	100,5	580	100	100	100	0,0055	0	0	0,576							
МТБЗ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	102,2	118,3	53	100	100	100	0,0000	0	0	0,740							
Итого	9,38	100,00	100,00	100,00	100,00	6184	6184,56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
Требования								н/м 85	н/м 95	145-80	20-48	40-71	н/м 73	-	н/Б 50ppm	н/Б 1	н/Б 42	720-775							
Результат смещения от диспетчера, основанный на массовых долях								83,40	92,68	85,58	30,71	51,39	82,71	92,31	0,0010	0,95	28,42	0,742							
Результат смещения от диспетчера, основанный на объемных долях								83,54	92,78	85,58	30,71	52,51	82,71	92,31	0,0010	0,95	27,86	0,739							
Результат смещения в APS, основанный на объемных долях								83,50	92,80	86,40	30,70	52,50	82,70	92,30	0,0010	0,95	27,90	0,739							
Разница значений показателей качества								-0,04	0,02	10,82	-0,01	-0,01	-0,01		0,0006	0,0006	0,04	0,000							
Результат оптимизации APS								83,60	93,50	86,80	25,30	48,00	80,30	92,30	0,0006	0,95	29,50	0,754							

Рис. 2. Сравнительный анализ рецептур приготовления бензина АИ-92 и качества полученной смеси

ственных НПЗ были проведены следующие исследования.

В качестве исходных данных были использованы данные о фактических остатках и показателях качества компонентов, вовлекаемых в приготовление партии бензина АИ-92 по состоянию на 21 ноября 2013 года (см. рисунок 1).

Перед расчетом рецептуры были заданы следующие ограничения:

- требуемое количество партии бензина;
- допустимые диапазоны показателей качества бензина АИ-92 согласно спецификации;
- минимальные остатки компонентных резервуаров.

Для выполнения расчетов по приготовлению партии бензина в программе APS создано событие смешения. В результате (см. рисунок 2) в APS рассчитывает качественные характеристики бензина с учетом качества остатка в резервуаре по введенной ранее рецептуре.

Для проверки адекватности результаты расчета в APS сравнивались с рецептурой, которую диспетчер рассчитал средствами MS Excel и подтвердил по факту смешения согласно паспорту качества на данную партию бензина. Из рисунка 2 видно, что значения показателей качества, рассчитанные в APS, идентичны вычислениям, полученным диспетчером. В данном случае рассчитанное в APS значение показателя качества «Давление насыщенных паров» не соответствует значению, полученному диспетчером из-за различия в методах расчета – в APS для расчета используется нелинейная формула, в то время как диспетчер рассчитывает по средневзвешенному методу.

Полученные результаты использования данной программы позволяют:

1. Сделать вывод о более адекватных результатах расчета рецептуры приготовления партии товарных продуктов.
2. Запланировать следующий этап апробации программного обеспечения APS и МВО для разработки оптимального календарного плана производства товарных продуктов на месяц в зависимости от графика выработки компонентов и графика паспортизации и отгрузки товарной продукции.

Математическое моделирование физико-химических свойств дизельного топлива

Н.В. Чеканцев, Нго Куок Кхань

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30,
domik86nik@mail.ru, nqk_tomsk@sibmail.com*

Математическое моделирование физико-химических показателей дизельного топлива является современным инструментом проектирования новых и оптимизации действующих химико-технологических процессов переработки нефти. Для контроля качества продуктов в режиме реального времени следует применять расчетные методы, предназначены для использования в программах компьютерного моделирования свойств дизельного топлива. Возможность прогнозирования характеристик дизельного топлива позволяет осуществлять оптимальное управление качеством продуктов в условиях постоянно меняющихся составов углеводородного сырья. Полученный набор управляющих параметров может быть использован в экспресс-методах определения эксплуатационных свойств дизельных топлив.

Целью работы является анализ и разработка адекватных методов расчета характеристик дизельного топлива. При этом рассматриваются результаты применения расчетных методов физико-химических свойств дизельного топлива для прогнозирования их эксплуатационных свойств. Выполнен сравнительный анализ уравнений для расчета плотности, вязкости, цетанового числа, температуры вспышки, замерзания, фильтруемости, помутнения по фракционному составу. Для относительной плотности дизельной фракции от её средней температуры кипения использована зависимость [1]:

$$\rho_{277}^{293} = \rho_0 [(T_{cp} - 273)/100]^n \quad (1)$$

где ρ_{277}^{293} – плотность при 20 °С, г/см³ и T_{cp} – средняя температура кипения фракции, °К;

При этом для фракций малосернистых нефтей $\rho_0 = 0,736$ и показатель степени $n = 0,13$, а для фракций сернистых нефтей $\rho_0 = 0,722$ и $n = 0,16$.

Для прямогонных фракций (керосиновая, дизельная, газойлевая) кинематическую вязкость можно вычислить по формулам:

$$\ln \ln(v_{20} + 0,5) = 14,83\rho_4^{20} - 12,035 \quad (2)$$

где v_{20} – кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с.

Таблица 1. Сравнительные значения ЦТ прямоугольной фракции для получения дизельного топлива «Летнее» установки АВТ

Показатель качества	№ фракций	Цетановое число								
		(3)		(4)		(5)		(6)		
		ЦЧ _{расч}	Δ, %							
	1	49,90	37,62	24,62	49,90	1,89	52,12	4,45	52,72	6,31
	2	51,60	37,65	27,03	51,60	0,84	53,23	3,16	54,91	3,07
	3	50,8	37,63	25,93	50,8	0,30	51,86	2,08	58,46	4,51
	4	50	37,49	25,02	50	0,89	52,55	5,09	49,33	5,02
	5	50,1	37,54	25,07	50,1	0,01	52,79	5,37	57,50	5,26

Существует несколько уравнений расчёта цетанового числа(ЦЧ) дизельного топлива. Выполненные исследования показали, что вычисление ЦЧ по зависимости от плотности и вязкости при $t=20^{\circ}\text{C}$ по формуле (3) дают большую погрешность расчётов для дизельного топлива (таблица 1):

$$\text{ЦЧ} = v^{20} - 17,8 \left(\frac{1,5879}{\rho^{20}} \right) \quad (3)$$

Авторами сопоставлены результаты расчёта ЦТ как функции плотности при отдельных характеристиках фракционного состава разными способами [4-6]:

$$\text{ЦЧ} = 60 - 0,5 \left(120 - 2 \left(\frac{t_{cp} - 58}{5\rho^{20}} \right) \right) \quad (4)$$

$$\text{ЦЧ} = 454,74 - 1641,416\rho + 774,74\rho^2 - 0,554t + 97,803(\lg t)^2 \quad (5)$$

$$\text{ЦЧ} = 415,26 - 7,673\gamma + 0,186T_{cp} + 3,503 \log T_{cp} - 193,816 \log T_{cp} \quad (6)$$

где ρ – плотность при 15°C , г/см^3 и t – температура кипения 50%-ной (по объему) фракции, $^{\circ}\text{C}$; T_{cp} – средняя температура кипения фракции, $^{\circ}\text{F}$; γ – относительный удельный вес;

Формула (4) даёт низкую погрешность (средняя погрешность метода находится в интервале 1–5%), в то время как другие формулы в интервале 5–40%. Таким образом, формула (4) представляет собой наиболее эффективный способ расчета цетановых чисел.

Список литературы

1. Е.Н. Судакова. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки.– Москва.: Химия, 1979.– 568 с.
2. PHYSICAL PROPERTIES- URL:<http://www.chemstations.com/content/documents/Archive/physprop54.pdf>.

Оптимизация работы установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием метода математического моделирования

В.А. Чузлов

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.В. Чеканцев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, ул. Ленина 30, SonicSky24@gmail.com*

Повышение спроса на высококачественные моторные топлива с низким содержанием ароматических углеводородов повысило спрос на изомеризаты, что в свою очередь привело к необходимости совершенствования действующих установок изомеризации. Важнейшими задачами, возникающими при этом является обеспечение длительного срока службы платиносодержащего катализатора, а также обеспечение энерго- и ресурсоэффективности процесса изомеризации пентан-гексановой фракции за счёт оптимального распределения сырьевых ресурсов [1]. В ходе данной работы была произведена оптимизация состава сырья промышленной установки изомеризации Л-35-11/300 (ООО «ПО Кириши-нефтеорг-синтез»), поступающего с установок по первичной переработке нефти цеха №1 путём подбора оптимальных режимов работы колонн блока вторичной ректификации бензина установок АТ-6 и АВТ-2.

Моделирование процесса ректификации проводится в программном пакете HYSYS. Связь между двумя системами осуществляется при помощи текстового файла, содержащего данные о составе и свойствах сырья изомеризации (фр. НК-62 °С). Файл данных формируется автоматически средствами HYSYS. Затем этот файл считывается компьютерной системой IZOMER, которая производит расчет реакторного блока изомеризации. В выходном файле IZOMER содержится состав и октановое число продукта [2]. Блок-схема комплексной модели представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема комплексной модели процесса изомеризации

При оптимизации состава фракции НК-62 °С, поступающей с установок АТ-6 и АВТ-2 удалось повысить концентрацию целевых компонентов процесса изомеризации, что положительно сказывается на ок-

тановом числе изомеризата. Прирост октанового числа был рассчитан с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER, представляющей собой программно реализованную математическую модель реакторного блока процесса изомеризации на катализаторе СИ-2. Результаты расчётов представлены на рис. 2.

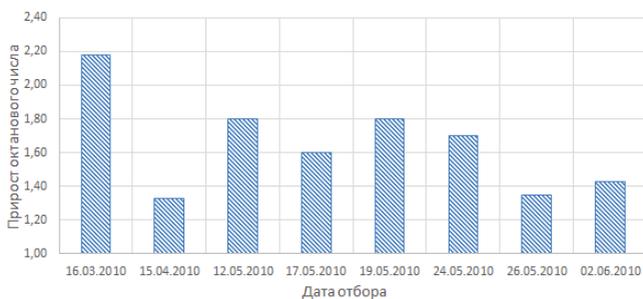


Рис. 2. Прирост октанового числа изомеризата за счёт оптимизации работы колонны К-3

Расчёт октановых чисел изомеризата проводился при постоянных технологических условиях процесса: расход сырья на установку 85 м³/ч, температура входа в первый реактор 134 °С, давление 27 атм. Таким образом, оптимизация работы колонны К-3 (АТ-6) позволит повысить октановое число изомеризата в среднем на 1,6 пункта.

Список литературы

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твёрдых горючих ископаемых.– Санкт-Петербург: Недра, 2009.– 827 с.
2. Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Чузлов В.А., Смольянова Ю.А., Тураносов А.В. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012.– Вып.12.– С.9–13.

Расчет абсорбера в блоке абсорбционной осушки нефтяного газа 0 и 1 степени сепарации с регенерацией диэтиленгликоля для Сладковско-Морозовской группы месторождений

Е.В. Шарабурова

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

Томский политехнический университет

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

Гидраты природных нефтяных газов, которые скапливаются в газопроводах, могут вызвать полную или частичную их закупорку. Этим может быть нарушен режим нормальной работы магистральной.

При больших объемах газа, транспортируемого по магистрали, его осушка является наиболее эффективным и экономичным способом предотвращения образования гидратов в магистральном газопроводе. Существующие способы осушки при промышленной подготовке газа к транспорту подразделяются на две основные группы: абсорбция (осушка жидкими поглотителями) и адсорбция (осушка твердыми поглотителями) [1].

В результате осушки природного газа точка росы паров воды должна быть снижена ниже минимальной температуры при транспортировке газа.

Жидкие сорбенты, которые применяются для осушки природных и нефтяных газов, должны иметь высокую растворимость в воде, низкую стоимость, хорошую антикоррозионность, стабильность по отношению к газовым компонентам и при регенерации – простоту регенерации, малую вязкость и т.д. [2]. Большею частью этих требований отвечает диэтиленгликоль (ДЭГ) и используется на данном предприятии.

Цель данной работы заключалась в расчете абсорбера – главного аппарата, в котором происходит процесс осушки газа Сладковско-Морозовской группы месторождений, и оптимизация основных параметров процесса.

Актуальность темы представляет собой исследование основных технологических режимов процесса осушки газа и оценка качества

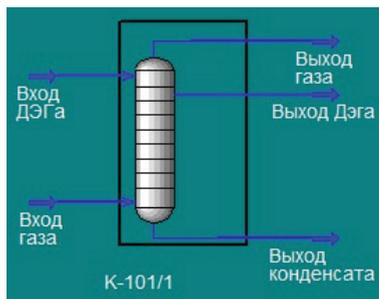


Рис. 1. Абсорбер в расчетной среде программы Aspen HYSYS V7.2™

подготавливаемого сырья на данном предприятии.

В данной работе разработана математическая модель вертикального цилиндрического абсорбера, для разработки которой использовалась среда Aspen HYSYS V7.2™ [3]. Абсорбер в расчетной среде программы показан на рис. 1.

На основе данной модели производился расчет процесса абсорбции и получены зависимости выхода газа, температуры потока выходного газа, а так же массовой доли метана на выходе от изменения давления в колонне. Данные зависимости приведены на рис.2, 3, 4.

Таким образом, глядя на зависимости, показанные на рис. 2, 3, 4,



Рис. 2. Зависимость температуры выходного потока газа от давления в абсорбере



Рис. 3. Зависимость выхода газа от давления в колонне



Рис. 4. Зависимость массовой доли метана на выходе от давления в колонне

можно сделать вывод, что оптимальный технологический режим колонны-абсорбера протекает при 6,4 МПа.

Список литературы

1. Жданова, Нина Владимировна Осушка углеводородных газов / Н.В. Жданова, А.Л. Халиф.– М.: Химия, 1984.– 189 с.– ил.– Библиогр.– С.186–189.
2. Кулиев, Алладин Муса оглыТехнология и моделирование процессов подготовки природного газа / А.М. Кулиев, Г.З. Алекперов, В.Г. Тагиев.– М.: Недра, 1978.– 232 с.– ил.– Библиогр.– С.228–231.
3. <http://www.aspentech.com/hysys/>.

Изучение эффективности присадок-депрессоров для высокопарафинистых нефтей

Н.Н. Ядревская¹, М.С. Чучковская²

Научные руководители – к.х.н., доцент Н.В. Ушева¹, к.х.н. Ю.В. Лоскутова³

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

²*Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36*

³*Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук,
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, reoloil@ipc.tsc.ru*

Известно, что реологические и низкотемпературные свойства парафинистых нефтей можно значительно улучшить введением полимерных депрессорных присадок. Не смотря на разнообразие химического состава, одна часть структуры молекул присадок представлена родственными нефтяными парафиновыми углеводородами, а другая часть содержит полярные группы. Введение присадки блокирует формирование высокопористой жесткой гелеобразной структуры, образованной трехмерной сетью взаимосвязанных кристаллов парафина [1, 2].

Эффективность присадок во многом зависит от состава нефти и соответствия молекулы присадки молекулам компонентов, образующих структуру. Из-за сложности и многообразия составов нефтей ни один депрессор не может быть одинаково эффективным для всех типов нефти. Поэтому в настоящее время подбор присадок производится индивидуально путем исследования вязкостно-температурных свойств нефтей в лабораторных условиях.

Цель работы – исследование вязкостно-температурного поведения нефтей различного состава с добавками присадок-депрессоров для про-

гнозирования их эффективности.

Исследования вязкостно-температурных свойств проводились на 3 высокопарафинистых нефтях Томской области, физико-химические характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Месторождение	ρ^{20}	$T_{заст}, ^\circ\text{C}$	Содержание в нефти, % мас.		
			асфальтены	смолы	парафины
Ондатровое	0,81	-3,9	0,1	4,6	9,4
Урманское	0,86	+8,8	2,1	6,7	10,3
Верх.-Салатское	0,82	9,3	0,2	2,3	11,0

В качестве добавок-депрессоров использовали 4 промышленных присадки (ДП1-ДП4), которые добавлялись в нефти после термостатирования при 50 °С (0,05 % мас.). Минимальные депрессорные свойства показала присадка ДП3 на основе сополимера винилацетата и окиси этилена, которая практически не снижает температуру застывания T_z нефтей (таблица 2). При этом добавка 0,05 % мас. ДП3 снижает вязкость μ_0 при 0 °С для верхне-салатской на 10%, а для урманской нефти – на 30%.

Таблица 2.

присадка	ондатровая нефть		урманская нефть		в.-салатская нефть	
	$\mu_0, \text{мПа} \cdot \text{с}$	$T_z, ^\circ\text{C}$	$\mu_0, \text{мПа} \cdot \text{с}$	$T_z, ^\circ\text{C}$	$\mu_0, \text{мПа} \cdot \text{с}$	$T_z, ^\circ\text{C}$
исх	117	-3,9	711	8,8	338	9,3
ДП1	42	-10,1	543	-14,9	262	-4,9
ДП2	85	-8,8	850	6,0	331	3,5
ДП3	87	-4,2	495	8,3	311	7,6
ДП4	39	-10,7	538	7,1	235	3,0

Наибольший депрессорный эффект показали присадки ДП1 и ДП2, понижающие вязкость исследуемых нефтей на 25–67% и температуру застывания (на 6,8–23,7 °С). При этом самой универсальной присадкой с наиболее стабильными депрессорными свойствами является присадка ДП1 на основе полиалкилакрилатов. Присадка ДП2 наиболее хорошо работает на нефтях с незначительным содержанием смол и асфальтенов.

При добавлении в верхне-салатскую нефть ДП1 наблюдаются значительные изменения в структуре осадка, выделенного по методу «холодного стержня» при температуре нефти 20 °С и металлической

поверхности 10 °С. В осадке нефти, обработанной присадкой, содержатся кристаллы с четко выраженной сферической структурой, при этом размеры сферолитов значительно меньше, чем в осадке нефти без присадки. Появление кристаллов парафина в виде сферолитов обусловлено равномерным ростом волокнистых кристаллов вокруг первичного зародыша. Они состоят из множества кристаллических волокон, которые растут радиально из общего центра.

Список литературы

1. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти.– М.: Недра, 1977.– 260 с.
2. Тергерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам.– М.: Химия, 1990.– 237 с.
3. Lopes-da-Silva J.A., Coutinho J.A.P. // *Energy & Fuels.*, 2007.– Vol.21.– P.3612–3617.

Применение метода математического моделирования при мониторинге промышленной установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ

И.В. Якупова

Научные руководители – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет

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

Каталитический риформинг бензинов – один из важнейших процессов нефтеперерабатывающей промышленности. Катализатор – наиболее важная его составляющая. Использующиеся в риформинге платиновые контакты довольно дорогие и, чтобы продлить срок их службы, необходимо исследовать и рассчитать, насколько эффективно они используется на том или ином нефтеперерабатывающем заводе. Решение этой многофакторной научно-прикладной задачи может быть выполнено только с применением метода математического моделирования.

Цель работы заключается в определении эффективности эксплуатации катализатора на Ачинском НПЗ с помощью метода математического моделирования.

Для реализации поставленной цели была использована компьютерная моделирующая система «Контроль работы катализатора», разработанная на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ. В основу компьютерной моделирующей системы по-

ложена математическая модель процесса каталитического риформинга бензинов, которая учитывает физико-химические закономерности превращения углеводов реакционной смеси и дезактивацию катализатора.

При оценке эффективности катализатора были рассчитаны текущая и оптимальная активности катализатора в течение пятого межрегенерационного цикла его эксплуатации (с 20.06.2012 по 01.05.2013 гг.) с использованием программы «Контроль работы катализатора». Результаты мониторинга приведены на рисунке 1, где показано, что значение текущей активности в течение сырьевого цикла составляет 0,8–0,85 отн. ед. Однако явно наблюдается ее отклонение от оптимальной, которое в сумме составляет 2,5 отн. ед. Отклонение от оптимального режима сказывается на таких показателях работы катализатора, как скорость коксонакопления и выход целевого продукта. Например, суммарное количество кокса на катализаторе на 34,92 % мас. выше суммарного количества, которое наблюдалось бы при работе на оптимальной активности. Этот вывод также подтверждается результатами расчета выхода катализата. Анализируя выход, при работе на текущей активности в конце цикла наблюдаются скачкообразные изменения, и выход находится в пределах от 81 до 84,5 % мас.



Рис. 1. Сравнение текущей и оптимальной активности катализатора

Кроме этого компьютерная моделирующая система «Контроль работы катализатора» также позволяет учитывать реакционную способность индивидуальных компонентов. Это дает возможность адекватно оценивать работу промышленной установки риформинга. Скачкообразные изменения активности (рис. 1) подтверждают изменение состава перерабатываемого сырья в рабочем сырьевом цикле, а именно умень-

шение содержания ароматических углеводородов за 19.12.12 и 09.01.13 (с 60,96 до 68,88).

Таким образом, выполнены расчеты текущей и оптимальной работы катализатора, оценена степень влияния состава сырья, что позволяет сделать следующие выводы:

1. Установка работает в режиме относительно близком к оптимальному, заметное отклонение текущей активности от оптимальной наблюдается в конце цикла (0,4 пункта), что может быть связано с изменением состава сырья.
2. Количество кокса на катализаторе при текущей активности на 34,92 % мас. выше оптимального значения.

Секция 5

Химическая технология редких элементов

Сорбция и десорбция вольфрамат-иона на анионите АВ-17-8

Д.Д. Аманбаев

Научный руководитель – ассистент С.Н. Чегринцев

Томский политехнический университет

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

Актуальность работы

При рыночной стоимости вольфрамового порошка 40000–55000 USD за тонну, его производство представляется целесообразным [1]. Особый интерес представляет переработка отходов металлургических производств.

В отвалах ОАО «Новосибирский Оловянный Комбинат» (НОК) скопилось около 600000 тонн материала с содержанием вольфрама 1,5–3%. Предложен способ извлечения вольфрама из отвалов в раствор методом автоклавного содового выщелачивания [2]. Содержание вольфрама в продуктивных растворах выщелачивания 3–5 г/л. Для дальнейшего извлечения вольфрама предполагается применение методов ионного обмена. Исследованию процессов сорбции и десорбции вольфрамат-иона на анионите АВ-17-8 посвящена данная статья.

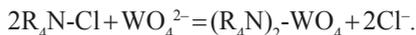
Цель работы

1 – определить оптимальные параметры сорбции вольфрамат-иона;
2 – исследовать возможность десорбции вольфрамат-иона со смолы при помощи хлорида аммония NH_4Cl .

Экспериментальная часть

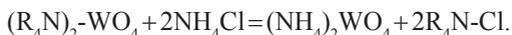
Сравнили аниониты АВ-17-8 и Amberjet 4200. Емкость АВ-17-8 по

вольфрамат-иону оказалась выше, чем Amberjet 4200 – 42,5 кг/м³ против 32 кг/м³ соответственно – поэтому дальнейшие исследования проводились на анионите АВ-17-8:



Определение емкости смолы проводили на модельном растворе Na₂WO₄ концентрацией 3 г/л по вольфраму. Исследовали образцы с соотношением Т:Ж=1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10. Оптимальным соотношением анионит:раствор является 1:8 – степень извлечения вольфрама 97,5%. Сравнение емкостей анионита в разных формах проводили с подвижными ионами SO₄²⁻, NO₃⁻, OH⁻ и Cl⁻. Максимальную емкость по металлу имеет смола в хлоридной форме – 588,26 кг W на 1 м³ смолы. Сорбция вольфрама из продуктивных растворов показала, что емкость смолы по вольфраму уменьшается на порядок – 15,6 кг/м³. Более того, ионы CO₃²⁻ при сорбции вытесняют ион WO₄²⁻ из фазы ионита в раствор. В качестве решения было решено провести ионный обмен в две стадии с сорбцией CO₃²⁻ на первой и WO₄²⁻ – на второй. Емкость ионита по вольфраму после очистки раствора от карбонатов увеличилась до 42 кг на 1 м³ смолы.

Исследовали возможность десорбции вольфрама со смолы с одновременной ее перезарядкой хлоридом аммония:



Провели сорбцию WO₄²⁻ из насыщенного раствора Na₂WO₄, после чего насыщенный анионит поместили в насыщенный раствор NH₄Cl. Десорбция проводилась в статических условиях с постоянным перемешиванием в течение 15 минут.

Из насыщенного раствора вольфрамата натрия сорбировалось 93,9% вольфрама из которых 88% десорбировалось хлоридом аммония.

Выводы

Сорбция – АВ-17-8; Cl⁻; Т:Ж=1:8; две стадии – сорбция CO₃²⁻ на первой и WO₄²⁻ – на второй. Емкость по вольфраму 42 кг/м³ смолы.

Десорбция – насыщенный раствор NH₄Cl десорбирует 88% W.

Список литературы

1. Шогенов Б.А., Мирзоева А.Р. // Экономический анализ: теория и практика, 2010.– №11.– С.2–7.
2. Дьяченко А.Н., Дугельный А.П., Крайденко Р.И., Чегринцев С.Н. // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №2.– С.62–64.

Разработка технологии вскрытия РЗМ-содержащих руд

А.В. Ануфриева¹, А.С. Буйновский¹,
П.Б. Молоков¹, Л.П. Рихванов²

Научный руководитель – д.т.н., заведующий кафедрой В.Л. Софронов

¹Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»,
636036, Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65, sofronof@ssti.ru

²Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В настоящее время в ряде стран, в том числе и в России, ведутся активные работы по восстановлению или созданию собственной редкоземельной промышленности. Благодаря уникальным свойствам редкоземельных металлов они широко используются в качестве сырья для множества современных наукоемких отраслей промышленности, в том числе и оборонной промышленности. Развитие этих отраслей значительно влияет на экономический, научный, оборонный и экспортный потенциал страны.

В России в связи с отсутствием предприятий, перерабатывающих редкоземельное сырье, и наличием достаточной сырьевой базы для удовлетворения внутреннего спроса активно проводятся исследования возможностей переработки таких источников как по уже хорошо известным, так и по новым, разрабатываемым технологиям.

В качестве объекта исследований выбраны следующие источники РЗЭ: монацит г. Красноуфимска и ортит месторождения Южно-Богатырское, Кемеровская область).

Монацит – минерал, фосфат редкоземельных элементов (РЗЭ) и тория, $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$. Содержание оксидов РЗМ доходит до 50%, ThO_2 – до 12%, U_3O_8 – до 6,6%, P_2O_5 – 18,4–31,5% [1]. Пробы образца монацита были проанализированы при помощи высокоразрешающего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» (ТПУ, г. Томск) и были получены энергодисперсионный спектр элементов в минерале и его состав в пятне, а также рассмотрен характер распределения основных химических компонентов по профилю поверхности. Это позволило сделать вывод о том, что данный образец монацита содержит не только фосфаты, но и силикаты [2].

Исследованиями фазового состава концентрата методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 были обнаружены фазы: $CePO_4$, $LaPO_4$, $Nd_2Si_2O_7$ и $ThSiO_4$, что подтвердило полученные ранее выводы о типе исследуемого монацита. Из этого следует, что при вскрытии серной и азотной кислотой не будет проходить достаточно полного

извлечения РЗЭ из-за наличия фазы силиката. Результаты экспериментов по вскрытию подтвердили этот вывод: по серноокислой технологии степени извлечения тория и Σ РЗЭ составили 91,5 % мас. и 85,4 % мас. соответственно, а по азотноокислой автоклавной технологии – 75,0 % мас., и 70,0 % мас. соответственно.

Ортит – минерал группы энидота, силикат РЗЭ, Са, Fe и Al. Содержание РЗЭ до 25–30%, в том числе содержание элементов средне-тяжелой группы РЗЭ – до 10%; присутствует до 1,7% ThO₂.

При исследовании пробы ортита Южно-Богатырского проявления при помощи электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» (ТПУ, г. Томск) получено, что основная масса ортита данных руд не содержит в себе значительных количеств тория и урана. Причем основной объем тория находится в виде его самостоятельной фазы, но в тесном срастании с ортитом. То есть, основной формой нахождения урана и тория в ортитовых рудах Южно-Богатырского проявления, прежде всего, являются их собственные минералы. Это позволяет предполагать, что от большей части радиоактивных примесей можно будет освободиться в процесс обогащения.

Нами разрабатывается азотнокислая технология вскрытия и дальнейшей переработки ортитовых руд. Из полученных в лабораторных опытах результатов следует, что при вскрытии измельченной руды азотной кислотой можно перевести в раствор не менее 90% РЗМ и 85% Th.

Полученные после вскрытия ортита и монацита растворы содержат достаточно высокие концентрации тория, урана и других радионуклидов. Для дезактивации таких растворов в зависимости от их состава наиболее перспективно применение двух методов: экстракции при работе с азотнокислыми растворами и сочетания осаждения и глубокой доочистки сорбцией при переработке серноокислых растворов вскрытия.

Список литературы

1. Серебренников В.В., Алексеенко Л.А. Курс химии редкоземельных элементов.– Томск: ТГУ, 1963.– 622 с.
2. Репина С.А., Попова В.И., Баженова Л.Ф. (2008) Минералогия монацитовых концентратов ОГУ «Уралмонацит» // Уральский минералогический сборник.– №15.

Ионоселективная очистка САО на Горно-химическом комбинате

Е.В. Апалькова, В.И. Мацеля,
Д.В. Шумилов, И.С. Минин
Научный руководитель – директор В.И. Мацеля

ФГУП «Горно-химический комбинат»

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, ekaterina_._89@mail.ru

Объектом исследования является участок обращения с радиоактивными отходами, расположенный на изотопно-химическом заводе (ИХЗ) Горно-химического комбината (ФГУП «ГХК»), и предназначенный для обращения с жидкими и твердыми радиоактивными отходами (ЖРО и ТРО), образующихся после дезактивации технологического оборудования радиохимических производств и АЭС.

Целью данной работы является проверка технологических режимов обращения с радиоактивными отходами (ЖРО и ТРО) и, при необходимости, их корректировка.

Для достижения указанной цели были проведены:

- эксперименты по отработке технологических режимов обращения с ЖРО на опытной стенде ионоселективной очистки жидких среднеактивных отходов (ИСО САО);
- анализ проектных технологических режимов по обращению с ТРО.

Технология очистки от радионуклидов САО на ФГУП «ГХК» включает в себя следующие технологические процессы: окисление органических соединений, соосаждение радионуклидов на гидрооксидах, сорбция цезия на ферроцианидном сорбенте, микрофльтрация, упарка и получение сухой соли, цементирование осадков и шламов.

Радиоактивные вещества в растворах находятся в виде простых и комплексных ионов, нейтральных молекул и на коллоидных частицах. Основными радионуклидами являются Cs^{134} , Cs^{137} , Co^{60} , Mn^{54} . Первостепенная проблема очистки ЖРО от продуктов деления является разложение органических комплексов (ЭДТА, оксалат-ион, АПАВ и т.п.), существенно влияющих на эффективность извлечения радионуклидов [1].

Применяемые в существующих технологиях методы разложения комплексообразующих соединений, такие как озонирование [3] и жидкофазное окисление [4], имеют существенные недостатки, связанные с низкой производительностью и сложностью организации технологического процесса.

На ФГУП «ГХК» применяется способ окисления органических со-

единений с использованием ультразвукового (УЗ) и ультрафиолетового (УФ) излучения. Ускорение реакций в УЗ поле обусловлено действием различных физико-химических эффектов, связанных с УЗ. УЗ обработка осуществляется в блоках окисления, где раствор обрабатывается, параллельно соединенными пятью УЗ реакторами на первом цикле окисления. Перед блоком окисления дозируется перекись водорода. Время процесса 1 час. Фотохимическая технология разрушения органических основана на применении высокоинтенсивного импульсного УФ излучения сплошного спектра. УФ обработка раствора осуществляется на второй степени окисления аналогично УЗ.

В результате разрушения комплексов Co^{60} и Mn^{54} переходят в сорбируемую форму. В тоже время, происходит образование твердой фазы гидроксидов и оксидов переходных металлов, присутствующих в исходном растворе. На гидроксидах и оксидах происходит соосаждение радионуклидов кобальта и марганца за счет адсорбционных процессов. В предложенной схеме процесса применяется соосаждение радионуклидов с использованием нитрата кобальта. Опытным путем установлено, что аналогичная методика соосаждения с перманганатом калия ухудшает параметры очистки исходного продукта.

Следующий этап – сорбция цезия на ферроцианидном сорбенте. Благодаря высокой избирательности, термической и радиационной устойчивости они более эффективны по сравнению с органическими ионитами и активными углями [2].

После проведения окисления и сорбции раствор направляется на мембранные фильтры, где осветленный раствор отделяется от сорбента и других примесей с размером частиц от 0,2 мкм.

Для уменьшения объема получаемых ЖРО низкой активности (до 10 Бк/л), в технологии применяется выпаривание. Образующийся сухой продукт вывозится на полигон для захоронения.

Радиоактивные продукты цементируются.

Результаты испытаний на опытном стенде показали схема ИСО позволяет очистить исходный продукт от Co^{60} в 19 раз, а от Cs^{137} в 72 раза. После проведения циклов очистки активность по Co^{60} составила – 25÷29 Бк/л, по Cs^{137} – 23÷142 Бк/л. По результатам проведенных исследований определено, что наличие в САО сульфанола, гексаметафосфата и оксалата натрия снижает эффективность их очистки от Co^{60} . В связи с этим предложено доработать схему ИСО. Определены следующие мероприятия по увеличению показателей очистки: нагрев исходного продукта до 70°C и замена фильтрующих элементов.

Список литературы

1. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов.– М.: Энергоатомиздат, 1985.– 184 с.
2. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов.– М.: Наука, 1971.– С.59–78.
3. Патент RU 2226726, G21F 9/00, опубл. 10.04.2004.
4. Патент RU 2497213, G21F 9/12, опубл. 27.10.2013.

Разработка способа определения фторид-ионов в глубокообессоленных водах ТЭС и АЭС

А.Б. Аринова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

Томский политехнический университет

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

В настоящее время водоподготовительные установки (ВПУ), обеспечивающие работу атомных, тепловых и электрических станций, питаются из водозаборов природных источников. ВПУ должны обеспечить качество воды, сводящее к минимуму коррозию в реакторах, котлах, турбинах, парогенераторах и другом оборудовании.

Наиболее опасными по коррозионной способности являются примеси хлорид- (Cl⁻) и фторид-ионов (F⁻). Однако до настоящего времени из-за отсутствия разработанных методик, ни один регламент не предусматривает ограничение концентрации F⁻-ионов ни в химически обессоленной (ХОВ), ни в химически очищенной водах (ХОК). Известно, что F⁻ более агрессивен по коррозионному воздействию, чем Cl⁻. Поэтому при отсутствии регламента и контроля воды по концентрации F⁻-ионов невозможно понять истинную причину коррозии технологического оборудования энергетических установок.

В работе использован фторидселективный электрод (ФСЭ) с жидкостным внутренним контактом ИСЭ-F-01, у которого F⁻-функция сохраняется до микроконцентраций фторионов (с_{F⁻}) 20 мкг/дм³, значительно меньшей, чем рассчитанная из литературных данных о растворимости LaF₃.

Таким образом, для определения с_{F⁻} в диапазоне 2–20 мкг/дм³ серийно выпускаемый промышленностью ФСЭ не предназначен. Поэтому для определения меньших с_{F⁻} необходимо найти такие условия, при которых электрод имел бы приемлемые значения основных метрологи-

ческих характеристик – градиента и квадратического отклонения.

Предполагается, что F^- -ионы должны улавливаться на анионите. Однако в литературе таких сведений не приводится, поэтому физико-химические основы процесса ионного обмена F^- -ионов не исследованы. Наиболее перспективный и современный метод неразрушающего контроля – потенциометрический. При его использовании для определения

c_{F^-} показано, что наилучшую метрологию фторидселективный электрод ИСЭ-F-01 имеет с фоновым электролитом – HNO_3 . Поэтому для проведения исследований в качестве фонового электролита применяли 0,01 М HNO_3 с добавкой комплексообразователя – Трилона Б. Это необходимо для устранения возможности комплексообразования катионов Fe^{3+} и Al^{3+} , присутствующих в теплоносителе, с F^- -ионом.

Трилон Б добавляют в растворы для связывания Al^{3+} и Fe^{3+} в устойчивые комплексы с одновременным переводением F^- -ионов в свободное состояние. При увеличении концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N суммарный градиент падает на 6 мВ, а квадратическое отклонение уменьшается на 30–50%. Повышение концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N уменьшает градиент на 3 мВ и увеличивает погрешность измерения в среднем в 1,5 раза.

Сравнивая градиент и квадратическое отклонение ФСЭ с добавлением в измеряемые растворы 0,01 N Трилона Б и без него необходимо отметить, что погрешность в диапазоне микроконцентраций (10^{-7} до 10^{-6} М) F^- -ионов уменьшается с 26 до 14%, а градиент возрастает с 28 до 32 мВ. Поэтому добавка 0,01 N Трилона Б при измерении микроконцентраций F^- -ионов необходима.

Анализируя результаты, полученные при использовании в качестве фонового электролита HNO_3 можно сделать вывод о том, что при увеличении c_{HNO_3} от 0,005 N до 0,01 N погрешность показаний электрода ИСЭ-F-01 уменьшается на 25%, а воспроизводимость – увеличивается на 30%.

Показано, что наибольшее значение градиента (45 мВ) электрод имеет при c_{HNO_3} 0,005 N. В тоже время квадратическое отклонение с c_{HNO_3} 0,005 N \approx в 1,5 раза больше, чем с 0,01 N. Особенно это проявляется в диапазоне c_{F^-} 2–20 мкг/дм³. Например, для c_{F^-} 10 мкг/дм³, квадратическое отклонение равно 30% с фоновым электролитом (ФЭ) 0,005 N HNO_3 . Аналогичное значение с ФЭ – 0,01 N HNO_3 равно 20%. Поэтому для определения c_{F^-} в диапазоне 2–100 мкг/дм³ необходимо использовать 0,01 N HNO_3 , при этом рН растворов составляет 2–2,3 ед.

При такой кислотности среды комплексообразователь – Трилон Б добавлять в растворы не рекомендуется, т.к. его растворимость весьма ограничена и существует высокая вероятность выпадения этого соединения в осадок. В кислых средах устойчивость фторидных комплексов Fe^{3+} и Al^{3+} мала и F^- -ионы находятся в несвязанном состоянии.

В результате выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- для определения c_{F^-} в водах ТЭС и АЭС предложено использовать потенциметрический метод анализа. При измерениях c_{F^-} во внепаспортном диапазоне с помощью ФСЭ в качестве ФЭ необходимо использовать как 0,01 М CH_3COOH , так и 0,01 М HNO_3 ;
- показано, что при измерениях c_{F^-} во внепаспортном диапазоне с помощью ИСЭ-F-01 рекомендовано использовать дифференциальный метод измерения, а в качестве ФЭ – 0,01 N HNO_3 . При этом электрод имеет значительно лучшие метрологические характеристики, чем с ФЭ – CH_3COOH ;
- исследовано влияние различных концентраций Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения ФСЭ и определена оптимальная его концентрация – 0,01 N.

Список литературы

1. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Потенциметрическое определение фторидионов в обессоленных водах энергетических установок // Известия ТПУ, 2005. – Т.308. – №4. – С.85–89.
2. Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. Потенциметрическое определение фторидионов в обессоленных водах атомных энергетических установок дифференциальным методом / Известия высших учебных заведений. Физика, 2004. – №12. – С.176–180.
3. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Потенциметрическое определение фторидионов в обессоленных водах атомных энергетических установок дифференциальным методом // Материалы международной науч.-практич. конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск, 2004. – С.108.

Исследование процесса бромирования п-нитротолуола тетрафтороброматом бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Е.В. Булименко, В.И. Соболев, А.Ю. Моисеева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Bulimenko.ev@gmail.com*

Бромированные ароматические соединения играют важную роль в различных областях промышленности, они обычно используются в качестве биоцидов, огнезащитных средств, гербицидов и как различные промежуточные соединения в органическом синтезе [1].

Для бромирования ароматических углеводородов могут использоваться фториды галогенов. Основными недостатками этого метода являются чрезвычайно высокая реакционная способность BrF_3 и необходимость использования элементного брома в качестве исходного реагента для получения данного бромирующего агента [2].

В связи с этим исследован другой метод – бромирование п-нитротолуола с использованием $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ [5].

Процесс бромирования п-нитротолуола с помощью ТФББ проводили по следующей методике. Колбу со смесью 20 ммоль п-нитротолуола и 1,13 моль фреона-113 (135 мл) охлаждали до -25°C . Затем в колбу добавляли 20 ммоль $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и выдерживали в течение 30 минут. Далее колбу, снабженную магнитной мешалкой и конденсатором, нагревали до 45°C и выдерживали в течение 6 часов при интенсивном перемешивании и без присутствия света. При перемешивании наблюдается изменение цвета раствора от бледно-желтого до интенсивного оранжевого.

После предыдущих этапов избыток фреона-113 выпаривали и неочищенный продукт растворяли в этилацетате. Раствор продукта был очищен через фильтр с силикагелем, чтобы удалить присутствующие осадки. Данную смесь количественно анализировали с помощью газовой хроматографии. Чистое бром-ароматическое соединение отделили от органической смеси методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле. В качестве элюента использовали смесь этилацетата и н-гексана в объемном соотношении 5/2. Для каждого моль/экв $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ потребляется 2 моль /экв ароматического соединения.

Схема бромирования ароматических соединений представлена на рис. 1.

По этой схеме можно сделать вывод, что данный процесс протекает по типичному электрофильному механизму. Общий выход реакции составил 75%, что соответствует выходу при бромировании с использованием трифторида брома.

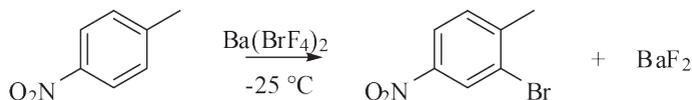


Рис. 1. Взаимодействие схема р-нитротолуола с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Чистый органический продукт анализировали несколькими способами: ИК-спектроскопия и ЯМР ^1H и ^{13}C . А также была определена температура плавления 2-бром-4-нитротолуола, которая составила $76\text{ }^\circ\text{C}$. С помощью порошковой рентгеновской дифракции и рентгеновской флуоресценции анализировали осадок BaF_2 . Физические и спектральные свойства всех продуктов полностью соответствует литературным данным.

В итоге можно сделать вывод, что, несмотря на ряд преимуществ бромирования ароматических углеводородов с использованием трифторида брома, использование в качестве бромирующего реагента ТФББ является наиболее перспективным, так как данный реагент является более мягким и безопасным в использовании.

Список литературы

1. Rosen S., Bromination of Deactivated Aromatics Using BrF_3 without a Catalyst, *J. Org. Chem.*, 1993.– №58.– P.239–240.
2. Rozen S., Selective Reactions of Bromine Trifluoride in Organic Chemistry, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010.– №352. P.2691–2707.
6. Suhoverhov V.F., *Chemistry of Fluorohalogenates*, Nauka, Moscow, 1968.
3. Ivlev S.I., Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F., On Tetrafluorobromates (III): Crystal Structures of the Dibromate CsBr_2F_7 and the Monobromate CsBrF_4 , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*, 2013.– №639. P.2846–2850.
4. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006, The Crystallographic Computing System*, Praha, Czech Republic, 2006.
5. Sobolev V.I., Radchenko V.B., Ostvald R.V., Filimonov V.D., Zherin I.I., *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013.– Vol.322.– №3.– P.44–49.
6. Rozen S., Attaching the Fluorine Atom to Organic Molecules Using BrF_3 and Other Reagents Directly Derived from F_2 , *Accounts of Chemical Research.*, 2005.– №8.– P.803–812.

Комплексная переработка отходов радиоэлектронной промышленности

М.Ю. Войтенко, М.О. Баклушин, И.Ш. Хомидов
Научный руководитель – к. х. н., доцент В.В. Шагалов

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

В настоящее время проблема дефицита минерального сырья делает актуальным поиск его дополнительных источников. Большие перспективы в решении этой проблемы кроются в комплексной переработке отходов. Содержание золота, платины, серебра в отходах радиоэлектронной промышленности существенно выше, чем в руде, поэтому извлечение из отходов драгметаллов является экономически выгодной технологией.

Предлагаем разрабатываемую технологию комплексной переработки отходов радиоэлектронной промышленности с минимизацией гидromеталлургических стадий. На первом этапе переработки осуществляются физические процессы: измельчение, классификация, электростатическая и магнитная сепарация. Мелкая фракция после измельчения поступает на электростатическую сепарацию, образующаяся в ходе которой неэлектропроводная часть, содержащая измельченную текстолитовую основу, отправляется на утилизацию. Электропроводная часть, состоящая из черных и цветных металлов, отправляется на магнитную сепарацию. Полученная магнитная часть содержит лом черных металлов. Немагнитная часть содержит в своем составе медь, олово, свинец, алюминий, золото, серебро и другие незначительные примеси.

Второй этап переработки полученного концентрата цветных и благородных металлов, возможно, осуществить двумя параллельными технологиями. Первый вариант переработки предполагает растворение смеси в аммиачном растворе медного купороса, при этом происходит полное избирательное растворение меди, путем связывания ее в растворе в устойчивый комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$. После полного насыщения медью, раствор отправляется на электролитическое осаждение меди, при этом обедненный по меди электролит возвращается обратно на растворение. Оставшийся после извлечения меди осадок промывается, сушится, сплавляется в слитки, и отправляется на аффинажный завод для последующего извлечения драгметаллов.

Второй вариант переработки концентрата цветных металлов заключается в переплавке его в слитки, с дальнейшим электролитическим рафинированием меди. Рафинирование меди проходит по классической схеме [1]. Полученный анодный шлам аналогично первой технологии промывается, сушится и сплавляется в слитки.

При реализации первого варианта переработки драгметаллы не участвуют в процессе электролиза, то есть не происходит их потерь. Так же расход электроэнергии в первом случае меньше чем во втором.

Схема комплексной переработки представлена на рисунке.

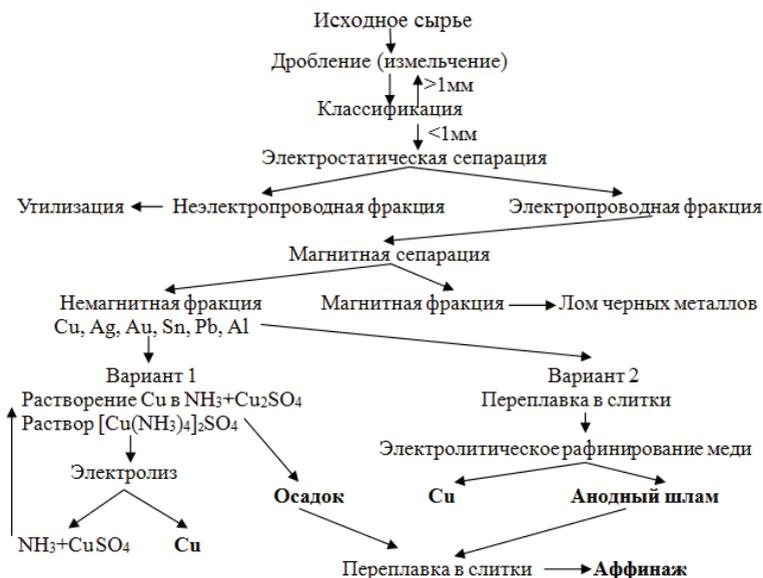


Рис. 1. Комплексная переработка плат радиоэлектронной промышленности

Предлагаемая технология переработки отходов радиоэлектронной промышленности в отличие от большого многообразия предлагаемых схем является экологически чистой, ведь при ее реализации не образуются вредные газы, и сама технология является более безопасной для обслуживающего ее персонала.

Список литературы

1. Е.И. Елисеев. Расчеты металлургических процессов производства меди // Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – С.144–166.

Исследование сублимационных свойств гексафтортитаната аммония

А.Г. Дубов, Е.И. Курченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

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

Данная работа посвящена исследованию сублимационных свойств гексафтортитаната аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

На данный момент в России добывается меньше 5% мирового производства титана, когда как по запасам в России около 59% титановых руд, однако в основном это неосвоенные месторождения [1]. Поэтому изучение свойств соединения титана, которые в дальнейшем можно использовать в разработке технологии переработки титановых руд, является актуальным.

В последнее время все больший интерес имеет гидрофторидный способ переработки титановых руд. Реакция кислородсодержащих соединений титана со фторидами аммония представляет особый интерес в силу технологической привлекательности способа извлечения титана из природного сырья посредством образования и последующего разложения фтортитанатов аммония с переходом титана в газовую фазу [2].

По фторидной технологии титановый концентрат фторировался гидрофторидом аммония по реакции (1):



Также в соединение с фтором переходят Fe, Al, Ca, Mg, Si, V.

Проводились эксперименты по сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, выявлялась зависимость между температурой процесса и толщиной насыпного слоя. В результате экспериментов были получены зависимости степени сублимации от времени при различных температурах 600, 650, 700 °С и

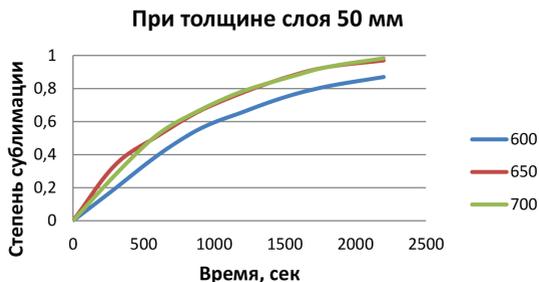


Рис. 1. Зависимости степени сублимации от времени при различных температурах

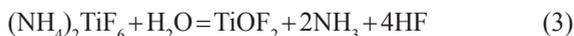
толщинах насыпного слоя 30, 40 и 50 мм. Наибольшая степень сублимации комплекса проходила при толщине 50 мм (рис. 1).

В результате процесса титан переводили в газовую фазу в виде комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, а также в виде фторида урана TiF_4 по реакции разложения (2):



Наибольшая степень сублимации достигается при 650°C , при повышении температуры до 700°C выход продукта не изменялся.

Это явление объясняется гидролизом влагой воздуха титанового комплекса при его нагревании до 700°C , что приводило к образованию труднолетучего оксифторида титана (3, 4) [3].



В результате экспериментов были подсчитаны скорости сублимации комплекса (таблица 1).

Таблица 1.

T, °C	600	650	700
h, мм	Скорость сублимации, кг/ч · м ²		
30	23,5	27,1	26,3
40	33	35,4	31
50	45,4	48	45,9

Таким образом, экспериментально было установлено, что процесс сублимации гексафтортитаната аммония наиболее эффективно протекает при температуре 650°C . Скорость сублимации возрастает при увеличении толщины насыпного слоя.

Список литературы

1. <http://www.mining-media.ru/ru/article/ekonomik>.
2. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльного сырья Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002.
3. Мельниченко Е.И. Оксифториды переходных металлов. Владивосток: Дальнаука 2001.– 35 с.
4. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика.– М.: «Наука», 1980.

Хлорирование пиритных огарков

В.А. Завгородний

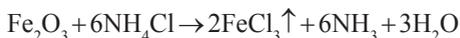
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zavg-vladislav@yandex.ru

Пиритный огарок – отходы, образующиеся при переработке железного колчедана (FeS_2 , пирита) в серную кислоту. К настоящему времени в России накоплено более 250 млн. т. огарков, и ежегодно их количество увеличивается примерно на 5 млн. т. Наиболее целесообразным направлением их утилизации является извлечение цветных и драгоценных металлов. Методом хлорирующего обжига из огарков извлекаются медь, сера и благородные металлы, а так же огарки являются ценным сырьем для черной металлургии [1].

В ходе данной работы проводился эксперимент взаимодействия пиритного огарка с хлоридом аммония. Изучалось влияние температуры на скорость взаимодействия данных веществ. Кинетические исследования проводили методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы (кинетическая установка и экспериментальные данные представлены ниже) [2].



В температурном интервале 240–300 °С кажущаяся энергия активации процесса составила около 50,2 кДж/моль. Лимитирующей стадией

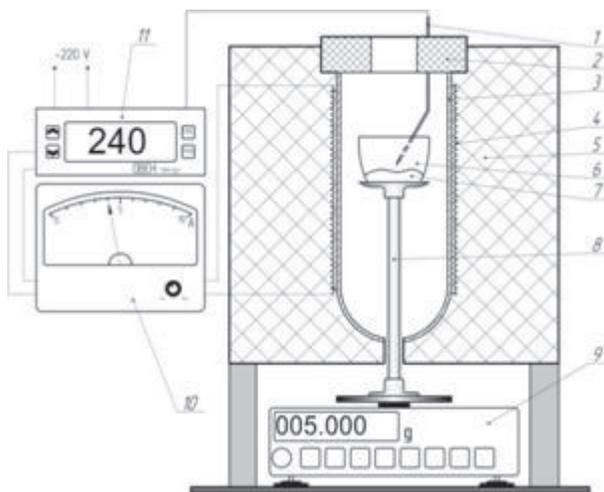


Рис. 1. Схема кинетической установки

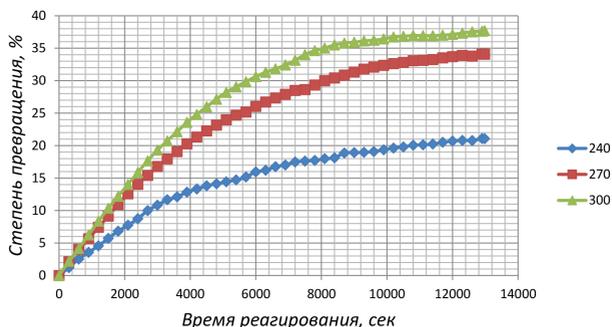


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени

процесса является взаимодействие реагентов. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Список литературы

1. Бочаров В.А., Манцевич М.И., Видуецкий М.Г. и др. Технология глубокой комплексной переработки руд цветных металлов // В сб.: «Прогрессивные технологии переработки минерального сырья». – М.: Изд-во «Руда и Металлы», 2008.
2. Гетерогенные химические реакции. – М.: 1980. А.Я. Розовский.

Исследование скорости сублимации очищенного гексафторосиликата аммония

Б.А. Кузьминых, А.С. Федин

Научный руководитель – к.т.н., доцент, декан факультета ТиААП
О.А. Ожерельев

*Северский технологический институт
национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
636036, Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65, fedinas@sibmail.com*

Ранее, исследования скорости сублимации фторидных систем, в основном, были направлены на изучение интенсивности процесса в зависимости от каких-либо отдельных параметров, таких как давление, рабочая температура и другие. При этом проводились исключительно однофакторные и двухфакторные эксперименты, что не позволяло рассматривать процесс сублимации как многофакторный, и не учитывался возможный его синергизм. Кроме того, существенным недостатком этих исследований была исключительная привязка к экспериментальному аппаратурному оформлению, на котором проводились данные исследо-

вания. Вместе с этим, данные исследования имели широкое распространение и были направлены на оптимизацию процесса в промышленных условиях.

Этот метод исследования скорости сублимации основывался на определении среднего значения скорости на всем интервале процесса, в связи с этим обозначим его как «интегральный метод определения скорости сублимации». Главным недостатком данного способа является заведомо заниженные получаемые значения скорости сублимации. Это происходит вследствие того, что скорость сублимации не линейна, и при обычном усреднении мы имеем значительное отрицательное отклонение.

В качестве альтернативы нами предложены два других варианта определения скорости сублимации: «дифференциальный» и «истинный» способы. Апробация данных методов была проведена на исследованиях скорости сублимации гексафторосиликата аммония. Для определения скорости «дифференциальным» методом на первом этапе строился график зависимости массы от времени $m=f(\tau)$, на котором фиксировались точки, кратные 5 % степени сублимации и для них определялся момент времени, которому они соответствовали. Средняя же скорость определялась как изменение количества ГФСА на участке степени сублимации в 10%. При этом получаемая кинетическая кривая имеет форму ломаной, с гораздо меньшим «отрицательным» отклонением, а значения скорости сублимации существенно точнее, по сравнению с получаемыми с помощью «интегрального» метода. Но данный метод не подходит для применения в промышленных установках, так как в них, как правило, не предусмотрен контроль промежуточных значений. Вместе с этим, данный метод можно использовать на исследовательских установках, в которых контроль этих значений гораздо легче организовать.

Для определения истинных скоростей сублимации, на первом этапе строился график зависимости $\lg \Delta m = f(m)$. Истинная скорость на графике находилась в точках, кратных участкам степени сублимации 5%.

Получаемые значения имеют максимальную точность относительно предыдущих методов, поскольку погрешность данного метода определяется исключительно «шумом» прибора и чувствительностью детектирующих элементов. В связи с этим, для проведения исследований скорости сублимации целесообразно использовать значения мгновенных скоростей. Однако в промышленности данный метод не применим и не целесообразен из-за сложности математической обработки.

В докладе более подробно обсуждаются данные методики исследования скорости сублимации ГФСА, а так же приводятся полученные значения по этим методикам и их сравнительный анализ.

Список литературы

1. Федин А.С., Костарева Т.В., Ожерельев О.А. Математическое моделирование кинетики сублимации гексафторосиликата аммония. // Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности: Материалы отраслевой научно-технической конференции.– Северск, Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2013.– С.34.
2. Федин А.С., Костарева Т.В., Ожерельев О.А. Математическое моделирование кинетики сублимации гексафторосиликата аммония. // Инновационные технологии атомной энергетики и промышленности: Сборник статей.– Северск, Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2013.– С.33–37.

Определение основных параметров обменной колонны

А.Э. Лемякин, Д.Г. Видяев

Научный руководитель — д.т.н., доцент Д.Г. Видяев

Томский политехнический университет

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

Процесс химического изотопного (элементного) обмена в системе жидкость-жидкость с использованием амальгамы и раствора соли давно стал одним из наиболее привлекательных способов решения задач, связанных с очисткой лития и других щелочных металлов и разделением их изотопов [1]. Кроме того, достигнуты высокие значения коэффициентов разделения при замене амальгам на тяжелые органические экстрагенты [1, 2].

Реализация данных способов разделения в промышленных масштабах подразумевает создание каскадов из противоточных колонн, обеспечивающих требуемую степень разделения и производительность. Экспериментальная отработка режимов работы подобных каскадов сопряжена с большими финансовыми и временными затратами. Поэтому, вполне оправдано применение математического моделирования для оценки влияния различных параметров на эффективность разделительного процесса.

Задачей данной работы было создание методики для оценки по экспериментальным данным высоты эквивалентной теоретической ступени, числа теоретических ступеней в колонне, величин фазового потока

и межфазного обменного потока при стационарном режиме работы колонны или каскада из колонн.

Известно, что при описании процесса обмена с помощью диффузионной модели, используемой для рассматриваемых способов разделения [3], высота эквивалентной теоретической ступени h связана со значениями фазового потока J и потока обмена J_o выражением [4]:

$$h = J/J_o + D_3/J, \quad (1)$$

где D_3 – эквивалентный коэффициент диффузии, равный коэффициентам диффузии в фазах ($D_3 = D_1 + D_2$), м²/с.

С учётом того, что $D_3 \ll J$, оценку h можно произвести по формуле:

$$h = J/J_o. \quad (2)$$

Из выражения (1) видно, что размерность фазового потока в выражениях (1) и (2) – м/с, а обменного потока – 1/с. Таким образом, величина J_o , определенная исходя из экспериментальных данных по время полураспада τ с учетом порядка реакции. Так в случае, если реакция обмена описывается уравнением первого порядка выражение для нахождения J_o примет вид:

$$J_o = \ln 2/\tau. \quad (3)$$

Величина J представляет собой скорость движения фазы по колонне, при этом она определяется требуемой производительностью разделительной установки и ограничивается предельной скоростью движения фазы в колонне, зависящей от физико-химических свойств взаимодействующих жидкостей и типа контактных устройств, используемых в колонне [3].

Кроме того, при оценке фазового потока необходимо учитывать возможные его потери, а в случае использования амальгамы – процесс разложения интерметаллического соединения при контакте с раствором. Для упрощения расчетов в данном случае лучше использовать усредненный поток, который в предположении, что поток фазы по колонне изменяется по линейному закону, определяется из выражения:

$$J_{cp} = (J_{нач} + J_{кон})/2 = (J_{нач} + (1-r)J_{нач})/2 \quad (4)$$

где $J_{нач}$ и $J_{кон}$ – величина фазового потока на входе и выходе колонны, соответственно; r – доля потерь или разложения амальгамы на одной колонне.

По известным значениям h и высоты колонны H определяется число теоретических ступеней:

$$N = H/h \quad (5)$$

и производится оценка числа колонн необходимого для достижения

требуемой степени обогащения.

Таким образом, разработана методика, которая позволяет провести оценку по экспериментальным данным основных параметров обменной колонны при реализации в ней разделительного в системе жидкость–жидкость.

Список литературы

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами.– М.: Энергоатомиздат, 1982.– 208 с.
2. Исупов В.П., Митрофанова Р.П., Чупахина Л.Э. и др. // Химия в интересах устойчивого развития, 2001.– №2.– С.183–198.
3. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств.– М.: Высшая школа, 1991.– 400 с.
4. Тихомиров И.А., Видяев Д.Г., Гринюк А.А. // Известия Томского политехнического университета, 2005.– Т.308.– №2.– С.95–97.

Извлечение золота из пиритного огарка

А.В. Мишустин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

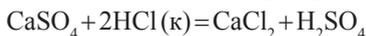
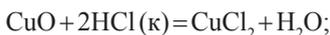
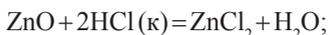
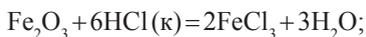
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Mishustin_AV@sibmail.com

В последние годы в России и по всему миру растет потребление золота в различных отраслях. Особенный интерес представляют отвалы старых месторождений, где большая часть золота представлена тонкой и сверхтонкой фракциями с размерами частиц менее десятков микрон. Поскольку именно несовершенство использованных ранее технологий извлечения золота привело к появлению таких месторождений, их эффективное освоение невозможно без применения современных методов как для оценки запасов, так и для извлечения золота.

Особый интерес представляет пиритный огарок – это отходы, образующиеся при переработке железного колчедана (FeS_2 , пирита) в серную кислоту. По литературным данным чистый железный колчедан содержит 53,5% серы и 46,5% железа [1]. В природном колчедане, кроме серы и железа, содержатся примеси песка, глины, карбонатов, сульфидов цветных металлов, соединений мышьяка, селена, серебра, золота и др. Из данных соединений нас интересует золото и серебро. При проведении анализа на атомно – эмиссионном спектрометре содержание золота в пиритном огарке составило 2 г/т, серебро – 10 г/т.

Для концентрирования золота проводится выщелачивание пиритного огарка в соляной кислоте, так как необходимые нам элементы находятся в микро-количестве. При проведении выщелачивания содержание золота увеличено до 10 г/т. Выщелачивание проводилось при 100 °С, концентрация HCl 31,5 г/л, отношение Т:Ж – 1:3, в течение 4 часов. Очистка от железа проведена на 98 %.

Реакции взаимодействия с соляной кислотой:



Извлечение золота из раствора с помощью тиомочевины:

Извлечение золота проводилось в стеклянных химических стаканах с применением лабораторной электрической мешалки из 5 г исходного материала сернокислым раствором тиомочевины в отношении 1:3. Использовался концентрированный раствор H₂SO₄ в отношении 1:2. Выщелачивание золота необходимо проводить в несколько стадий. Каждой стадии соответствует новая порция раствора тиомочевины. Продолжительность выщелачивания каждой новой порцией раствора тиомочевины составляла 60 мин. По окончании каждой стадии выщелачивания нужно отделять раствор от осадка, в растворе необходимо определять содержание золота, в растворах отдельных опытов определяли содержание других элементов с помощью атомно-эмиссионного анализа.

Нами было проведено три стадии выщелачивания. После проведения первой стадии выщелачивания в раствор было переведено 30 % золота, после проведения второй стадии – 57 %, после третьей стадии – 84 %.

Список литературы

1. <http://www.waste.ru/modules/wordbook/entry.php?entryID=95>.
2. М.А. Белявский «Поведение золота и серебра в тиосульфатных и сульфидных средах применительно к проблеме гидрометаллургической переработки пиритных огарков».

Исследование процесса бромирования н-гексана тетрафтороброматом бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

А.Ю. Моисеева, В.И. Соболев, Е.В. Булименко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

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

Фториды галогенов могут использоваться для бромирования предельных углеводородов. Недостатком этих процессов является чрезмерный экзотермический эффект [1, 2], поэтому применение более мягких аналогов трифторида брома на примере фторгалогенатов щелочных и щелочноземельных металлов позволяет избежать вышеупомянутых трудностей.

Целью данной работы является исследование реакционной способности тетрафторобромата бария в реакциях с предельными углеводородами на примере н-гексана, установление оптимальных условий процесса, и определение теплового эффекта реакции взаимодействия.

Реакцию взаимодействия тетрафторобромата бария и н-гексана проводили по следующей методике. Раствор гексана во фреоне-113 необходимой концентрации охлаждали до температуры -25°C с помощью термостата TERMEX КРИО-ВТ-05-02 (ООО «ТЕРМЭКС», Россия). В приготовленный и охлажденный раствор гексана добавляли навеску тетрафторобромата бария, смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки, имеющей фторопластовую оболочку в течение 30 минут. Технический продукт извлекали из термостата и нагревали до комнатной температуры для дальнейшей пробоподготовки. Далее продукт промывали дистиллированной водой для удаления возможных непрореагировавших остатков $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и фильтровали от нерастворимого осадка BaF_2 . Затем полученную смесь обрабатывали 10% раствором нитрата натрия для удаления свободного брома и раствором CaCl_2 ($C=0,7$ г/мл) для осаждения ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 . Водную фазу декантировали, а полученный раствор продукта во фреоне-113 подвергали центрифугированию для удаления примесей твердых BaF_2 и CaF_2 и дальнейшего ГХ-МС анализа.

Определение теплового эффекта реакции взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и C_6H_{14} с использованием метода изотермической калориметрии проводили по следующей методике. Изотермический калориметр-интегратор, содержащий 20% (по объему) раствор н-гексана (н-гексан берется в количестве 0,011 моль) во фреоне-113, охлаждали до температуры -25°C с помощью термостата TERMEX КРИО-ВТ-05-02 (ООО «ТЕРМЭКС», Россия). В приготовленный и охлажденный раствор помещали навеску

ску $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ массой 1 г, смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки, имеющей фторопластовую оболочку. Далее изолировали систему от воздействия теплового и светового излучения, выдерживали в течение 30 минут. По изменению массы системы вычисляли тепловой эффект реакции.

Найдены условия контролируемого взаимодействия между $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и н-гексаном, состоящие в том, что к раствору н-гексана во фреоне-113 при температуре -25°C и перемешивании порциями прибавляют $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. В ходе реакции жидкая фаза окрашивалась в красно-бурый цвет и выпадал осадок BaF_2 .

С целью оптимизации условий получения 3-бромгексана было определено наиболее эффективное соотношение реагентов с анализом продуктов методом ГХ-МС.

Наибольшее содержание 3-бромгексана наблюдается в пробе, соответствующей молярному соотношению реагирующих веществ 5/1 для н-гексана и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ соответственно. Таким образом, данное соотношение является оптимальным для синтеза 3-бромгексана.

Методом изотермической калориметрии определен тепловой эффект реакции взаимодействия $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ и н-гексана, величина теплового эффекта составила -1451 кДж/моль. Процесс является сильно экзотермическим, но при соблюдении условия отвода тепла и охлаждения смеси реагентов проведение взаимодействия является возможным.

Список литературы

1. Bunce N.J. Free Radical Bromination of Saturated Hydrocarbons using Bromine and Mercuric Oxide // Canadian Journal of Chemistry, 1972.– Vol.50.– P.3109–3116.
2. Ivlev S.I., Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. On Tetrafluorobromates (III): Crystal Structures of the Dibromate CsBr_2F_7 and the Monobromate CsBrF_4 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie., 2013.– Vol.639.– Issue.15.– P.2846–2850.
3. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Диаграмма состояния системы $\text{KF}-\text{BrF}_3$ // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.38–41.
4. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.44–49.

Получение, очистка и исследование свойств стабильных изотопов серы

А.Б. Новосёлов

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

Томский политехнический университет

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

В настоящее время, благодаря, отработанной технологии разделения стабильных изотопов стало возможно получать высокочистые материалы практически со 100%-ным однородным по различным изотопам составом. Это повлекло за собой многочисленные исследования влияния моноизотопного или изотопноизмененного состава на их термодинамические, структурные и оптические свойства [1].

Изотопы серы применяются в биологии, геологии, геохимии, экологии, агрохимии, археологии и медицине. Для разделения стабильных изотопов серы используют центрифужный способ, с помощью которого можно получать изотопы с предельной степенью обогащения. В качестве рабочего вещества для разделения используется летучее соединение серы – SF₆. После наработки на разделительных каскадах изотопнообогащенный SF₆ необходимо перевести в форму пригодную для хранения и реализации, которой является элементная сера. Конверсия SF₆ в элементную серу должна отвечать требованиям по минимизации потерь, исключением изотопного разбавления и достижением необходимой химической чистоты.

Целью настоящей работы является получение, очистка и исследование свойств стабильных изотопов серы.

Для получения S из SF₆ используют реакции восстановления с использованием щелочных металлов, порошкообразного железа и гидроксида кальция. Для получения элементной S в работе мы использовали реакцию восстановления SF₆ металлическим литием. Была отработана технологическая последовательность получения стабильных изотопов S, позволившая получать изотопы серы с выходом 97%. После получения изотопы S содержали еще некоторое количество примесей. Поэтому изотопы очищали дистилляцией в вакууме.

В экспериментальной работе использовали изотопы серы производства ОАО «Сибирский Химический Комбинат». С изотопной чистотой: ³²S – 99,9%, ³³S – 99,4%, ³⁴S – 99,9%. Химическая чистота изотопов составляла >99,9%. Химическую чистоту стабильных изотопов серы проверяли на рентгено-флуоресцентном спектрометре Quant'X и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP6300 Duo.

Определение параметров решетки изотопов проводился на дифрактометре D8 Discover (CuK α -излучение). КР спектры поликристаллических образцов серы регистрировали при комнатной температуре, с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 с Raman модулем с разрешением 1 см⁻¹ (лазер Nd: YAG, $\lambda = 1\ 064$ нм, 516 мВт).

Для получения химически чистой ромбической модификации серы (α -S), изотопы после трехкратной дистилляции в вакууме растворяли при нагревании в толуоле с последующей кристаллизацией при комнатной температуре. Для получения химически чистой моноклинной модификации серы (β -S) после дистилляции кристаллизация проводилась из нагретого толуола.

Из полученных дифрактограмм рассчитаны параметры решеток изотопов серы и определено, что с увеличением атомной массы изотопа их значения уменьшаются. Такое наблюдение связано с тем, что амплитуда колебаний легких атомов около своего равновесного положения больше, чем для тяжелых атомов.

Были получены КР спектры изотопов серы, из которых были получены зависимости экспериментальных частот колебаний от атомной массы (коэффициент корреляции 0,98–0,99). Полученные зависимости позволили рассчитать частоты колебаний в КР-спектре стабильных изотопов, для которых затруднительно получить экспериментальные данные в связи с тем, что эти изотопы не имеют товарных продуктов с высоким изотопным обогащением и очень дороги.

Таким образом, в данной работе предложен способ получения стабильных изотопов серы с химической чистотой >99,9% и выходом 97%. Определены параметры решеток и показано, что с увеличением атомной массы изотопа их значения уменьшаются. Получены спектры КР изотопов серы и выведены зависимости экспериментальных частот колебаний от их атомной массы.

Список литературы

1. Плеханов В.Г. // Успехи физических наук, 2003.– Т.173.– №7.– С.711.

Перспективы развития ториевого ядерного цикла

К.В. Обмуч

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

Томский политехнический университет

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

Сегодня большинство исследовательских и энергетических реакторов работают в уран-плутониевом ядерном топливном цикле. Для этого цикла отработаны все стадии использования: от добычи до его переработки с захоронением отходов. Не смотря на то, что существует ряд проблем наиболее вероятно, что данный тип ядерного топливного цикла будет играть ведущую роль в первой половине XXI века, особенно это касается реакторов средней и большой мощности (от 100 МВт и выше).

Однако существует огромная потребность в серийных мобильных и стационарных энергетических установках сверхмалой мощности (от 1 до 20 МВт). При этом следует учесть, что такие энергетические установки должны обладать высокой надежностью, безопасностью и минимальными потребностями в управлении и техническом обслуживании, а так же как можно большим периодом работы без перегрузки ядерного топлива, а также при их эксплуатации не должно накапливаться или накапливаться в меньшей мере долгоживущих минорных актинидов.

В связи с этим энергетические установки сверхмалой мощности не могут работать в уран-плутониевом цикле, потому что при его использовании накапливается плутоний. Перспективной альтернативой урану в данном случае считается использование тория. Преимуществами использования тория в ядерном топливном цикле является: 1) большие запасы тория (в 3–4 раза больше запасов урана); 2) возможность использования в других областях техники; 3) представлен одним изотопом; 4) диоксид тория имеет лучшие теплофизические свойства; 5) ядерные реакторы на ториевом топливе более безопасны; 6) возможность создания реактора, не требующего перезагрузок топлива в течение всего срока службы (30–50 лет).

Существует ряд недостатков, которые необходимо учитывать и осуществлять поиск решений по их устранению: 1) торий – это рассеянный элемент, не образующий собственных руд и месторождений; 2) вскрытие торийсодержащих минералов – является более сложным процессом; 3) механические свойства тория усложняют процесс изготовления из него необходимых изделий; 4) отсутствие технологии получения и переработки ториевого топлива.

Одним из основных минеральных источников тория является монацит. На сегодняшний день существует в основном следующие методы

переработки монацита:

1. Обработка монацита водными растворами минеральных кислот или щелочей (при атмосферном давлении или в автоклавном выщелачивании);
2. Спекание монацита со щелочными, карбонатными или карбонатно-щелочными соединениями металлов первой группы.

Каждый из методов обладает своими преимуществами и недостатками.

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

В настоящей работе разрабатывается технологическая последовательность вскрытия монацита серной кислотой в присутствии бифторида аммония в открытых и закрытых (автоклавной) системах.

Кроме разработки технологии переработки торийсодержащего сырья, в работе рассматриваются способы получения тория ядерной чистоты и переработки отработавшего ториевого топлива. На данный момент одной из наиболее рациональных решений данной проблемы является использование известных и уже отработанных технологий экстракционного аффинажа тория. Особое внимание при очистке соединений тория отводится удалению РЗЭ, которые имеют большое сечение захвата нейтронов.

Таким образом, в случае разработки технологии получения концентрата тория, способов его очистки до ядерной чистоты и реализации фабрикации топлива на его основе, пригодного для использования в ядерных реакторах, ториевый ядерный топливный цикл будет выгодно отличаться от имеющихся аналогов уран-плутониевого ядерного цикла. Также появится возможность для конструирования серийных мобильных и стационарных энергетических установок сверхмалой мощности, которые могут обеспечивать энергией малодоступные и осваиваемые территории, например районы Крайнего Севера, Арктики или Антарктики.

Экстракция золота(III) из модельных и технологических растворов октанолами различного строения

А.М. Петрова, А.Е. Николаев

Научный руководитель – к.х.н., заведующий сектором гидрометаллургии

А.Г. Касиков

*Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья имени И.В. Тананаева*

Кольского научного центра Российской академии наук

*184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, мкр. Академгородок 26а,
Petrova_am@chemy.kolasc.net.ru*

Одним из путей извлечения золота из сырья является его гидрохлоридное выщелачивание в присутствии окислителя. При этом образуются хлоридные растворы, откуда золото может быть выделено методом жидкостной экстракции. В промышленности (в частности, на предприятиях корпорации Kennecott Copper) для селективной экстракции золота используют дибутилкарбитол [1]. Однако этот экстрагент обладает рядом недостатков – высокой растворимостью в воде (3 г/л), низкой скоростью расслаивания фаз, необходимостью восстановления золота в органической фазе из-за невозможности водной реэкстракции. Высокомолекулярные алифатические спирты в этом плане являются хорошей альтернативой, поскольку обладают высокой селективностью к золоту(III), низкой растворимостью (~0,8 г/л), хорошей скоростью расслаивания и возможностью реэкстракции золота без его восстановления.

Нами ранее установлено, что строение алифатических спиртов заметно влияет на их экстракционные свойства [2], и поэтому настоящая работа посвящена изучению экстракции золота(III) октиловыми спиртами различного строения из модельных и технологических растворов.

В качестве экстрагентов использовали 1-октанол (ОС1), 2-октанол (ОС2) и 2-этилгексанол-1 (изооктанол, ИОС) производства ЗАО «Вектон». Модельные растворы готовили из стокового раствора, содержащего H_2AuCl_6 , с добавлением концентрированной HCl. В качестве технологических растворов использовали растворы гидрохлоридного выщелачивания пыли сульфат-хлорирующего обжига комбината «Южуралникель», содержащие, г/л: Au 0,037; Pt 0,066; Pd 0,019; Ag 0,136; Cu 8,1; Fe 1,05. Экстракцию проводили при комнатной температуре, О:В=1:1 в течение 5 минут, что достаточно для достижения равновесия в системе. Перед экстракцией Au(III) экстрагент предварительно контактировали с раствором соляной кислоты той же концентрации для предотвращения экстракции кислоты и изменения хлоридного фона.

В результате проведенных исследований установлено, что коэффици-

коэффициенты распределения золота (D_{Au}) возрастают в ряду: ИОС < ОС1 < ОС2. Линейный вид изотерм экстракции золота(III) из 3 моль/л HCl свидетельствует о возможности более эффективной экстракции и концентрирования золота вторичным спиртом из разбавленных по металлу растворов (рис. 1). На экстракцию также значительное влияние оказывает кислотность водной фазы, максимальные D_{Au} наблюдаются в интервале 3–6 моль/л HCl (рис. 2).

Установлено, что для эффективной реэкстракции золота(III) может быть осуществлена как растворами аммиака, так и водой за 2–4 степени при повышенной температуре (60 °С).

При экстракции золота(III) октанолами в присутствии меди(II) и железа(III) из солянокислого раствора выщелачивания пыли, наблюда-

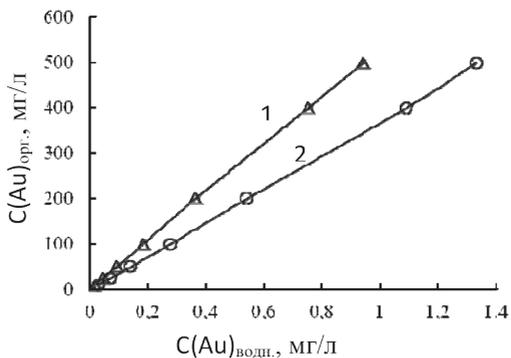


Рис. 1. Изотермы экстракции Au(III) ОС2 (1) и ОС1(2)

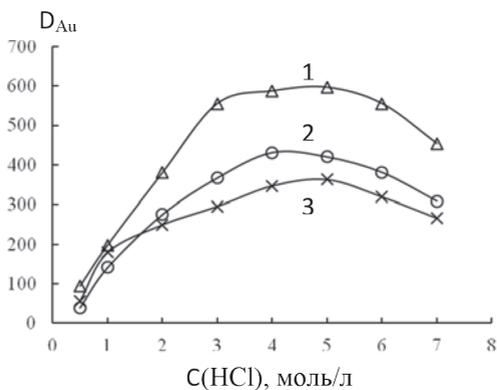


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на экстракцию Au(III) ОС2 (1), ОС1 (2) и ИОС (3)

ли некоторое снижение коэффициентов распределения. Однако, даже в присутствии примесей D_{Au} для 2-октанола составил 369, что позволяет проводить значительное концентрирование золота данным экстрагентом. Соэкстракция примесных элементов была незначительной, коэффициенты разделения золота от других элементов составили для Ag 4002, Se 696, Pt 886, Fe 840 и Cu 1288.

Проведение процесса выделения золота из раствора выщелачивания пыли с использованием 2-октанола позволило извлечь из раствора более 99% золота и получить металл чистотой 99,97%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №14-03-31012 мол_а.

Список литературы

1. Int. Appl. WO 2009/105832. Selective gold extraction from copper anode slime with an alcohol / Soldenhoff K.; №PCT/AU2009/000242, appl. 27.02.09; publ. 03.09.09.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. // ЖПХ. 2002.– Т.82.– №2.– С.203–209.

Исследование продуктов взаимодействия тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с благородными металлами

А.В. Рыбаков

Научный руководитель – ассистент, С.И. Ивлев

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Rybakov91@tpu.ru*

В настоящее время всё более возрастающий научный и промышленный интерес представляет поиск решения проблемы выделения и разделения ценных компонентов, входящих в состав электронных отходов [1, 2]. К таким компонентам относятся, прежде всего, благородные и редкоземельные металлы, входящие в состав элементов электроаппаратуры и содержащиеся, как правило, в весьма низких концентрациях. Несмотря на большое количество исследований, проведённых по этому вопросу, универсального решения не найдено до сих пор. Одним из направлений, в котором ведётся поиск решения этой задачи, является перевод всего ряда соединений благородных металлов, содержащихся в техногенных отходах, в простые или комплексные фториды.

В данной работе исследовалось взаимодействие одних из наиболее перспективных фторирующих агентов – тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с благородными металлами: иридием,

рутением, осмием, родием и рением.

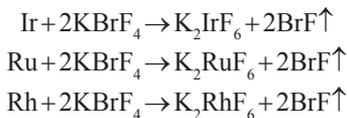
Целью работы являлась идентификация продуктов взаимодействия тетрафторобромата калия с благородными металлами посредством рентгенофазового анализа.

Поскольку тетрафторобромат калия проявляет окислительные свойства при плавлении либо разложении, на первой стадии исследования были подобраны условия, способствующие наиболее полному протеканию процесса.

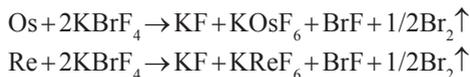
Для установления состава образующихся продуктов проводили взаимодействие металлических иридия, рутения, осмия, родия и рения с большим избытком тетрафторобромата калия $Me : KBrF_4 = 1:12$ (масс.). Изучение продуктов взаимодействия осуществлялось методом порошковой рентгеновской дифракции.

При сопоставлении пиков с пиками возможных веществ из дифракционной базы данных PDF-2 [3] в продуктах взаимодействия тетрафторобромата с иридием, рутением, родием было отмечено наличие преимущественно двух продуктов: соответствующего фторобромата металла $K_x MeF_y$ и непрореагировавшего избытка тетрафторобромата калия $KBrF_4$.

Исходя из полученных данных было сделано предположение, что реакции протекают согласно следующим схемам:



В продуктах взаимодействия тетрафторобромата с осмием и рением наблюдаются так же пики фторида калия. Предполагаются следующие реакции:



В данном исследовании нами показана принципиальная возможность проведения первого этапа выделения благородных металлов из техногенных отходов, а именно, их гомогенизации и перевода в растворимые формы с использованием тетрафтороброматов щелочных металлов на примере $KBrF_4$. Определён состав получаемых продуктов и предложена схема протекания реакций.

Предложенный метод может лечь в основу способа перевода благородных металлов в растворимые формы и последующего выделения из вторичного сырья.

Список литературы

1. ICDD (2010). PDF-2 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
2. N. Johansson, J. Krook, M. Eklund, B. Berglund. Journal of Cleaner Production. In press, available online 18 April 2012: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.04.007>.
3. K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert. Journal of Cleaner Production. In press, available online 5 January 2013: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.

Исследование закономерностей изменения растворимости фторидов щелочных металлов в трифториде брома

А.Н. Святенко

Научный руководитель – ассистент, С.И. Ивлев

Томский политехнический университет

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

При определении благородных металлов в твердых природных и технологических материалах одним из основных этапов является пробоподготовка образца. В современной технологии для вскрытия образцов благородных металлов одним из возможных вариантов является применение фторокислителей. Особое место среди них занимает трифторид брома как один из наиболее удобных в применении, но, несмотря на это, существует ряд причин, затрудняющих его использование.

Для аналитических целей предложено использование комплексных соединений трифторида брома с фторидами щелочных металлов с общей формулой $MeBrF_4$ – веществами класса тетрафтороброматов. Однако поскольку в реальных процессах могут использоваться растворы и смеси тетрафтороброматов с трифторидом брома, то информация о равновесном составе таких систем представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В литературе на сегодняшний день уже представлены данные по растворимости тетрафторобромата калия в трифториде брома, опубликованные в работе [1], однако аналогичные данные применительно к $RbBrF_4$ и $CsBrF_4$ на сегодняшний день известны только для 25 и 70 °С [2].

Таким образом, целью данной работы является изучение растворимости тетрафтороброматов рубидия и цезия в трифториде брома в широком интервале температур.

Для определения растворимости $MeBrF_4$ в BrF_3 в области умерен-

ных температур (до 70°C) был использован метод определения содержания металла в аликвоте раствора. С этой целью в жидкий трифторид брома добавляли MeCl до выпадения значительного количества осадка MeBrF_4 . После этого смесь выдерживалась в термостате при постоянной температуре ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) в течение 2 часов при непрерывном перемешивании. Отбор пробы жидкой фазы проводился из средней части жидкости. Пробу взвешивали, подвергали гидролизу дистиллированной водой и гидролизат анализировали на содержание цезия.

Количественный анализ полученного MeBrF_4 проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Quant'x (ThermoScientific, США).

В качестве стандартной добавки в настоящей работе был выбран раствор хлорида бария, поскольку необходимая энергия рентгеновского излучения для его возбуждения близка к значению энергии, необходимой для возбуждения цезия и рубидия.

Для проведения измерения аликвота гидролизата с добавкой стандартного раствора хлорида бария помещалась в специальную кювету, которая далее закрывалась рентгенопрозрачной майларовой плёнкой (Chemplex Industries, США). Затем кювета устанавливалась в измерительный отсек спектрометра для проведения эксперимента. Полученные данные представлены на рисунке 1 в виде зависимости растворимости RbBrF_4 в BrF_3 от температуры.

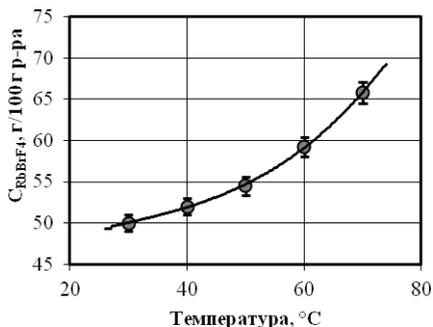


Рис. 1. Зависимость растворимости RbBrF_4 в BrF_3 от температуры

Следует отметить, что значения растворимости для обоих тетрафтороброматов, полученные при 70°C достаточно хорошо согласуются с литературными значениями [2], в то время как низкотемпературные значения имеют определённое расхождение. Однако данные, полученные в настоящей работе, следует считать более корректными вследствие того, что точность рентгенофлуоресцентного анализа значительно превосходит точность применённых в работе [2] методов химического анализа.

Список литературы

1. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук.– Томск: ТПУ, 2010.– 156 с.
2. I. Sheft, H.H. Hyman, J.J. Katz. Solubility of Some Metal Fluorides in Bromine Trifluoride // J. Am. Chem. Soc., 1953.– Т.75.– №21.– С.5221–5223.

Исследование сорбции золота на угле фирмы «Blücher»

А.А. Смороков

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.И. Крайденко

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

Способность активных углей адсорбировать благородные металлы из цианистых растворов известна уже давно [1]. Так как использование цианидов связано с повышенной опасностью, становится актуальным поиск новых веществ, способных сорбировать благородные металлы с угля, для проведения процесса обогащения.

Целью данной исследовательской работы являлось изучение основных характеристик сорбирующего угля фирмы «Blücher».

При проведении первого цикла сорбции использовался раствор, содержащий 0,0355 мг золота и 0,71 мг серебра. Данный раствор подвергался сорбции, с использованием 1 грамма угля фирмы «Blücher» при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Далее проводилось разделение раствора и угля: раствор направлялся на анализ, уголь – на десорбцию.

Десорбция осуществлялась раствором тиомочевины $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ концентрацией 50 г/л и соляной кислотой (HCl) с концентрацией 5 г/л. Было установлено, что уголь сорбировал на своей поверхности 91,13% золота и 99,97% серебра, а десорбировал – 12,36% и 0,113% соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации тиомочевины (90 г/л) и соляной кислоты (20 г/л) отмечено увеличение десорбции золота с 12,36% до 18,91%. При дальнейшем увеличении концентрации десорбирующих агентов выявлено сокращение извлечения золота в раствор до 5%.

При проведении второго цикла сорбции и десорбции изначально производилось вскрытие золота раствором тиосульфата натрия с доступом воздуха. Исследования показали, что использование данной смеси для вскрытия золота и серебра, а также для проведения сорбции и де-

сорбции являются малоэффективными (десорбция по золоту составила менее 11 %).

При проведении третьего цикла сорбции также проводилось вскрытие золотосодержащей навески с помощью смеси серной, азотной и соляной кислот. Был получен раствор, имеющий отрицательный рН. Для предотвращения окисления угля был повышен рН до интервала 1–2. Снижение кислотности раствора проводилось гидроксидом аммония. Исходное содержание золота в растворе составило 0,013992 мг, серебра – 0,021124 мг. При проведении сорбции отмечен процесс на угле, напоминающий частичное окисление. Сорбция проводилась в течение 14 часов в статичном режиме, далее – ещё 4 часа при постоянном перемешивании. После сорбции было произведено разделение угля и раствора. Раствор был отправлен на анализ, уголь – на десорбцию. Десорбция осуществлялась смесью тиосульфата натрия (0,1 моль/л), гидроксидом аммония (0,2 моль/л) и сульфатом меди. Выбор данной смеси был обусловлен анализом литературы [2, 3]. Процесс десорбции осуществлялся в течение 9 часов при постоянном перемешивании. Анализы показали, что уголь сорбировал на своей поверхности 57,625 % золота и 1,062 % серебра, а десорбировал – 57,78 % золота. Десорбция серебра не наблюдалась.

В заключение можно отметить, что уголь фирмы «Blücher» способен сорбировать на своей поверхности золото и серебро из растворов с концентрацией 0,355 мг/л золота и 7,1 г/л серебра. Ёмкость угля по золоту составила 0,03235 г/кг угля, по серебру – 0,7098425 г/кг угля. При проведении десорбции отмечено, что использование комплексообразователей (тиомочевины и тиосульфата натрия) в сочетании с кислородом воздуха, используемого в качестве окислителя является малоэффективным. Использование тиосульфата натрия в сочетании с растворённым окислителем (аммиачный комплекс сульфата меди) выявило возможность проведения количественной десорбции с угля.

Список литературы

1. Чугаев Л.В. Металлургия благородных металлов.– М.: Металлургия, 1987.– 432 с.
2. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия.– М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008.– 528 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. пер. с нем.– Л.: Химия, 1984.– 216 с., ил. – Штутгарт, 1980.

Синтез бария фторобромата(III) с применением жидкого трифторида брома и исследование его основных физико-химических свойств

В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, С.И. Ивлев,
В.В. Шагалов, И.И. Жерин
Научный руководитель – к.х.н, доцент Р.В. Оствальд

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vsobolev1989@tpu.ru*

Особое место среди окислительных фторирующих агентов занимает фторид брома(III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей химической активностью с другими фторидами галогенов, например с фторидами хлора, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости с незначительным давлением пара [1].

Однако, в ряде случаев BrF_3 является излишне агрессивным реагентом [2, 3]. С этой точки зрения определенным научным интересом представляет использование таких аналогов трифторида брома, как соединения типа Me^IBrF_4 и $\text{Me}^{II}(\text{BrF}_4)_2$, где Me^I и Me^{II} – щелочные и щелочноземельные металлы. Эти соединения являются более «мягкими» и селективными реагентами по сравнению с BrF_3 в аналитической химии благородных металлов [4], а также показали перспективные результаты при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями.

С этой точки зрения определенным научным интересом представляет использование таких аналогов трифторида брома, как соединений типа Me^IBrF_4 и $\text{Me}^{II}(\text{BrF}_4)_2$, где Me – элементы I и II группы Периодической системы химических элементов. Эти соединения зарекомендовали себя как более «мягкие» и селективные реагенты по сравнению с BrF_3 в аналитической химии благородных металлов, а так же показали перспективные результаты при взаимодействии с некоторыми органическими соединениями [5].

Если продукты взаимодействия трифторида брома с соединениями элементов I группы достаточно хорошо изучены, то данные о свойствах продуктов взаимодействия BrF_3 с соединениями элементов II группы практически не освещены в литературе [6].

Известно, что в подгруппе бериллия, единственным представителем для которого получено комплексное соединение с трифторидом брома является BaF_2 . Продуктом его взаимодействия с BrF_3 является фторобромат с общей формулой $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Шарп и Эмелеус, а так же В.Ф. Суховерхов в своих работах упоминают принципиальную возможность его синтеза и примерные границы температурной устойчивости,

но, тем не менее, на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные о свойствах этого соединения, а также кинетические и термодинамические параметры его синтеза.

Цель данного исследования – изучение процесса взаимодействия фторида бария с жидким трифторидом брома, установление состава получаемого соединения и определение его термодинамических и физико-химических свойств.

Взаимодействием фторида бария и жидкого трифторида брома синтезировано соединения вида $Ba(BrF_4)_2$. Методами термогравиметрии изучен характер его термического разложения, химическими и инструментальными методами анализа определен его количественный состав, пикнометрическим методом найдена истинная плотность $Ba(BrF_4)_2$, методом изотермической калориметрии определен тепловой эффект реакции взаимодействия BrF_3 и BaF_2 , а так же рассчитаны кинетические и термодинамические параметры этого процесса.

Список литературы

1. Бойко В.И., Жерин И.И., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. Применение фторидно-дистилляционных методов для переработки отработанного ядерного топлива // Известия вузов. Физика, 2010.– Т.11(2).– С.54–60.
2. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.44–49.
3. Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Диаграмма состояния системы $KF-BrF_3$ // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.38–41.
4. Ivlev S.I., Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate $CsBr_2F_7$ and the Monobromate $CsBrF_4$ // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, 2013.– Vol.639.– Issue.15.– P.2846–2850.
5. Жерин И.И. Фториды галогенов в технологии ядерного топлива. Синтез и применение // Известия Томского политехнического университета, 2003.– Т.306.– №5.– С.18–23.
6. Rozen S. Selective Reactions of Bromine Trifluoride in Organic Chemistry // Advanced Synthesis & Catalysis, 2010.– Vol.352.– P.2691–2707.

Применение фторгалогенатов щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе

В.Д. Супруненко, В.Б. Радченко, В.И. Соболев
Научный руководитель – к.х.н. доцент Р.В. Оствальд

*Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vladislav94ru@mail.ru*

В последнее время все больше внимания уделяется трифториду брома, как перспективному фторирующему и бромлирующему агенту в химии органических соединений. Интересной особенностью трифторида брома является его способность к электрофильному бромированию высоко-деактивированных ароматических систем. Однако, трифторид брома является весьма опасным соединением, что ограничивает его широкое использование в органическом синтезе. Таким образом, использование в синтезе органических соединений таких более безопасных и мягких аналогов трифторида брома как тетрафтороброматы щелочных и щелочноземельных металлов весьма многообещающе.

С целью оценки перспектив использования тетрафтороброматов в качестве реагентов органического синтеза на примере тетрафторобромата калия KBrF_4 (ТФБК) и бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ (ТФББ) мы впервые исследовали их реакции с п-нитробензолдиазоний тозилатом (НБДТ), как стабильной формой ароматических диазониевых солей [11], а также с нитробензолом и стиролом.

Оборудование. Спектры газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХМС) продуктов взаимодействия снимались с помощью квадрупольного хромато-масс-спектрометра TRACE DSQ на базе Научно-аналитического центра ТПУ

Исходные вещества:

1. Тетрафторобромат калия, KBrF_4 .
2. Тетрафторобромат бария, $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.
3. п-Нитробензолдиазоний тозилат, НБДТ. Нитробензол квалификации Ч, ГОСТ.
4. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72 [16].
5. Хлорид кальция, раствор, $\text{C}=0,7\text{г/мл}$.
6. Силикагель, Sigma-Aldrich Silica gel orange, $\geq 99\%$, 10087-2.5KG-R.
7. Фторид натрия, Sigma-Aldrich Sodium fluoride, $\geq 98\%$, 71522-500G.

Взаимодействие тетрафтороброматов и НБДТ в твердом виде проводилось при мольных соотношениях реагентов 3:1 в присутствии од-

ной мольной части инертного реагента NaF в качестве разбавителя. Использовались следующие навески реагентов: KBrF_4 – 183 мг (61 мг для мольного соотношения 1:1); $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ – 420 мг (140 мг для мольного соотношения 1:1); п-нитробензолдiazоний тозилат – 100 мг; NaF – 13 мг.

Общая методика эксперимента для твердых субстратов заключалась в следующем.

1. Навески веществ при комнатной температуре в упомянутых соотношениях помещают в агатовую ступку и постепенно перетирают.
2. Технический продукт заливают дистиллированной водой и интенсивно перемешивают до ее полного диспергирования в воде.
3. В полученную суспензию добавляют концентрированный раствор CaCl_2 ($C=0,7$ г\мл) для осаждения свободных ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 .
4. В полученную смесь добавляют 5 мл этилацетата для экстракции органических субстратов в органическую фазу.
5. Органической фазы очищается от смолистых примесей с помощью фильтрации через силикагель.

Взаимодействие $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ с нитробензолом. Реакция проводилась при заведомом избытке нитробензола. При оттаивании нитробензола наблюдалось пожелтение жидкой фазы и выпадение в осадок белых кристаллов – предположительно BaF_2 . Отсутствие качественной реакции ТФББ с водой говорит об окончании процесса.

Главным продуктом реакции оказывается 3-бромнитробензол без каких-либо примесей. Результаты данного опыта согласуются с экспериментами Ш. Розена, проведенными с нитробензолом и трифторидом брома.

Выводы

Тетрафтороброматы калия и бария демонстрируют повышенную реакционную способность по отношению к таким органическим субстратам как ароматические diaзониевые соли, нитробензол и стирол.

При взаимодействии реагентов преобладают реакции разложения diaзониевой соли с образованием продукта нуклеофильного замещения diaзониевой группы анионом и электрофильное bromирование. Последняя реакция доминирует в случае нитробензола, что подтверждает сходство химического поведения тетрафтороброматов калия и бария и трифторида брома

Список литературы

1. Дьячкова Т.П. Химическая технология органических веществ.– Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007.– С.37–44.
2. Орлов Г.Д., Сараев В.А. Разработка технологии, производство и применение бромхладонов (галонов).
3. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г. Промышленные фторорганические продукты // Справ. изд.– Л.: Химия, 1990.– С.221.

Синтез порошков оксидной керамики по непрерывной твердофазной технологии

Е.В. Терещенко¹, Г.А. Лунько¹, А.С. Буйновский¹,
Б.М. Кербель¹, Л.М. Кацнельсон²
Научный руководитель – д.т.н., профессор Б.М. Кербель

¹Северский технологический институт
национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
636036, Россия, г. Северск, пр.Коммунистический 65, VMKerbel@mephi.ru

²ООО НПП «Технологика»,
863033, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Портовая 303, LK783395@gmail.com

Получение ультра- и нанопорошков для производства функциональной оксидной керамики является востребованной задачей керамической технологии, относящихся к числу критических технологий федерального уровня. Одной из актуальных сфер современного производства, активно использующей для решения своих задач редкоземельные элементы, является разработка и синтез люминофоров, в частности алюминатов стронция и алюмоиттриевого граната. В России 15% от общей доли рынка редкоземельных элементов приходится на производство люминофоров.

Люминофор – это вещество, способное преобразовывать поглощаемую им энергию в световое излучение. В качестве оптически активных добавок применяются РЗЭ, их оксиды и другие соединения. Сложность синтеза подобных материалов с высокими светотехническими характеристиками связана не только с необходимостью оптимизации технологии синтеза, но и с необходимостью внедрения активаторов и соактиваторов в кристаллическую решетку основания люминофора с формированием определенного их конфигурационного порядка.

Целью нашей работы являлась адаптация и оценка перспективности использования технологии непрерывного твердофазного синтеза ультра- и наноструктурных порошков люминофоров на основе алюмината стронция SrAl_2O_4 (применяется в системах автономного, аварийно-

го освещения, пожарных, предупреждающих светознаках и т.д.) и алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (лазерной технике, светодиодах и т.д.) в условиях реального керамического производства.

Развитие производства люминофоров по технологии твердофазного синтеза позволит не только снизить себестоимость продукции с их использованием, но и вывести Россию в число производителей наукоемкой продукции, замещая импорт.

Схема непрерывного твердофазного синтеза представляет собой ряд последовательных технологических операций: механическая смесь вводится в реакционную камеру, предварительно нагретую до температуры синтеза. Твердофазные реакции протекают на уровне отдельной гранулы исходной гомогенной механической смеси. Затем термоудар и градиент температур активизирует диффузионные процессы. Следует отметить, что процесс твердофазного синтеза протекает за несколько минут, а не часов, как в классическом способе получения, что является преимуществом данной технологии. Синтезированный материал выводится из зоны реакции, сразу после синтеза. В готовом продукте отсутствуют спеки, так же возможно управлять размером и видом синтезируемых частиц.

Синтез люминофоров на основе алюминатов стронция по непрерывной твердофазной технологии в присутствии жидкой фазы оптимизированного состава позволяет при ее введении в количестве 0,5–0,75 % мас. (обычно вводят 2–8 % мас.) снизить температуру синтеза до 1220 °С и сократить время синтеза до 25–30 мин. при достижении содержания основной фазы 99±0,5%. При синтезе алюмоиттриевого граната максимальное свечение достигает 40%.

В рамках проекта по строительству в Томске завода светодиодных светильников необходима 1 тонна люминофора для покрытия годовой потребности производства. Целесообразно для такого объема производства организация высокотехнологичного малого предприятия.

Список литературы

1. Кацнельсон Л.М., Кербель Б.М. Непрерывный твердофазный синтез ультра-и наноструктурных порошков оксидных материалов для производства высококачественной функциональной керамики. // Цветные металлы, 2012.– №1.– С.70–74.
2. Кацнельсон Л.М., Кербель Б.М. Производство технологически равновесных оксидных функциональных материалов с повышенными электрофизическими параметрами. [Электронный ресурс]. // Южно-Сибирский научный вестник, 2013.– №1(3).– С.34–46. Режим доступа: http://s-sibsb.ru/images/articles/2013/1/8_34-46.pdf. ISSN 2304-1943.

Проблемы улавливания аммиака и пыли при фторировании минерального сырья фторидом и гидродифторидом аммония

М.А. Тихонов

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

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, imax927@gmail.com

Кафедра химической технологии редких рассеянных и редкоземельных элементов Национального Исследовательского Томского Политехнического Университета ведет активную работу в направлении исследования процессов фторирования и гидродифторирования минерального сырья с помощью фторидов аммония. В ходе проведения данных процессов в барабанной вращающейся печи, образуются фтораммонийный комплекс элемента, аммиак и вода в газообразной форме. Порядка 10% загружаемого сырья уносится с пылью, поэтому разработка эффективных схем пылегазоулавливания весьма актуальна.

На данный момент используется стандартная схема пылегазоулавливания (рисунок 1) состоящая из четырехкамерного пылеуловителя лабиринтного типа, циклона и насадочной абсорбционной колонны, после пылеуловителя перед циклоном расположен центробежный вентилятор, который нагнетает тонкую пыль в циклон и газы в колонну. В насадочной колонне улавливается аммиак и остаточные пары воды.

Проведенные исследования показали, что степень очистки газа не превышает 5%, а так же массовая доля аммиака достигает 7%. Из чего

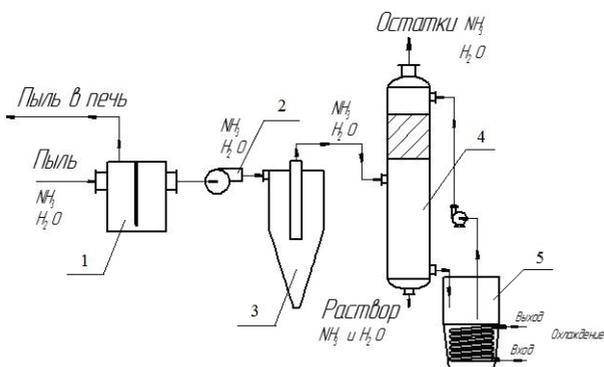


Рис. 1. Аппаратурная схема пылеулавливания

1 – пылеуловитель; 2 – центробежный вентилятор; 3 – циклон; 4 – абсорбционная колонна; 5 – конденсатор.

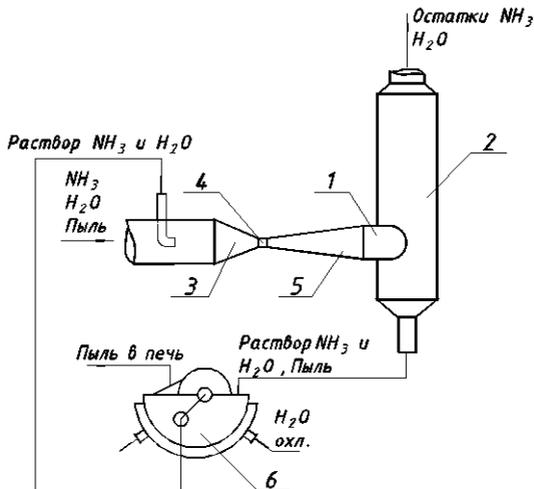


Рис. 2. Схема скруббера Вентури

1 – труба-распылитель; 2 – циклон-каплеуловитель; 3 – конфузор;
4 – горловина, 5 – диффузор, 6 – барабанный вращающийся фильтр.

был сделан вывод о нецелесообразности использования абсорбционной колонны в дальнейшем.

Для решения проблемы улавливания аммиака и пыли при фторировании минерального сырья фторидом и гидродифторидом аммония необходимо спроектировать скруббер Вентури.

Газ, содержащий аммиак, воду пыль входит в конфузор и его скорость увеличивается. При помощи форсунки, в конфузор подается вода. Скорость газа, в горловине, достигает 40–150 м/с. В высокоскоростном потоке газа, вода разделяется на мелкие капли. Капли интенсивно смешиваются с частицами пыли, что приводит к их укрупнению. Скорость газа в диффузоре значительно падает, продолжается коагуляция пыли. В каплеуловителе газ освобождается от частиц пыли.

По предварительным расчетам, данный метод позволит достичь степени очистки газа в 90%, а так же получить раствор аммиака, необходимый для дальнейших технологических операций.

Получение диоксида титана рутильной формы из фтористых солей титана

Д.Ш. Файзуллаев

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

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dauletpu@gmail.com

Диоксид титана входит в число важнейших неорганических соединений, уникальные свойства которого определяют научно-технический прогресс во многих секторах экономики. В настоящее время уровень потребления диоксида титана в России соответствует 0,4 кг на душу населения, в индустриально развитых странах этот показатель составляет 4 кг, что для России соответствует годовой потребности в количестве 600000 тонн. В связи с этим потребление диоксида титана будет неуклон-

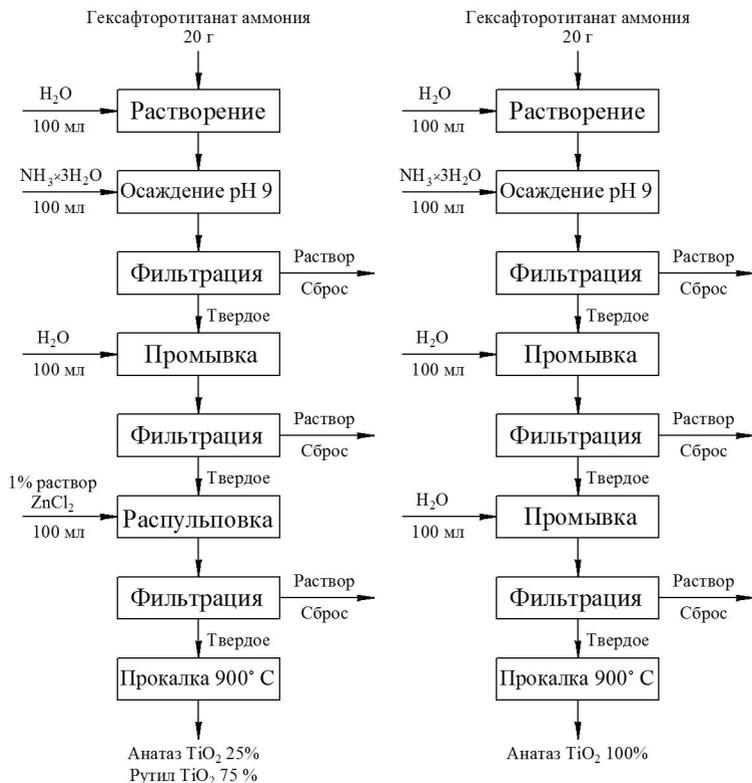


Рис. 1. Технологическая схема получения диоксида титана

но расти.

Существующие технологии переработки титанового сырья (серно-кислотный и хлорный методы) были внедрены в середине двадцатого столетия. Данные способы являются энергоёмкими, многостадийными и не соответствуют современным требованиям экологии.

Приоритетным направлением считается безводная, безотходная и экономичная технология переработки ильменита с помощью фторидов аммония. Фторирование титанового сырья проводили в барабанной вращающейся печи, далее подвергали фторированный продукт сублимационному разделению на титановую и железистую составляющие. Железистую составляющую подвергают пирогидролузу водяным паром с образованием оксида трехвалентного железа и фторида водорода, а титановую составляющую подвергают аммиачному осаждению, с получением гидратированного диоксида титана, который прокаливают при температуре 900 °С.

Существенным недостатком способа является невозможность получения диоксида титана рутильной формы кристаллической решетки, получается на 95% анатаз.

Благодаря более плотной упаковке ионов в кристаллах рутил превосходит анатаз по стабильности, плотности, твердости, показателю преломления, диэлектрической постоянной и обладает пониженной фотохимической активностью. При температуре выше 950 °С анатаз пе-

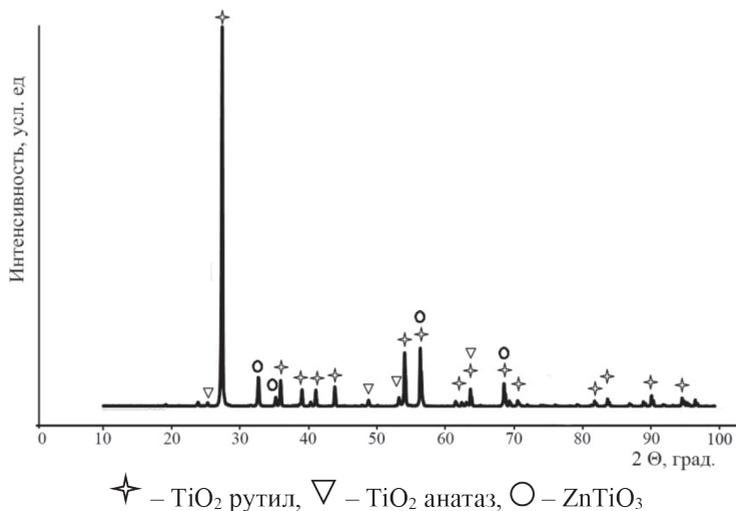


Рис. 2. Рентгенограмма TiO_2 рутильной формы

реходит в рутил, но полученный при этом рутил отличается высокой абразивностью и низкой дисперсностью.

Основной задачей работы является введение в гидротированный диоксид титана при распульповке и промывки известной рутилизирующей добавки, в работе применена добавка хлорида цинка.

На рисунке 1 представлены схема экспериментов по осаждению диоксида титана из раствора гексафторотитаната аммония с использованием хлорида цинка при второй промывке и без нее.

Для доказательства наличия необходимой модификации с полученными образцами проводили рентгенографические исследования (рисунок 2).

Объектом дальнейших исследований является нахождение оптимального количества рутилизирующей добавки.

Окислительное потенциометрическое титрование урана в водных растворах

Д.А. Харченко

Научный руководитель – к.т.н., ассистент каф. ХТРЭ, А.Н. Страшко

Томский политехнический университет

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

В настоящее время потенциометрический метод анализа играет важную роль в современной аналитической химии, поскольку позволяет количественно определить вещества с малой концентрацией в растворах.

В основе потенциометрии лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона, которая описывается уравнением Нернста. Измерения проводят при замыкании гальванической цепи практически в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения, погруженными в анализируемый раствор [1].

Целью данной работы является разработка и апробирование методики определения содержания урана в растворах и дальнейшего внедрения в учебный процесс.

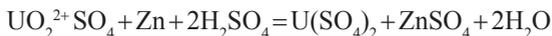
В качестве метода анализа выбрали электрохимический метод анализа – потенциометрическое титрование. Данный метод позволяет определить содержания компонентов в растворах с высокой точностью и не требует больших затрат на проведение эксперимента.

Проводилась компьютерная обработка результатов.

Эксперимент проводили в несколько стадий:

1. Получение сульфатов U^{4+} .
2. Окислительное потенциометрическое титрование до U^{6+} и определение точки эквивалентности
3. Расчет концентрации урана в растворе и определение погрешности результатов измерений.

Для приготовления раствора U^{4+} использовали Zn водород, который выделяется в результате взаимодействия Zn с H_2SO_4 по реакции [2, 3]:



Процесс интенсифицировали перемешиванием на лабораторном шейкере в течении 30 минут.

Для проведения окислительного титрования использовали $KMnO_4$. Процесс окисления проводили по реакции [2, 3]:



Перемешивание раствора осуществлялось с помощью магнитной мешалки. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а в качестве индикаторного электрода – тройной платиновый.

Результаты титрования позволяют определить точку эквивалентности, находящейся на перегибе экспериментальной кривой. Точка эквивалентности также подтверждается визуальным изменением окраски раствора.

Таким образом, для 53,55 мг урана находящихся в растворе по данной методике было определено 52,14 мг. Погрешность составила 2,7%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что возможно эффективное определение содержания урана путем окислительного потенциометрического титрования. Полученные результаты свидетельствуют о возможности проведения данной методике в учебном процессе.

Список литературы

1. Гиндуллина Т.М., Мамаева Е.А., Бакибаева А.А., Таргынова М.И. Электрохимические методы анализа: учебное пособие.– Томск: Изд. ТПУ, 2008.– 148 с.
2. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н., Ворошилов Ф.А. Основы электрохимических методов анализа: учебное пособие. Часть 1.– Томск: Изд. ТПУ, 2013.– 101 с.
3. Каляцкая Г.В., Страшко А.Н. Химия и аналитическая химия урана и тория: учебное пособие.– Томск: Изд. ТПУ, 2011.– 80 с.

Сернокислотное вскрытие монацитового концентрата в присутствии бифторида аммония

С.А. Чалов, К.В. Обмуч

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

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chalov1991@mail.ru

В технологии редких металлов давно требуется решения проблема переработки монацитового концентрата. Особый интерес вызывает извлечение из монацитового концентрата редкоземельных элементов, которые незаменимы в высокотехнологичных производствах и на мировом рынке существует на них постоянный спрос.

Существующие в мире методы переработки монацитового концентрата (кислотный и щелочной способы вскрытия) имеют свои преимущества и недостатки. Один из недостатков данных методов связан с большим объемом перерабатываемых растворов и не достаточной полнотой вскрытия концентрата [1]. Так же существенным недостатком является постоянно возрастающая стоимость на вскрывающие монацит реагенты (серная кислота H_2SO_4 и каустическая сода $NaOH$) при отсутствии их полной регенерации в технологической цепочке. Эти недостатки связаны с достаточно высокой степенью кристалличности структуры монацита (образованием твердых растворов) [1–3].

Целью данного исследования является разработка эффективной технологии переработки монацитового концентрата с выделением ценных компонентов – редкоземельных элементов, урана, тория.

В качестве химического реагента вскрывающего монацитовый концентрат предлагается использовать бифторид аммония (NH_4HF_2), который представляет собой твердое кристаллическое вещество, не представляющее опасности при различных технологических операциях, а также он не является дефицитными и дорогостоящим реагентом, он широко используется в промышленности. NH_4HF_2 проявляет высокую химическую активность в расплавленном состоянии при $t = 120–130^\circ C$ [4]. Его возможно регенерировать, что позволяет организовать замкнутый производственный цикл. Для увеличения степени вскрытия наши эксперименты по разложению монацита были проведены с добавлением к NH_4HF_2 серной кислоты.

В ходе работы были исследованы два способа вскрытия монацитового концентрата: 1. выщелачивание при атмосферном давлении; 2. автоклавное выщелачивание. Ниже представлено их описание.

Описание технологического процесса переработки монацитового концентрата:

1. Вскрытие при атмосферном давлении.
 - 1) Измельчение монацита проводили до 1–10 мкм без классификации;
 - 2) Шихта готовилась в следующих соотношениях:

монацита	NH_4HF_2	H_2SO_4 (1:1)
0,5 г	от 1 до 4 г (шаг 0,5 г)	2 мл

- 3) В течение 1 часа смесь выдерживали при температуре 140–160 °С. Затем поднимали температуру до 300–350 °С. Получается порошкообразный материал пригодный для выщелачивания;
- 4) После удаления летучих продуктов, спек выщелачивали 0,1 н. раствором H_2SO_4 .
2. Автоклавное вскрытие.
 - 1) Измельчение монацита проводили до 1–10 мкм без классификации;
 - 2) Загрузка автоклав приготовленной шихтой осуществлялась в следующем соотношении:

монацита	NH_4HF_2	H_2SO_4 (1:1/1:2/конц.)
0,5 г	от 0,5 до 1,5 г (шаг 0,5 г)	от 2 до 6 мл (шаг 2 мл)

- 3) В течении 1 часа смесь выдерживалась при температуре 200 °С под давлением. Полученный материал отправлялся на выщелачивание;
- 4) После удаления летучих продуктов, спек выщелачивали 0,1 н. раствором H_2SO_4 .

Оба эксперимента дали хорошие результаты. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. При использовании смеси NH_4HF_2 и H_2SO_4 возможно вскрыть монацит с извлечением не менее 95 % РЗЭ, 98 % Th и 100 % U.
2. При использовании смеси NH_4HF_2 и H_2SO_4 возможно отделить фосфор от редкоземельных и радиоактивных элементов.

Список литературы

1. Большакова К.А. Технология редких и рассеянных элементов. Под ред.– М.: Высшая школа, 1969.– Т.2.– С.284–285.
2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов.– М.: Металлургия, 1991.– С.353–354.
3. Коровин С.С., Дробот Д.В. Редкие и рассеянные элементы. Химия и техно-

логия.– М.: Мисис, 1999.– Т.2.

4. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. Свойства и реакции фторидов аммония / Успехи химии, 1984.– Т.53.– Вып.9.– С.1463–1492.

Комплексная переработка пиритного огарка

Р.Р. Шарафутдинов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.И. Крайденко

Томский политехнический университет

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

Одна из актуальных проблем современности это нехватка природных ресурсов, особенно энергетических и минерального сырья. Основа нехватки минеральных ресурсов в том, что человечество берет из недр Земли во много раз больше, чем использует. Потери минерального сырья происходят при его добыче, обработке и транспортировке [1].

В связи с сокращением количества богатых месторождений, как в России, так и за рубежом, в последние годы неуклонно растет интерес к альтернативным источникам, таким как техногенные объекты, отвалы старых месторождений, отходы различных производств.

В данной работе в виде альтернативного источника минерального сырья рассматривается пиритный огарок. Пиритный огарок – это отходы, образующиеся при переработке железного колчедана (FeS_2 , пирита) в серную кислоту.

Первоначальная задача – извлечение железа, для концентрирования микрокомпонентов и более легкого их извлечения.

Как видно из результатов анализа содержание железа достигает 51,2%, которое находится в отходах в виде минералов Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

Рыночная стоимость высокочистого железа составляет 1200 USD [2], следовательно, переработка отходов с содержанием железа в нем 51,2% является выгодной и перспективной, особенно если учесть, что переработка отходов в основном требует меньших капиталовложений, чем разведка и разработка новых месторождений. Это объясняется тем, что техногенные месторождения находятся в районах уже с развитой инфраструктурой, что в свою очередь существенно сокращает сроки для освоения таких месторождений. А так же себестоимость товарной продукции из промышленных отходов гораздо меньше, чем из руд

Таблица 1. Состав пиритного огарка

Вещество	Fe	Ca	Si	Zn	Cu	Al	Au	Ag
Содержание, %	51,2	2,2	18	1	0,23	13	2 г/т	10 г/т

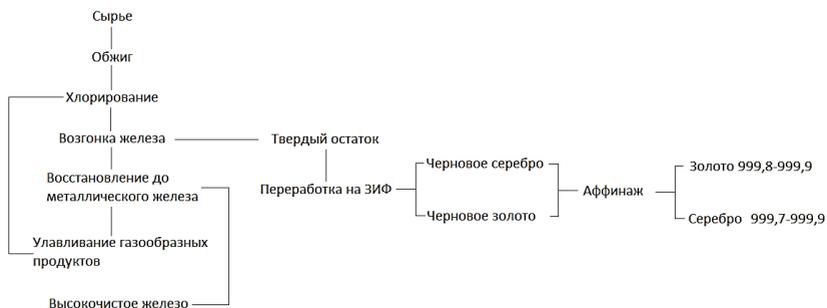


Рис. 1. Принципиальная схема переработки пиритного огарка

добываемых традиционными способами.

Получение высокочистого железа можно провести по «сухому методу», что включает в себя хлорирующий обжиг с дальнейшей возгонкой трихлорида железа и восстановление до металлического железа водородом.

В результате процесса возгонки FeCl_3 , остается твердый остаток, что является концентратом микрокомпонентов, который отправляется на извлечение Au и Ag.

Можно подсчитать, что содержание Au и Ag в концентрате примерно составит 8 г/т и 40 г/т соответственно. Нормальным содержанием золота в рудах для переработки на Золото извлекательной фабрике (ЗИФ) является 4 г/т [3]. Так же попутно можно извлекать серебро, концентрация в 40 г/т обеспечивает рентабельность данного процесса. Следовательно, поставлять данный концентрат для переработки на ЗИФ будет выгодно. Схема комплексной переработки пиритного огарка по данному методу будет выглядеть следующим образом:

Таким образом, в ходе исследований была разработана технологическая последовательность операций, позволяющих провести полную комплексную переработку пиритного огарка, которая позволит выгодно утилизировать данный вид отходов.

Список литературы

1. Специализированный журнал по вопросам обогащения полезных ископаемых «Обогащение руд» ИД «Руда и Металлы».
2. <http://www.alibaba.com>.
3. Бочаров В.А., Абрютин Д.В. Технология золотосодержащих руд.– Издательство: МИСиС Год: 2011.– С.420.

Секция 6

**Охрана окружающей
среды и рациональное
использование природных
ресурсов****Получение сорбентов из отходов растениеводства**

О.О. Вторушина, Д.А. Субботина, С.А. Бетц
Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин

*Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, htie@mail.ru*

В процессах нанесения гальванических покрытий образуются высокотоксичные сточные воды, содержащие соединения тяжелых металлов. Попадая в водные объекты, недостаточно очищенные стоки с содержанием хрома, никеля, меди, цинка оказывают негативное воздействие на живые организмы, в том числе канцерогенное и мутагенное. В связи с этим в гальваническом производстве требуется применять современные технологии очистки сточных вод, позволяющие максимально извлечь соединения металлов. Одним из наиболее эффективных способов удаления металлов является сорбционный, при этом актуальной является замена традиционно применяемых сорбентов на новые, которые могут быть получены из различного сырья, в том числе из отходов растениеводства.

Учитывая, что Алтайский край является аграрной территорией, на которой сосредоточено большое количество перерабатывающих предприятий, в качестве основы для получения сорбентов можно рассматривать образующиеся на них отходы: лузгу подсолнечника и гречихи, костру льна, древесные опилки и т.д. Нами в качестве материала для получения сорбентов была выбрана лузга подсолнечника.

С целью увеличения сорбционной емкости лузги она была подвергнута модификации растворами соляной кислоты и ортофосфорной кислот (0,5 н) и гидроксидом натрия (500 мг/л).

Первоначально были определены механические свойства необработанной и модифицированной лузги. Результаты представлены в таблице 1. Как видно, материалы на основе лузги имеют высокие значения

Таблица 1. Механические свойства лузги подсолнечника

Параметр	Без модификации	Модификатор		
		HCl	H ₃ PO ₄	NaOH
Насыпная плотность, кг/м ³	116,8	110,8	119,4	112,3
Механическая прочность, %	98,2	96,0	95,2	96,4
Влажность, %	6,6	4,4	7,0	7,7
Зольность, %	3,0	0,6	0,8	14,4
Суммарный объем макропор, г воды/г сорбента	4,6	1,9	2,5	2,0

механической прочности – до 98,2%. Однако максимальный суммарный объем макропор наблюдается у необработанной лузги – 4,6 г/г. Зольность модифицированной гидроксидом натрия лузги значительно выше по сравнению с другими и достигает 14,4%.

На следующем этапе была исследована сорбционная емкость материалов по отношению к ионам никеля в статических условиях. Для этого наводились модельные растворы с концентрациями ионов никеля от 10 мг/л до 2000 мг/л. В полученные растворы помещали навески сорбентов массой 1 г, после чего колбы с растворами в течение 40 минут перемешивали, далее проводили анализ растворов на содержание ионов никеля на фотоколориметре. Результаты изучения статической емкости

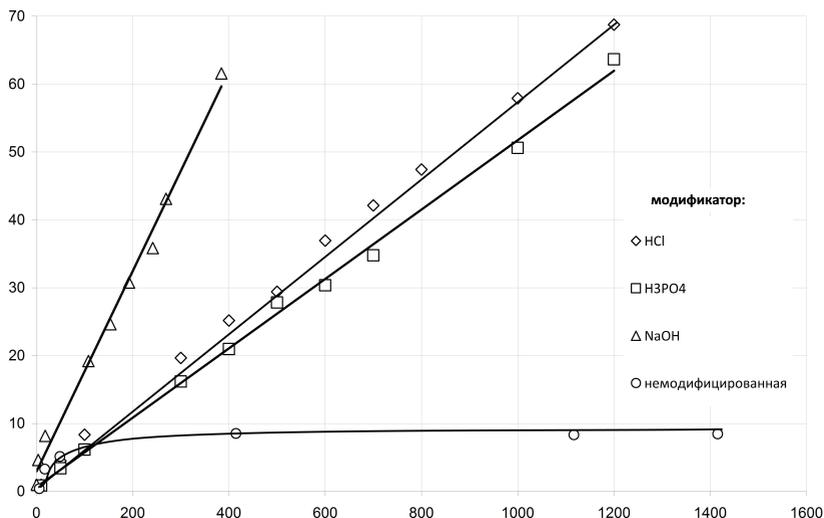


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов никеля различными сорбентами на основе лузги подсолнечника

представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 1, максимальная сорбционная емкость не-обработанной лузги составляет порядка 8,5 мг/г, модификация ее значительно увеличивает – до 69 мг/г при обработке соляной кислотой. Отмечено, что для модифицированной лузги число адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о возможности использования лузги подсолнечника в качестве сорбента для очистки воды от соединений никеля.

Сравнительный анализ экологического и природоохранного законодательства России и Германии

О.В. Дорошенко

Научный руководитель – к.и.н., доцент С.А. Дукарт

*Западно-Сибирский филиал Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Российская академия правосудия»*

634050, Россия, г. Томск, пл. Ленина 2, HWBEK@sibmail.com

Соотношение Германии и России в области экологического и природоохранного законодательства, обусловлено, во-первых, высоким уровнем развития в них системы природоохранного законодательства; во-вторых, сходством в подходе к решению ключевых проблем правовой охраны окружающей среды.

Цель работы: разработка базовых принципов совершенствования отечественной системы экологического и природоохранного законодательства.

Задачи: 1) изучение экологического и природоохранного законодательства; 2) рассмотрение экономических и иных мер в сфере охраны окружающей среды; 3) оценка процессуальных норм в экологическом законодательстве.

Анализ законодательства выявил, что ни в одном нормативном правовом акте РФ нет понятия экологически значимой информации, отсутствуют процедура ее предоставления. При осуществлении государством экологической и природоохранной политики прослеживается приоритет экономических интересов над экологическими. Кроме того, в РФ в сфере охраны природы применяются, как правило, публичные средства, а частные, напротив, игнорируются [1].

В Российской Федерации отсутствует экологическое стимулирование предпринимательства (в ФРГ, например, выплачиваются субсидии прямого и косвенного характера); наблюдается недостаток внедрения новых технологий, а также недостаток выделения финансов на решение экологических задач.

Экологическое право Германии носит более императивный характер, чем в России. Требования и запреты, содержащиеся в германском экологическом законодательстве, строго соблюдаются каждым, что обеспечивается, в первую очередь, неотвратимостью наказания за экологические правонарушения [2]. Также, в России, в отличие от Германии, наблюдается низкий уровень развития института рециклинга (переработка отходов).

Важное место в экологическом праве Германии занимает экологизация образования. В России на сегодняшний день ведется борьба с экологическим правовым нигилизмом, но принятых мер пока недостаточно [3].

Сегодня в экологическом законодательстве РФ наблюдается разрозненность правового материала. В РФ часто материальные и процессуальные нормы, располагаются не рядом и даже не в одном акте. Например, статья 37 ФЗ «О недрах РФ» определяет область деятельности, указывает федеральные органы, реализующие эту деятельность (материальные нормы), а порядок ведения контроля регулируется Положением «О государственном надзоре за геологическим изучением, рациональным использованием и охраной недр». Считаем, решением данной проблемы будет создание Экологического кодекса, регулирующего комплексную отрасль права, включающую всю совокупность отношений, связанных с природой (земельное, горное, водное право и т.д.).

Сравнительно-правовое исследование экологического и природоохранного законодательства России и Германии позволяет сделать вывод о том, что германский опыт экологического и природоохранного правового регулирования должен способствовать совершенствованию российского права в данной сфере. В РФ, в отличие от ФРГ, отсутствует экономическая основа для осуществления экологических прав граждан, наблюдается невысокий уровень экологического правосознания, не соблюдается принцип неотвратимости ответственности за экологические правонарушения, а также прослеживается разрозненность процессуального экологически-правового материала. Это все можно позаимствовать у Германии.

Список литературы

1. Боголюбов С.А. Соотношение публично-правовых и частноправовых средств в обеспечении экономических прав граждан // Журнал российского права, 2005.– №7.– С.24.
2. Stehling F. Umweltökonomik.– Ulm: Distribbooks Int'l+inc, 2007.– P.167.
3. Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10 января 2002 г. №7-ФЗ // Собрание законодательства РФ, 2002.– №2.– Ст.133.

Современные тенденции в обезвреживании некондиционных пестицидов

З.С. Елемесова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

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

Использование химических препаратов является неотъемлемым фактором возделывания с/х культур, и уже к 80-ым годам XX века оно достигло наибольших масштабов. Однако, до сих пор, проблема уничтожения значительного количества неиспользованных пестицидных препаратов весьма актуальна. По результатам инвентаризации Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (Food and Agricultural Organization) на 2006–2008 г., количество некондиционных пестицидов в мире достигло 300 тыс. т., при этом 100 тыс. т. от общего объема приходится на долю России [1].

Хранение непригодных пестицидов является угрозой загрязнения окружающей среды и создает потенциальную опасность возникновения чрезвычайных ситуаций. Более 40% от общего количества используемых в мире пестицидов приходится на фосфорорганические соединения. Фосфорорганические пестициды достаточно токсичны и могут повлиять на здоровье людей и животных [2].

Целью данной работы является анализ существующих методов обезвреживания подобных экотоксикантов и выявление наиболее экологичного, эффективного и управляемого процесса детоксикации некондиционных пестицидов.

Одним из способов утилизации запасов непригодных пестицидов является сжигание в специальных высокотемпературных сжигателях, результатом которых является разрушение действующего вещества (ДВ) пестицида до газов, а также до золы и шлака. Промышленные сжигатели имеются в достаточно ограниченном количестве даже в развитых

странах [3], а в развивающихся таких установок еще нет.

Другой способ – высокотемпературная плазменная утилизация при высоких температурах ($> 1500^{\circ}\text{C}$) [4]. Преимуществом технологии является ее универсальность, малые габариты установки. Основным недостатком технологии является энергозатратность [3].

Наиболее перспективным способом деструкции токсичных веществ является жидкофазное окисление [5]. В качестве химических реагентов используются кислород, озон, перманганаты, бихроматы, реактив Фентона и др. [6]. Окислительные методы находят свое применение в связи с тем, что обезвреживание сильнодействующих ядовитых веществ возможно благодаря общей способности всех органических веществ к необратимой окислительной деструкции. Процесс окисления можно регулировать и контролировать, в отличие от высокотемпературных процессов. Именно поэтому можно говорить, что окислительные методы обезвреживания пестицидов являются актуальными на сегодняшний день [7]. Наибольший интерес представляют комбинированные процессы, которые интенсифицируются за счет различных катализаторов, электрического тока, УФ-облучения и др., т.к. эффективность данных процессов значительно выше.

Исследуется метод деструкции различных органических веществ, в том числе и фосфорорганических. Суть, которого заключается в деструктивном окислении некондиционных пестицидных препаратов в среде электрогенерируемого окислителя. Процесс протекает в мягких условиях, где продуктами окисления являются малотоксичные органические соединения. Одним из главных достоинств метода является возможность обезвреживания смеси пестицидов неизвестного состава и разного агрегатного состояния. Также подтверждена экологическая безопасность данного метода [8].

Список литературы

1. Профилактика и утилизация просроченных пестицидов. // Food and Agricultural Organization. <http://www.fao.org/>.
2. Василькова М.В., Пылаева Г.И., Синцов К.Н., Злобин А.А. // Мат-лы V междунар. конф. Наука и образование для целей биобезопасности, 2008.– С.23–25.
3. Буков Н.Н., Панюшкин В.Т., Надыкта В.Д., Стрелков В.Д. // Мат-лы V междунар. конф. Наука и образование для целей биобезопасности, 2008.– С.15–19.
4. Одинцов А.Н. // Вістник СевНТУ, 2011.– №119.– С.154–157.
5. Brillas E., Sires I., Oturan M. A. // Chem. Rev., 2009.– №109.– С.6570–6631.
6. Волгина Т.Н., Новиков В.Т., Регужева Д.В. // Ползуновский вестник, 2010.– №3.– С.166–170.

7. Кукурина О.С. Окислительное обезвреживание органических пестицидных препаратов.– Изд-во LAP LAMBERT, 2013.– 141 с.
8. Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Мокринская Е.В. // Фундаментальные исследования, 2013.– №8.– С.565–569.

Исследование промежуточных продуктов деструкции фенола электрогенерируемым окислителем

Е.В. Зангиева

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

Томский политехнический университет

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

При промышленном производстве пластмасс, поверхностно активных веществ, ароматических кислот и т.д. образуются сточные воды, содержащие фенолы. В связи с этим, проблема глубокого окисления фенолов остается актуальной. Так же важна идентификация промежуточных продуктов окисления фенолов, так как они могут быть более токсичными, чем сам фенол. В работе [1] был предложен метод жидкофазного глубокого окисления фенола и его производных. При этом окислитель синтезируется *in situ* при пропускании электрического тока через сернокислотные растворы, содержащие фенол. Предложенная схема окисления является типичной для процессов в жидкой фазе и выглядит так: фенол \rightarrow о,п-гидрохинон \rightarrow о,п-бензохинон \rightarrow дикарбоновые кислоты \rightarrow CO_2 и H_2O .

В настоящей работе проведены исследования по идентификации промежуточных и конечных продуктов методами, ИК- и УФ-спектrophотометрии, газовой хроматографии с масселективным детектором и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

При проведении данного метода было подтверждено, что максимальная скорость деструкции фенолов достигается при концентрации серной кислоты 30% и плотности тока равной 0,108 А/см². Так же было установлено, что без отвода тепла реакции уменьшается пенообразование.

Результаты УФ-спектrophотометрии (рис. 1) подтвердили образование наиболее стабильного промежуточного продукта о,п-бензохинона (область поглощения 245 нм). В ближней области УФ-спектра поглощает как сам фенол, так и все кислородсодержащие соединения, поэтому поглощение при 210 нм наиболее интенсивно.

Снижение интенсивности поглощения как при 270 нм, так и при 210 нм и 245 нм может указывать на деструкцию исходного фенола и его

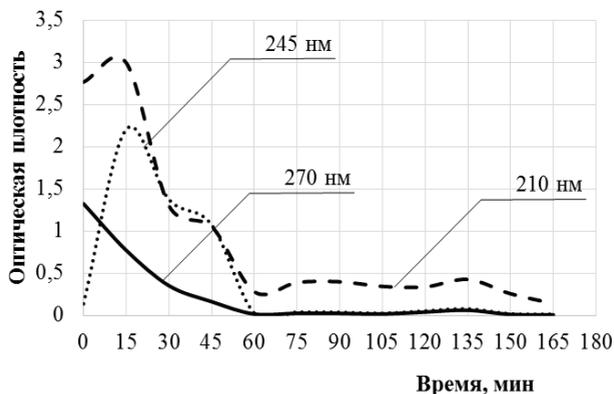


Рис. 1. Изменение оптической плотности поглощения проб от времени электролиза раствора с начальной концентрацией фенола 1 г/л

промежуточных продуктов окисления за 3 часа электролиза.

Кроме того, каждая проба была проанализирована на газовом хроматографе Agilent с масспектрометром, в процессе данного анализа были идентифицированы продукты окисления фенола: гидрохинон, бутановая кислота, бутеновая кислота, и преимущественно уксусная кислота.

Установив качественный состав продуктов окисления фенола был установлен количественный состав по исходному веществу – фенолу, первому промежуточному продукту – гидрохинону и основному продукту реакции – уксусной кислоте. Определение проводилось на га-

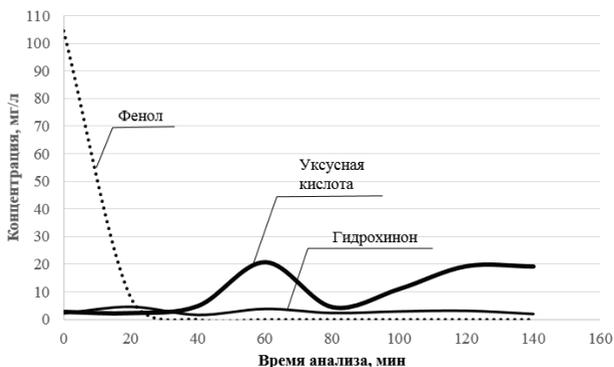


Рис. 2. Количественное определение исходных веществ и продуктов электролиза

зовом хроматографе «Хромос GX-1000» методом внешнего стандарта (рис. 2)

После электролиза в реакторе остается осадок, который был отфильтрован и проанализирован на ИК спектрометре. Результаты показали, что данное вещество является сульфатом свинца, которое образовалось вследствие разрушения электродов.

Итак, установлено, что деструкция фенола под действием электрогенерированного окислителя происходит через образование гидрохинона до монокарбоновых кислот: бутеновой, бутановой и, в основном, уксусной кислоты.

Список литературы

1. Кукурина О.С., Новиков В.Т., Штыкина А.В.. Разработка жидкофазного метода глубокого окисления фенолов // Известия Томского политехнического университета, 2007.– №3.– Т.311.
2. Кукурина О.С. Окислительное обезвреживание органических пестицидных препаратов // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– С.141.

Изучение адсорбционной активности сорбента мха *Sphagnum Dill*

Д.В. Искрижицкая, А.А. Орешина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Для ликвидации разливов нефти в настоящее время производится и применяется приблизительно двух сотен всевозможных сорбентов. Они подразделяются на природные органические, неорганические, а также органоминеральные и синтетические. Перспективным материалом является природный сорбент торфяной мох (*Sphagnum Dill.*). В основном мох растет густыми дерновинами по болотам и сырым местам, которые в изобилии составляют фауну Севера Томской области. Он образует главную массу торфа, по залежам которого Томская область занимает второе место в России.

Сфагнум обладает высокой способностью к поглощению не только влаги, но и нефтепродуктов. Основу мха составляют твердые полимеры целлюлозной природы, гуминовые кислоты, лигнин, гемицеллюлоза (гидрофильная часть) и минеральные компоненты. Гидрофильность сорбентов способствует тому, что вода легко сорбируется в структуре материала, пока нефть удерживается на поверхности сорбента за счет

адгезионных сил. Гидрофобными составляющими частями сорбентов являются битумы мха. Значительное количество и многообразие функциональных активных групп (ОН, СООН и др.) в твердых компонентах мха (преимущественно в гуминовых веществах) обуславливают его большую ионообменную и сорбционную способность.

С углеводами растений связан лигнин. Существует его химическая связь с гемицеллюлозами, а также возможность β -фенилглюкозидной связи с полисахаридами клетки.

Гидрофильную часть мха составляют твердые полимеры целлюлозной природы (45–85%), белки (5–10%) – и минеральные компоненты. Гидрофобной составляющей частью мха являются липиды (5–10%).

Объектами исследования были взяты *Sphagnum Dill*, модифицированный мох (обработанный уксусной кислотой), Nature Corb Канадского производства и активированный уголь.

Для оценки адсорбционной способности мха использовали стандартную методику (ГОСТ 4453-74). За меру активности принимается количество красителя метиленового голубого (МГ), который поглощается из раствора.

По технологической классификации красителей метиленовой голубой (метиленовая синь) считается главным (катионным) красителем. МГ относится к теазиновым красителям по химической классификации, входящих в группу хиноиминных красителей, производных фенотиазина.

Для определения области поглощения МГ был снят УФ – спектр на спектрофотометре EVOLUTION при длине волны от 400 до 800 нм. На спектре присутствуют две полосы поглощения при длине волны 612 и 668 нм. Калибровочные графики были построены, пользуясь эталонными растворами чистых веществ. Все дальнейшие расчеты концентраций МГ в сорбенте и остаточную концентрацию в растворе определяли с использованием калибровочных графиков.

Величина адсорбции рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{a}{m} \quad (1)$$

A – вес МГ, поглощенного 1 г сухого мха мг/г; a – вес МГ, поглощенного навеской мха, мг; m – вес сухого мха, г.

Величина a находится по разнице между содержанием МГ в растворе до и после адсорбции:

$$a = (C_o - C) \cdot V \quad (2)$$

C_o – начальная концентрация МГ в растворе, мг/дм³; C – концентрация МГ в растворе после адсорбции, мг/дм³; V – объем раствора МГ,

Таблица 1. Накопление МГ в сорбенте

Длина волны, нм	[С] мг/л	[С] мг/л	[С] мг/л	[С] мг/л
	Модифиц.мох	Сфагнум	Nature Corb	АУ
612	21	19	21	25
668	22	20	20	25

который равен 0,025 дм³.

Результаты расчета сведены в таблицу.

Как показали исследования, модифицированный мох с увеличением гидрофобности в структуре обладает большей реакционной активностью по сравнению с исходным мхом, и по своим свойствам приближен ко мху Канадского производства.

Список литературы

1. Артемьев А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений. Вода: химия и экология, 2008.– №1.– 19–25 с.

Химическая модификация сорбента мха *Sphagnum Dill*

Д.В. Искрижицкая, А.С. Пименова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Добыча и переработка нефти всегда сопровождается выбросом в окружающую среду различных углеводородов, что приводит к нарушению экологического баланса, обуславливающего нормальное функционирование экосистемы. Для ликвидации последствий разливов нефти по поверхности воды используется комплекс последовательных операций, который включает сбор нефти бонами (грубая очистка), так и ликвидацию нефтяных пленок различными сорбентами. Сорбенты подразделяются на природные органические, неорганические, а также органоминеральные и синтетические. Внимание заслуживают природные волокнистые материалы, солома, шелуха злаков, опилки, торф. Особое место занимает целлюлоза, поскольку является основным компонентом растительных материалов. Перспективным материалом является природный сорбент торфяной мох (*Sphagnum Dill.*) – беловато-зеленый мох («белый мох»), растущий на всех болотах с бедными почвами. На сегодняшний день насчитывается более 40 его разновидностей. Мох растет

вертикально, одновременно к низу растение отмирает и превращается в торф. В связи с этим только верхушка (5–10 см) являются живыми и способными к фотосинтезу. По данным [1] в состав мха входит 3–10% золы, 45–85% углеводов, 5–10% белков и 5–10% липидов.

Таким образом, структуру мха составляют полимеры целлюлозной природы, гуминовые кислоты, лигнин, гемицеллюлоза (гидрофильная часть) и минеральные компоненты. Эти вещества в большом количестве содержат гидрофильные группы. Гидрофильность сорбентов способствует тому, что вода легко сорбируется в структуре материала, что может снижать плавучесть сорбента. Гидрофобными составляющими частями сорбентов являются липиды, битумы моха. Значительное количество и многообразие функциональных активных групп (ОН, СООН и др.) в твердых компонентах мха (преимущественно в гуминовых веществах) обуславливают его большую ионообменную и сорбционную способность. Однако нефтепоглощение, как основной показатель сорбента, можно значительно увеличить за счет повышения его гидрофобности.

Большое количество гидроксильных и гликозидных групп позволяет проводить модификацию целлюлозы.

Объектом исследования был взят мох *Sphagnum Dill.*

Синтез сложных эфиров целлюлозы этерификацией гидроксильных групп действием органических и минеральных кислот является основным методом химической переработки целлюлозы.

В качестве ацелирующего агента были выбраны хлоруксусная кислота, уксусная кислота и акриловая кислоты. Химическую модификацию проводили в присутствии серной кислоты. Этерификацию целлюлозы проводили в растворе диметилформамида при температуре 80 °С, количество уксусной кислоты бралось в двукратном избытке. Обработку мха проводили в течение часа, после чего его отфильтровывали, промывали водой и сушили до постоянного веса. Появление полосы поглощения при 1730 см⁻¹ в ИК-спектре свидетельствует о наличии ацетатной группы, одновременно происходит уменьшение интенсивности полосы 3400 см⁻¹, соответствующей гидроксильной группе.

В стакан, емкостью 200 мл, наливали 150 мл воды, после чего вносили в стакан нефть Аганского месторождения с вязкостью 1,6768 мПа·с и плотностью 0,789 г/см³ при 20 °С.

Площадь нефтяной пленки в стакане составляла 80 см. Сорбент насыпали ровным слоем по водной поверхности. Через 15 минут мох металлическим ситом удаляли с водной поверхности и взвешивали. Нефтеемкость определяли по разнице насыщенного нефтью и исходного веса сорбента. Нефтеемкость увеличилась до 7,5 г нефти на 1 г сорбента.

Плавуемость сорбентов определяли по методу [2]. Навеску сорбента весом от 0,10 до 5 г помещали в стакан объемом 100 мл, заполненного водой. Толщина слоя сорбента в стаканах составляла от 1–2 мм до 5–7 мм. Время контакта сорбента с водой варьировалась: 12 ч, 24 ч; 36 ч. По окончании заданного времени сорбент, который остался на плаву, удаляли, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 103 ± 1 °С в течение 2 часов. Сушка проводится до постоянного веса. По разнице весов находили количество утонувшего сорбента. После модификации торфяной сфагновый мох становится прекрасным адсорбентом. Плавуемость его увеличилась до 168 ч по сравнению с исходным мхом – 96 ч.

Таким образом, увеличение гидрофобности в структуре способствует большей сорбционной активностью по сравнению с исходным мхом, и по своим свойствам приближен ко мху Канадского производства.

Список литературы

1. Тарасов Н.П., Кузнецов В.А. Задачи и вопросы по химии окружающей среды.– М.: Мир, 2002.– 368 с.
2. Артемьев А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений. Вода: химия и экология, 2008.– №1.– С.19–25.

Использование вторичных продуктов водоподготовки для дактилоскопии

Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Ф. Иконникова

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

Подземные воды регионов Западной Сибири характеризуются высоким содержанием железа. В процессе обезжелезивания выделяется более 600 тонн железосодержащего шлама (ЖСШ) в год. Проблема переработки отходов водоподготовки в продукты, пригодные для использования в различных отраслях народного хозяйства, пока не решена. Существующая технологическая схема утилизации осадков водоподготовки предусматривает их захоронение.

В работе [1] предложен способ переработки ЖСШ с получением после прокаливания железоксидных пигментов, различающихся по химическому составу, кристаллической структуре, цветовой гамме, магнитным свойствам, облику и физическим параметрам частиц. Рассмотрена перспективность их практического использования в строи-

тельстве (приготовление цементно-песчаных окрашенных композиций, лакокрасочных материалов различного назначения). Показано, что полученный после прокаливания шламов водоочистки при 800 °С пигмент по физико-химическим параметрам полностью соответствует пигменту «железный сурик», который в настоящее время используется для этих целей (ГОСТ-8135-74). Но технологическая схема получения пигмента «железный сурик» из природной железной руды многостадийна, энерго- и ресурсно-затратна. Получение же пигмента из шламов водоочистки энергетически более выгодно, а главное – ресурсосберегающее. Исходя из этого, актуален поиск новых областей применения железоксидных пигментов из шламов водоподготовки.

Целью данной работы является исследование возможности применения железоксидных пигментов из ЖСШ для дактилоскопии.

К дактилоскопическим магнитным порошкам предъявляется требование высокой разрешающей способности отражения папиллярного узора потожировых следов со следонесущих поверхностей. В работе представлены результаты исследования кирпично-красного железоксидного пигмента.

Таблица 1. Сравнительные характеристики исследуемых образцов

Показатели	Вещество	Размеры частиц, мкм		pH _{сусп}	
		микро	конгломераты	10 сек	2 часа
эталон	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,200	4÷30	6,42	7,2
образец №1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,124	3÷10	6,50	7,2

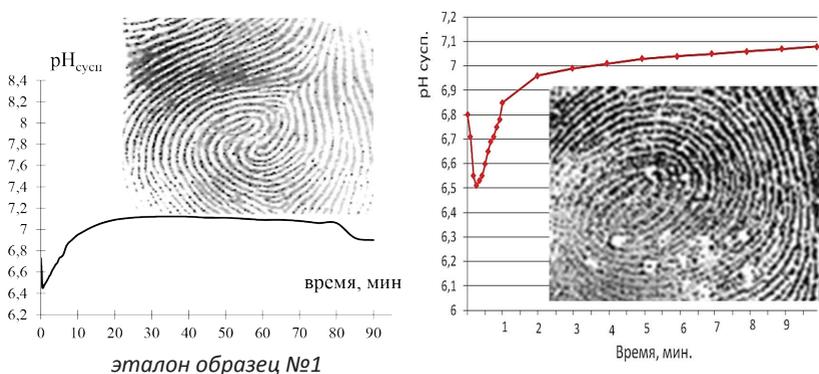


Рис. 1. Изменение кислотности водной суспензии во времени и фиксированные потожировые следы для исследуемых образцов

сидного пигмента из ЖСШ (образец №1) и дактилопорошка (эталон), используемого экспертами в качестве универсального [2]. Сравнительный анализ результатов показал, что образцы представляют собой α -форму Fe_2O_3 с практически идентичными физико-химическими показателями (табл. 1, рис. 1).

Временное изменение кислотности водной суспензии характеризует кислотно-основные свойства поверхности образцов, определяющих адгезию частиц порошка жировой наиболее стабильной компонентой потожирового следа и сохранность полученного оттиска для дальнейших дерматоглифических исследований папиллярных линий. Идентичность кислотно-основных свойств поверхности исследуемых образцов объясняет одинаковую способность фиксировать потожировые следы и удерживать оттиск.

Список литературы

1. Колтунова Е.А., Иконникова Л.Ф., Усова Н.Т. Использование железосодержащих шламов водоочистки в строительстве // Сборник трудов X Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск: ТПУ, 2013. – С.341–343.
2. Учуватова Ю.А., Иконникова К.В., Ильин А.П. Применение различных видов сажи в дактилоскопических порошках // Сборник трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск: ТПУ, 2010. – С.398–400.

Исследование процесса предварительного окислительного обжига фторсодержащих отходов алюминиевого производства при сернокислотной переработке отходов

Л.Н. Малютин

Научный руководитель – аспирант, ассистент И.В. Петлин

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Prof_1990@mail.ru

Отечественная алюминиевая промышленность ежегодно сбрасывает на шламовые поля около 400 тыс. тонн твердых отходов [1]. Данные отходы оказывают резко-негативное влияние на экологическую обстановку регионов. В то же время, твердые фторсодержащие отходы алюминиевого производства представляют собой альтернативный источник различных химических соединений, способных к регенерации и возвращению в технологические переделы, а именно криолит, фторид алюми-

ния, глинозем, сульфат натрия, угольная крошка и др. Для исследования возможности комплексной переработки фторсодержащих отходов сернокислотным методом с целью получения фторида водорода была использована пыль электрофильтров алюминиевых электролизеров.

Термодинамические расчеты показали, что в целом процесс сернокислотного разложения фторсодержащих отходов является эндотермическим процессом. Самопроизвольное протекание реакции инициируется при 236 °С. В качестве рабочей температуры было выбрано значение – 250 °С. Расчетные затраты тепла на переработку 1 т таких отходов составили 250,48 МДж.

В результате проведения кинетического эксперимента степень реагирования отходов с серной кислотой составила всего 18–20%. Увеличение избытка серной кислоты до 100% не привело к улучшению вскрытия. На основании литературных данных [2] было выдвинуто предположение о том, что взаимодействию минеральной составляющей отходов препятствует угольная составляющая.

Структура пыли электрофильтров, вследствие специфического образования, устроена таким образом, что угольная составляющая обволакивает мельчайшие частички фторсодержащих соединений, блокируя подход серной кислоты к поверхности реагирования [1]. К тому же угольная пыль с развитой поверхностью является отличным сорбентом как жидких, так и газообразных веществ, следовательно, серная кислота и фторид водорода будут поглощаться углем, а не участвовать в процессе.

Для удаления угольной составляющей было принято решение о ведении стадии предварительного окислительного обжига перед процессом сернокислотного разложения. Для подтверждения эффективности окислительного обжига для удаления угля был проведен термогравиметрический и дифференциальнотермический анализ, в результате которого было установлено, что в интервале температур 30–1200 °С общая потеря массы составляет 42–44%. Скорость нагрева пробы составляла 10 °С/мин. В интервале 360–800 °С присутствует большой экзотермический пик, соответствующий горению угля. Потеря массы в интервале 800–1200 °С и соответствующий эндотермический пик характеризует побочный процесс пиролиза фторсодержащих частиц и потерю фторида водорода.

Для определения температуры, обеспечивающей минимальное содержание углерода при максимальном содержании фтора в образующемся при обжиге концентрате, был проведен ряд исследований. В качестве результатов исследований были сформированы две зависимости:

зависимость содержания углерода в концентрате от температуры окислительного обжига и зависимость выхода фтора от температуры окислительного обжига. Время окислительного обжига являлось постоянным для всех экспериментов и составило – 1 час. При сернокислотном разложении концентратов, полученных при 450–700 °С, наблюдается тенденция роста выхода фтора, что связано со снижением негативного влияния углерода, вследствие уменьшения его количества в пробе. При разложении концентратов, полученных при 750–900 °С, содержащих минимальное количество углерода (0,45–0,04 % масс.), наблюдается обратная картина, что связано с активацией побочного процесса – пирогидролита фторсодержащих отходов и, как следствие, с потерей фтора.

В качестве рабочей температуры обжига отходов принята 700 °С, при которой зафиксирован максимальный выход фтора – 93,8 %. Содержание углерода в концентрате, полученным при выбранной температуре, составляет 0,54 %.

Список литературы

1. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Изд. 2-е.– Красноярск, 2004.– 480 с.
2. Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогидролит неорганических фторидов.– М.: Энергоатомиздат, 1987.– 152 с.

Накопление азотных соединений при обработке воды импульсным коронным разрядом

С.А. Маринин, Ф.Е. Сапрыкин, Е.А. Грязнова
Научный руководитель – к.т.н., старший научный сотрудник Я.И. Корнев

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

Обработка воды импульсным коронным разрядом (ИКР) в двухфазной водо-газовой среде является одним из перспективных методов окисления содержащихся в воде растворенных органических примесей [1, 2]. Обработываемая вода диспергируется в воздухе на капли размерами порядка нескольких миллиметров и подвергается воздействию разряда. В плазме разряда имеет место образование активных окислителей, под воздействием которых происходит разложение органических примесей. Наиболее химически-активными продуктами разряда являются озон (O₃) и короткоживущие частицы: гидроксильные радикалы (ОН) и атомарный кислород (О). Образованию химически-активных ионов и радикалов в плазме ИКР способствует высокая степень неравновесности

плазмы разряда, которая характеризуется высокой энергией электронов и относительно низкой температурой вещества в каналах разряда [3].

Известно, что электрический разряд в воздухе приводит к образованию оксидов азота, которые при растворении в воде образуют азотную (HNO_3) и азотистую (HNO_2) кислоты, приводя к повышению концентрации нитрит- и нитрат-ионов в обработанной воде [5]. Накопление азотных соединений в процессе электроразрядной обработки является нежелательным явлением. На практике необходимо обеспечить концентрацию нитрит- и нитрат-ионов, соответствующую нормативным требованиям для вод питьевого или рыбохозяйственного назначения.

В настоящей работе проведены результаты исследований накопления азотных соединений при обработке ИКР модельных водных растворов гумата натрия, сульфата аммония и нитрита калия. Исходная концентрация гумата натрия составляла 5 мг/л, концентрация нитрит-ионов и ионов аммония – 10 мг/л и 50 мг/л, соответственно. Основными элементами экспериментальной установки являлись электроразрядный реактор, бак-накопитель объёмом 50 л, перекачивающий насос и генератор высоковольтных импульсов. Амплитуда импульсов напряжения на выходе генератора составляла 20 кВ, длительность импульсов – 200 нс, энергия импульса – 0,3 Дж, частота следования импульсов – 200 и 800 с^{-1} .

Перед началом эксперимента в бак-накопитель помещали 25 литров модельного раствора. Исходный раствор с помощью насоса подавался в верхнюю часть реактора, где диспергировался на капли при помощи перфорированной пластины. Капли воды обрабатывались разрядом в системе электродов ИКР, после этого вода поступала в бак-накопитель и процесс повторялся в циклическом режиме. Обработка растворов проводилась в течение 40–60 мин, расход воды через реактор составлял 0,7 $\text{м}^3/\text{час}$.

Было установлено, что импульсный коронный разряд в воздухе в присутствии капель воды приводит к накоплению в водных растворах нитрат-ионов. Энергетический выход нитрат-ионов составил 7,8 г NO_3^- кВт · ч. При обработке питьевой воды удельные затраты энергии, как правило, составляют от 50 до 500 Вт · ч/ м^3 , при этом концентрация нитрат-ионов не будет превышать предельно допустимых значений (45 мг/л).

Концентрация нитрит-ионов при обработке воды во всех случаях оставалась ниже погрешности определения. Обработка модельных растворов, содержащих 5,0 мг/л NO_2^- приводила к быстрому окислению

нитрит-ионов с образованием NO_3^- . Выход окисления нитрит-ионов составил 5,8–6,0 г/кВт·ч.

Электроразрядная обработка модельных растворов сульфата аммония не обеспечивала окисления NH_4^+ . Тем не менее, при обработке водных растворов гумата натрия наблюдалось некоторое повышение концентрации ионов аммония с исходного значения 0,5 мг/л до 0,8 мг/л, что может быть вызвано разложением гуминовых веществ, содержащих аминогруппы.

Список литературы

1. Panorel I. C., Kornev I., Hatakka H., Preis S. // *Wat. Sci. Technol.: Water Supply*, 2011. – №2. – Vol.11. – P.238–245.
2. Корнев Я.И., Сапрыкин Ф.Е., Прейс С. и др. // *Известия Высших учебных заведений: Физика*, 2013. – №7/2. – С.146–152.
3. Fridman A.. *Plasma chemistry*.– N.Y.: Cambridge University Press, 2008.– P.1017.
4. Ono R. and Oda T. // *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2001. – Vol.37. – №3. – P.709–714.
5. Kornev, I., Osokin, G., Galanov, A., Yavorovskiy, N., Preis, S. // *Ozone Sci. Eng.*, 2013. – Vol.35. – №1. – P.22–30.

Модификация макропористых материалов с целью придания им дополнительных сорбционных свойств

Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников, С.Р. Жантуаров
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.И. Галанов

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

Введение

На сегодня, существуют различные сорбционные материалы позволяющие удалять мышьяк из водных сред [1]. Но создание новых видов, более эффективных сорбентов остаётся актуальной задачей [2]. Из литературы известно, что наибольшее применение при извлечении мышьяка из воды находят железосодержащие материалы. Целью данной работы является получение модифицированных образцов сорбентов, посредством модификации макропористых носителей оксигидроксидом железа (FeOOH). Необходимо определить сравнительные структурные и сорбционные характеристики полученных материалов и сорбента аналога.

Теоретические основы

Для проведения исследования, были взяты полученные образцы сорбентов на основе вермикулитобетона и газобетона модифицированные оксигидроксидом железа. С ними в сравнение брался материал по патенту (RU 2328341 С1, МПК В01J20/06) – сорбент прототип. Размер фракций исследуемых образцов 1,5–2,5 мм.

Для сравнения образцов, определяли их структурные характеристики и сорбционную способность при осадительной сорбции (150 минут) по методике, описанной в [3].

Экспериментальные результаты

Структурные характеристики сорбционных материалов определяли с использованием метода тепловой десорбции азота. Проводя измерения на анализаторе «СОРБОМЕТР М», оценивали площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), значения удельного объема пор (P) исследуемых образцов и средний размер пор, которые приведены в таблице 1.

В работе определена эффективность сорбции исследуемых сорбентов, при извлечении ионов As^{3+} из водных растворов. В табл. 2. представлены сорбционные свойства рассматриваемых материалов.

Выводы

Определены структурные и сорбционные характеристики исследуемых образцов сорбентов.

Таблица 1. Определение структурных характеристик образцов сорбентов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	P , см ³ /г	Средний размер пор, нм
На вермикулитобетоне	136,6	0,0588	1,715
На газобетоне	135,3	0,058	1,716
Сорбент прототип	72,4	0,12	1,715

Таблица 2. Определение сорбционной способности материалов

Наименование сорбента	Концентрация As^{3+} в растворе до сорбции, мг/дм ³	Концентрация As^{3+} в растворе после сорбции, мг/дм ³	Степень сорбции, %
На вермикулитобетоне	5	0,00496	99,9
На газобетоне		0,00773	99,84
Сорбент прототип		0,0758	98,48

дуремых образцов. Удельная поверхность у разработанных сорбентов примерно в 2 раза больше чем у прототипа. Наилучшие свойства по извлечению As^{3+} из раствора показали сорбенты на вермикулитобетоне и газобетоне.

Список литературы

1. Путилина В.С. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах // Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция: Аналит. обзор / В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова.– Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2011.– С.249.
2. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // Фундаментальные исследования, 2013.– Ч.3.– №8.– С.666–670.
3. Жантуаров С.Р., Умирзаков А.Г., Мартемьянов Д.В. Определение сорбционных характеристик природных цеолитов различных месторождений, по извлечению ионов железа из водных сред // Перспективы развития фундаментальных наук: тезисы докладов X Международной конференции студентов и молодых учёных.– Томск, 23–26 апреля 2013.– С.312–314.

Исследование микроокружения нафталина в растворах гуминовых кислот

Л.В. Нечаев

Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент О.Н. Чайковская

Сибирский физико-технический институт

634050, Россия, г. Томск, пл. Новособорная 1, mail@spti.tsu.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – класс органических веществ, молекулы которых содержат конденсированные бензольные кольца. Многие ПАУ являются опаснейшими токсикантами, обладают канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами [1]. Гуминовые кислоты (ГК) – фракция гумусовых веществ – макромолекулы нерегулярной структуры природного происхождения. ГК вещества способны связывать ионы тяжёлых металлов, а также органические соединения. Взаимодействие ПАУ с ГК изменяет некоторые свойства ПАУ, такие как токсичность и спо-собность к фото- и биodeградации, существенно влияет на биоаккумуляцию ПАУ водными организмами. Изучение процессов взаимодействия ГК с ПАУ позволит использовать результаты исследований в создании технологий очистки природных систем от данных загрязнителей. В связи со сказанным выше целью настоящей работы является исследование взаимодействия модельного ПАУ – нафталина с ГК верхового торфа (ГКВ), отдельными

фракциями ГКВ, а также с ГКВ и их фракциями, облучёнными видимым и УФ-светом.

Для исследования взаимодействия нафталина с ГК были приготовлены матричные растворы с концентрацией 1 г/л. Из матричных растворов путём разбавления фосфатным буфером приготовили три серии растворов ГК в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-2} г/л с pH=6,86. Одну серию растворов использовали в качестве контрольных образцов. Вторую серию облучали лампой «Solar», третью серию – импульсной КтСl-эксилампой. Константы взаимодействия K_b ГК и нафталина были рассчитаны с помощью уравнения Штерна-Фольмера:

$$F_0/F = 1 + K_b [ГК],$$

где F^0 – интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения, F – интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения при добавлении ГК, $[ГК]$ – концентрация ГК. Были построены графики зависимости отношения F_0/F от концентрации ГК, выраженной в кгС/л (килограмм углерода на литр раствора). Затем графики аппроксимировали до прямых и определили тангенс угла наклона каждой из этих прямых к оси абсцисс. Полученные значения численно равны константам взаимодействия ГК и нафталина. Для оценки микроокружения нафталина в растворах ГК использовали параметр R_{pv} , чувствительный к полярности среды:

$$R_{pv} = a_p / a_v,$$

где a_p – интенсивность поглощения в длинноволновом максимуме, a_v – поглощение в прилегающем минимуме. Для оценки микроокружения нафталина в растворах ГК находили значения R_{pv} нафталина в различных растворителях и растворах ГК. Затем по калибровочной кривой определяли полярность микроокружения нафталина в среде ГК и оценивали локализацию молекул нафталина, связанных с ГК.

Исходные образцы ГК выстраиваются в следующий ряд по мере возрастания константы взаимодействия с нафталином: ПГК < ГКВ < ГМК. Облучение лампой «Solar» приводит к другой последовательности ГК: ГКВ < ГМК < ПГК. Константы взаимодействия нафталина с ГК, облучёнными лампой «Solar», на порядок меньше констант взаимодействия нафталина с необлучёнными образцами ГК. Наконец, облучённые КтСl-эксилампой образцы ГК образуют третий ряд: ГКВ < ПГК < ГМК. Соответствующие константы связывания в 2 раза меньше констант исходных ГК. Микроокружение нафталина в растворах ГКВ и ГМК менее полярно, чем в ДМСО, но более полярно, чем в этаноле. Микроокру-

жение нафталина в растворах ПГК менее полярно, чем в воде, но более полярно, чем в ДМСО. Наиболее полярное микроокружение имеет нафталин в растворах ПГК, наименее полярное – в растворах ГМК. Облучение ГК практически не влияет на полярность микроокружения нафталина, связанного с ними. Сопоставляя результаты исследований структуры ГК и взаимодействия с ГК нафталина, можно прийти к следующим выводам. Нафталин образует наиболее прочные связи с ароматическими фрагментами ГК по механизму π - π электронного взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда. Связывание нафталина с алифатическими фрагментами ГК происходит, вероятнее всего, за счёт сил Ван-дер-Ваальса.

Список литературы

1. Soheila Karimi-Lotfabad, Michael A. Packard and Murray R. Gray. // Environmental Science & Technology, 1996.– Vol.30.– №4.– P.1145–1151.

Определение характеристик природных цеолитов в процессах водоочистки

Г.Е. Осокин, Д.В. Мартемьянов, В.В. Рычанков
 Научный руководитель – к.т.н., старший научный сотрудник Я.И. Корнев

*Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, osokingeorge@gmail.com*

Использование природных цеолитов находит всё большее применение в процессах водоочистки [1–2]. В основном, их используют как сорбенты, но в некоторых случаях их модифицируют NaCl и применяют как ионообменники. Представляет определённый интерес работа по сравнению сорбционных свойств природных цеолитов и этих же образцов модифицированных NaCl. Данное исследование имеет актуальность и требует более детального изучения.

Для проведения исследований были взяты образцы природных цеолитов Чугуевского месторождения, с размером фракций: менее 0,1 мм, 0,5–1 мм и 1,5–2,5 мм. Данные образцы модифицировали NaCl путём отстаивания цеолитов в растворе хлорида натрия (соотношение цеолит 1 – NaCl 0,2).

Удельную поверхность ($S_{уд}$), и удельный объём пор (P) образцов цеолитов измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе Сорбтометр М. Данные эксперименты приведены в таблице 1.

Сорбцию проводили в статическом режиме, при перемешивании на

Таблица 1. Определение структурных характеристик природных цеолитов

Цеолит, мм	$S_{уд}$, м ² /г	P, см ³ /г
Чугуевский менее 0,1	25,3	0,011
Чугуевский 0,5–1	21,7	0,009
Чугуевский 1,5–2,5	19,4	0,008

магнитной мешалке в течении 60 минут. Сорбционные характеристики образцов исследуемых материалов определяли в процессе осадительной сорбции, с применением раствора содержащего Fe^{общ}. Модельный раствор готовился из железа (II) сернокислого 7-водного (ХЧ), на дистиллированной воде, с концентрацией С (Fe^{общ})= 10,27 мг/дм³. Методика сорбции в статическом режиме описана в [3]. Эффективность сорбции образцов цеолитов и образцов цеолитов модифицированных NaCl, при извлечении ионов Fe^{общ} из водных сред, показана в таблице 2.

Таблица 2. Определение эффективности сорбции цеолитов

Образец, мм	Концентрация Fe ^{общ} в растворе до сорбции, мг/дм ³	Концентрация Fe ^{общ} в растворе после сорбции, мг/дм ³	Степень сорбции, %
Чугуевский менее 0,1	10,27	2,2	78,58
Чугуевский 0,5–1		1,04	89,88
Чугуевский 1,5–2,5		3,72	63,78
Чугуевский с NaCl менее 0,1		0,73	92,9
Чугуевский с NaCl 0,5–1		0,49	95,23
Чугуевский с NaCl 1,5–2,5		0,4	96,11

В результате проведённой работы, удалось определить структурные характеристики у природных цеолитов Чугуевского месторождения, с различным размером фракций. Из полученных данных видно, что наибольшая удельная поверхность и удельный объём пор, у образцов с наименьшим размером гранул.

Как видно из табл. 2, наиболее хорошие сорбционные свойства, при извлечении ионов Fe^{общ}, показали образцы цеолитов, модифицированные NaCl, с более крупным размером гранул. Не модифицированные образцы Чугуевского цеолита имеют на порядок худшие сорбционные

свойства. Среди не модифицированных образцов, лучшие сорбционные показатели у цеолита с фракцией 0,5–1 мм.

Список литературы

1. Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника. 1999.
2. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод.– Ульяновск: УлГТУ, 2011.– 201 с.
3. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // Фундаментальные исследования, 2013 год.– Ч.3.– №8.– С.666–670.

Перспективный способ переработки отходов полимерной промышленности

Е.Н. Рудых, Е.И. Мартынова

Научный руководитель – к.х.н, доцент Г.В. Боженков

*Иркутский государственный технический университет
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, info@istu.edu*

Сегодня на российском рынке проявляется повышенный интерес к созданию и развитию малотоннажных нефтеперерабатывающих предприятий. Такие НПЗ дают возможность перерабатывать низкокачественные нефти и использовать малодебитные скважины. Следует отметить, что большинство мини-НПЗ рентабельно могут работать только с узкой «линейкой» продуктов, которые не в полной мере соответствуют жестким требованиям стандартов [1].

Одним из основных методов повышения качества, а в частности детонационной стойкости автомобильных топлив является добавление различных присадок. Основная проблема, затрудняющая их использование, заключается в их высокой цене, а также в наличии ограничений, связанных с введением европейских норм [2].

С целью улучшения качественных показателей выпускаемой продукции и повышения выхода «светлых» полупродуктов, нами предлагается использовать отходы полимерных производств, которые на сегодняшний день используются только как печное топливо.

Предлагаемые нами компоненты доступны в качестве коммерческого продукта, имеющего низкую цену. Они являются многотоннажными отходами химической промышленности, представляющими смесь побочных продуктов производства стирола, окиси пропилена, мономеров синтетического каучука.

Отходы содержат такие ценные органические соединения как линейные и циклические, предельные и непредельные спирты, альдегиды,

кетоны и эфиры, в частности *i*-пропанол, метил-трет-бутиловый эфир, метил-*i*-пропилкетон, а также алканы и алкены с сильно разветвленной структурой углеводородного скелета. Все эти компоненты имеют высокое октановое число.

При добавлении отходов в разных процентных соотношениях к перерабатываемой нефти нами были получены результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики продуктов, полученных при смешении нефти с отходами полимерных производств

Продукты	Очи.м/Оч м.м (УИТ)	ЦЧ	Рнас. Паров, кПа	Твсп, °С	Содержание S, % масс	Отбор от исх. смеси, %
Нефть базовая						
Бензин н.к-185 °С	-/56		62		0,009	25,6
Дизельное топливо 185–350 °С		43		40	0,48	32,4
Соотношение нефть/добавка 90%/10%						
Бензин н.к-185 °С	71,00/65		63		0,0077	31,49
Дизельное топливо 185–350 °С		43		41	0,28	33,42
Соотношение нефть/добавка 80%/20%						
Бензин н.к-185 °С	78/71		65		0,0081	36,00
Дизельное топливо 185–350 °С		41		44	0,37	39,71

Низкая стоимость сырья, отсутствие дополнительных затрат на его переработку, повышение выхода светлых продуктов, значительное увеличение октанового числа бензинов, снижение количества серы в продуктах обеспечивают привлекательность использования отходов полимерной промышленности при производстве компонентов моторных топлив.

Список литературы

1. Чернышева Е.А. // Вестник нефтяных компаний, 2008.– №1.– С.6–9.
2. Технический регламент таможенного союза О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту ТР ТС 013/2011.

Экологически безопасная переработка прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые бензины

А.И. Татаркина

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Ерофеев,
к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

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

В настоящее время ведутся активные исследования в области переработки и разработки экологически чистых, безотходных, высокоэффективных каталитических процессов производства высокооктановых бензинов из газовых конденсатов, природных и попутных нефтяных газов.

Наиболее перспективными для переработки этих видов углеводородного сырья в низшие олефины, арены, моторные топлива и другие ценные продукты являются пентасилы – активные и селективные катализаторы на основе цеолитов типа MFI (ZSM-5) [1, 2].

Цеолитами называют кристаллические водные алюмосиликаты, в кристаллах которых при дегидратации освобождается регулярная система каналов и полостей диаметром около 0,3–1,0 нм [3, 4], пентасилы – сверхвысококремнеземные цеолиты типа ZSM (Zeolit of Socony Mobil) с высоким содержанием кремния в кристаллической решетке.

Целью данной работы является исследование процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата Мыльджинского месторождения Томской области в высокооктановые компоненты (ВОК) моторных топлив на катализаторе Н-ЦКЕ-Г и сравнение его каталитической активности с промышленными образцами Sud-Chemie и КН-30.

Исследования проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем цеолитного катализатора в области 350–425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Качественный состав и количественный анализ газообразных и жидких продуктов проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с помощью программы

обработки «Хроматэк-Аналитик». За меру каталитической активности было выбрано количество образующихся аренов из прямогонных бензинов (ПБ).

Экспериментальные данные показывают (табл. 1), что в процессе превращения углеводородов прямогонного бензина на катализаторе Н-ЦКЕ-Г выход жидких продуктов цеоформинга практически на 30% ниже, чем при использовании катализаторов Sud-Chemie и КН-30.

Таблица 1. Влияние температуры цеоформинга на выход (% мас.) жидких продуктов

Температура, °С	Катализатор		
	Н-ЦКЕ-Г	Sud-Chemie	КН-30
350	65,1	90,17	90,3
375	63,2	82,22	84,1
400	57,1	74,88	77,6
425	54,9	66,88	70,9

Однако следует отметить, что суммарное содержание ароматических углеводородов в интервале температур 350–425 °С на экспериментальном катализаторе больше на 6–10% (табл. 2), а октановое число на 4–7 пунктов.

Таблица 2. Влияние температуры цеоформинга на выход ароматических углеводородов (% мас.)

Температура, °С	Катализатор		
	Н-ЦКЕ-Г	Sud-Chemie	КН-30
350	21,7	8,9	8,9
375	23,4	12,5	12,2
400	26,7	16,8	14,9
425	26,6	20,6	19,4

Следовательно, синтезированный цеолит Н-ЦКЕ-Г, обладает большей каталитической активностью, по сравнению с промышленными аналогами.

Список литературы

1. Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005. – №10. – С.32–35.

Также было установлено влияние температуры реакции на выход и СОЕ получаемых полимеров, которой достигает своего максимума при 140–145 °С. Снижение продуктивности реакций модификаций при увеличении температуры более 150 °С, по – видимому можно объяснить термо деструкцией полимерной подложки ПВХ, протекающей при нагревании его выше 150 °С.

Проведение реакций модификаций в системах: вода, вода – этиловый спирт, вода – глицерин, показало, что увеличение гидрофобности растворителя незначительно влияет на исследованные реакции модификации. Также установлено, что оптимальный модуль ванны при этих реакциях является Т:Ж=1:5. Установлено, что увеличение времени модификации положительно влияет на продуктивность реакции до 6 часов, дальнейшее увеличение почти не увеличивает его, что по – видимому объясняется возникновением конформационных затруднений для взаимодействующих веществ после определенного уровня превращения (15–18 %).

На основе результатов ведущих научных центров, занимающихся синтезом и исследованием карбоксилсодержащих синтетических полимеров [4, 5], можно предположить, что разработанные новые полимерные материалы могут быть применены при умягчении питьевой воды, очистки технологических и сточных промышленных вод от ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} , а также при очистке и разделениисложных органических соединений.

Список литературы

1. Папукова К.П., Ежова Н.М., Никофирова Е.С., Самсонов Г.В. Сетчатые полиэлектролиты на основе метакриловой кислоты и бис – винилароматических соединений, отличающихся структурой звена между ароматическими ядрами // Журн. прикл. Химии, 1988.– Т.71.– Вып.7.– С.1102–1106.
2. Бектуров Е.А., Хамзамулина Р.Э., Бакауова З.Х., Кудайберганы С.Е., Джумадилов Т.К., Чердабаев А.Ш., Асаубеков М.А. Молекулярные комплексы полимеров.– Алма -Ата, Наука, 1988.– С.31–162.
3. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров.– Москва, Наука, 2008.– С.30–236.
4. Ионообменные материалы для процессов гидromеталлургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под. ред. Б.Н. Ласкорина.– Москва: ВНИИХТ, 1989.– С.46–47.
5. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ.– С-Петербург, Изд. С-Петербургского университета, 2008.– С.77–141.

Получение сорбентов для очистки воды из отходов переработки подсолнечника

А.В. Тимонина, К.И. Пушкарева, В.М. Осокин
Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин

*Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, e-mail: htie@mail.ru*

В настоящее время очистка сточных вод от соединений металлов является весьма актуальной задачей, поскольку сброс неочищенных или недостаточно очищенных стоков в водоемы приводит к аккумулярованию загрязнений в водных организмах и вызывает их токсикацию. Среди методов очистки от соединений металлов наиболее перспективным и чаще применяемым является сорбционный, который позволяет в качестве сорбентов использовать и вторичные ресурсы, например, отходы растениеводства. Вместе с тем их применение зачастую затруднено из-за невысокой сорбционной способности таких материалов, в связи с чем актуальна задача их модификации.

Нами исследовались способы модификации отходов растениеводства на примере лузги подсолнечника с целью увеличения ее сорбционных характеристик. Данные отходы в больших количествах образуются на зерноперерабатывающих предприятиях Алтайского края. В качестве объектов исследования выступали модельные растворы сульфата меди с концентрациями от 10 до 2000 мг/л. Анализ растворов на ионы меди осуществлялся фотоколориметрическим методом с использованием ди-

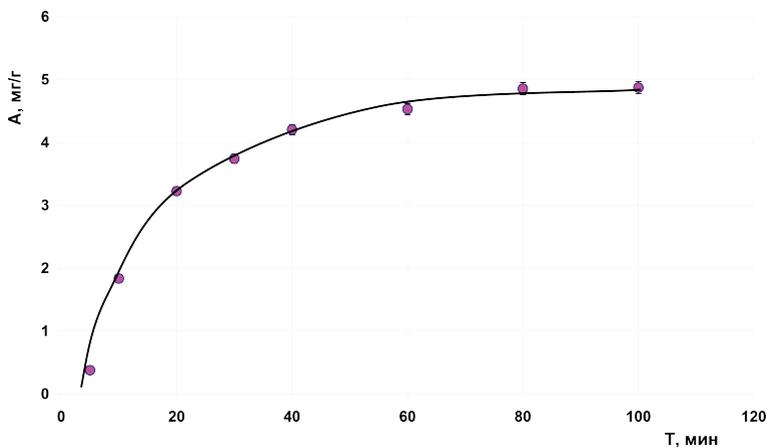


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости лузги подсолнечника от времени контакта с раствором ионов меди

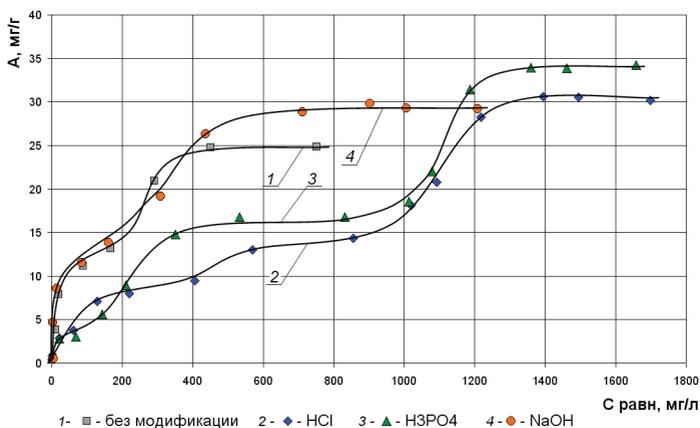


Рис. 2. Сорбционная емкость лузги подсолнечника по ионам меди

этилдитио-карбамата натрия на фотоколориметре КФК-3 по калибровочному графику, растворы с большими концентрациями предварительно разбавлялись.

Первоначально были изучены кинетические параметры сорбции ионов меди на лузге подсолнечника, для чего была построена зависимость сорбционной емкости от времени выдерживания раствора с сорбентом, представленная на рисунке 1. В качестве модельного использовался раствор с концентрацией ионов меди 100 мг/л. Как видно из рисунка 1, состояние равновесия устанавливается через час с момента начала проведения сорбции.

Далее была изучена сорбционная емкость лузги в статических условиях как необработанной, так и модифицированной растворами соляной и ортофосфорной кислот (0,1 Н) и гидроксида натрия (500 мг/л). Результаты представлены на рисунке 2.

Как видно, максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается для лузги, модифицированной ортофосфорной кислотой, и составляет 34 мг/г. Для лузги, модифицированной раствором соляной кислоты, емкость составила 30 мг/л, модифицированной гидроксидом натрия – 25 мг/г.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о возможности использования лузги подсолнечника для очистки воды от соединений меди, при модификацию целесообразно использовать ортофосфорной кислотой.

Влияние концентрации персульфата аммония на выход экологически чистых окислителей, генерированных *in situ* в сернокислой среде

О.Ю. Федорова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksy.9308@mail.ru

Экологически чистые окислители (ЭЧО) – это окислители, выделение которых не наносит вред окружающей среде. К таким окислителям можно отнести пероксид водорода, надсерную и мононадсерную кислоты, озон, кислород и др. ЭЧО нашли широкое применение в химической технологии: их используют для окислительной модификации с целью получения соединений с заданной структурой и свойствами [1], с их помощью можно проводить селективное окисление для получения ценных химических реагентов [2], а также проводить глубокое окисление токсичных органических соединений до безопасных продуктов [3].

Целью данной работы являлось определение влияния концентрации персульфата аммония на выход окислителей, образующихся *in situ* при анодном окислении серной кислоты.

Синтез окислителей проводили на лабораторной установке состоящей из бездиафрагменного электролизера (снабженного свинцовыми электродами, рубашкой и мешалкой) и источника постоянного тока. Концентрацию окислителей измеряли титриметрически: надсерную кислоту и пероксид водорода – перманганатометрическим способом, кислород, озон и кислоту Каро – йодометрическим методом.

Из литературных данных известно [4], что выход того или иного окислителя можно регулировать путем введения в окислительную систему добавок, повышающих количество образующихся окислителей. В качестве добавки такого рода могут использоваться персульфаты, которые являются сильными окислителями и широко применяются в промышленности. В данной работе в качестве добавки использовался персульфат аммония.

В результате электроокисления серной кислоты на аноде вырабатывается надсерная кислота ($H_2S_2O_8$), которая далее гидролизуеться в объеме раствора до мононадсерной (H_2SO_5 – кислота Каро). В свою очередь мононадсерная кислота разлагается на аноде с выделением кислорода (O_2) и частично гидролизуеться в объеме электролита с образованием пероксида водорода (H_2O_2).

Данные по исследованию влияния добавки персульфата аммония,

Таблица 1. Влияние концентрации персульфата аммония на синтез окислителей

Концентрация (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , % (мас.)	Концентрация окислителя, моль/л		
	H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₅	O ₂ + O ₃
0,07	0,72	6,41	1,4
0,14	0,65	3,25	1,63
0,21	0,79	0,66	2,19
0,28	0,59	0,39	0,5

представленные в таблице 1, показывают, что максимальный суммарный выход окислителей наблюдается при электролизе 40 %-го раствора серной кислоты с концентрацией персульфата аммония ((NH₄)₂S₂O₈) 50 мг/100 мл.

Использование в качестве добавки персульфата аммония данной концентрации позволяет повысить выход окислителей в 4–4,5 раза. Однако увеличение концентрации добавки снижает выход окислителей и является нецелесообразным.

Список литературы

1. Федорова О.Ю. , Бокова Е.В. , Мананкова А.А. , Волгина Т.Н. Синтез и модификация нефтеполимерных смол на основе циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза // Ползуновский вестник, 2013.– №.1.– С.13–16.
2. Чаенко Н.В., Корниенко Г.В., Кошелева А.М., Корниенко В.Л. Непрямое электрохимическое окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот активными формами кислорода, in situ генерированными из O₂, H₂O₂ и H₂O // Тезисы докладов конференции ОргХим-2013.– С.-Петербург, 2013.– С.151–152.
3. Волгина Т.Н. , Кукурина О.С. , Мокринская Е.В. Минерализация некондиционных пестицидов окислением в жидкой фазе // Фундаментальные исследования, 2013 – №8–3.– С.565–569.
4. Позина М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения.– Госхимиздат, 1951.– 475 с.

Деструкция фенола в сернокислрой среде в присутствии серебра

О.Ю. Федорова, И.А. Прокудин, Н.И. Садеева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksy.9308@mail.ru*

Присутствие фенола и продуктов его деструкции в объектах окружающей среды обусловлено использованием его в различных отраслях промышленности.

Превышение предельно допустимых концентраций фенолов в водоемах и почве несет негативные последствия, поэтому для предотвращения экологического ущерба отходы производств рекомендуется обезвреживать, например, с помощью процессов каталитического окисления.

Известно, что в качестве катализаторов жидкофазного окисления фенола могут выступать: обычные катализаторы – ионы Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} и специальные катализаторы – PbO_2 , $AgNO_3$, Ag_2O , $K_3Fe(CN)_6$. Действие железных и медных катализаторов исследованы достаточно глубоко, поэтому целью данной работы было определить влияния Ag^+ на скорость окисления фенола.

Окисление проводили следующим образом: навеску фенола растворяли в H_2SO_4 (40%-ый водный раствор) и добавляли соль серебра. Концентрация фенола и серебра в растворе составляла 0,017 и 0,0034 моль/л соответственно.

В течение месяца отбирали пробы и с помощью прибора «Эко-тетст-120» замеряли химическое потребление кислорода (ХПК). Погрешность измерения не превышала 12%.

Процессы жидкофазного окисления фенолов изучены достаточно

Таблица 1. Значения химического потребления кислорода растворов фенола при его окислении в 40 % H_2SO_4

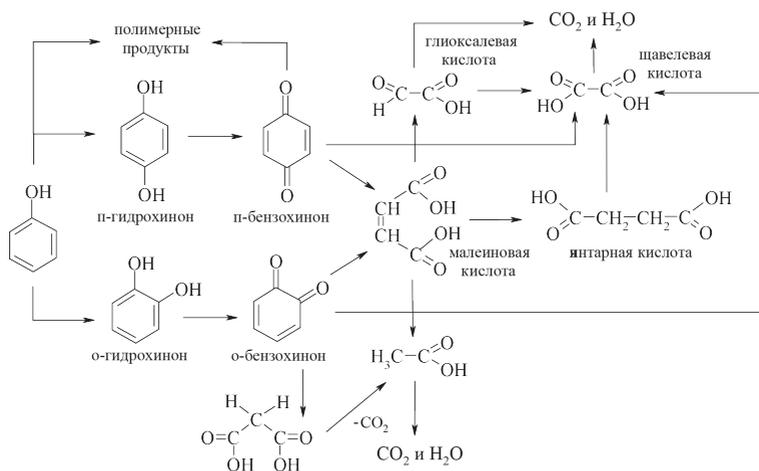
t, дни	ХПК, % мас.	t, дни	ХПК, % мас.
с катализатором		без катализатора	
0	100	0	100
0,5	56	1	97
6	25	3	95
14	21	5	93
23	19	8	84
26	12	10	72

широко. По рассмотренным в литературе способам окисления фенола известно, что в жидкой фазе фенол может окисляться в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ в интервале pH от 0,1 до 4,0, в водных щелочных растворах под давлением O_2 , а также в присутствии различных окислителей (например, H_2O_2).

В процессе выполнения данной работы был поставлен эксперимент по самоокислению фенола в присутствии ионов Ag^+ и без ионов Ag^+ в среде H_2SO_4 40% (мас.) при комнатной температуре. Результаты представлены в таблице 1.

По приведенным в таблице значениям видно, что с течением времени ХПК, которое показывает суммарное содержание органического углерода в растворе, уменьшается.

Следовательно, протекает процесс деструкции фенола с образованием CO_2 и H_2O в качестве конечных продуктов его глубокого окисления:



Уменьшение количества фенола и образующихся промежуточных продуктов идет с разной скоростью в присутствии ионов серебра и без Ag^+ . Такой вывод можно сделать исходя из найденных значений констант скоростей реакции (k_p , мин^{-1}): с катализатором она равна $(94,213 \pm 1,076) \cdot 10^{-5}$, а без катализатора – $(2,035 \pm 0,3857) \cdot 10^{-5}$.

Константа скорости окисления фенола в присутствии серебра больше в 2 раза, чем без ионов Ag^+ . Значит, серебро производит каталитический эффект, что делает возможным использование его для интенсификации процесса жидкофазного окисления фенола.

Влияние различных факторов на каталитическую активность Ag-содержащих цеолитных катализаторов

А.В. Шемерянкина, Е.Н. Колобова

Научный руководитель – д.х.н., профессор, заместитель проректора по научной работе и инновациям ТГУ А.Н. Пестяков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shemer@bk.ru*

Монооксид углерода (СО) – одно из самых опасных веществ, загрязняющих воздушный бассейн, и его переработка в менее вредные продукты является актуальной задачей. Наиболее эффективным путем решения сложившейся ситуации является каталитическое окисление СО на Ag-содержащих цеолитных катализаторах. Каталитические системы на основе серебра давно уже зарекомендовали себя в качестве активных и стабильных катализаторов во многих промышленных процессах [1–3]. Цеолиты в силу особенностей своего строения являются превосходной матрицей для стабилизации малых частиц металлов, поскольку их размер может быть ограничен размером каналов в цеолитах.

Целью настоящей работы является синтез Ag/ZSM-5 катализаторов для процессов газофазного окисления монооксида углерода, разработка способа формирования и стабилизации активных кластерных состояний металлов на поверхности ZSM-5, а также изучение структурных и электронных свойств и их изменения под действием ряда факторов – природы носителя, условий приготовления и обработки, условий хранения и т.д.

Для приготовления катализаторов использовали три метода: метод пропитки по влагоемкости, метод ионного обмена и метод контролируемого осаждения. В качестве источника серебра использовали AgNO_3 . В качестве носителя использовали цеолит типа ZSM-5. После проведения основных операций каждого метода образцы сушили при различных температурах 150 °С, 250 °С, 350 °С и 450 °С в течение 3 ч. Содержание серебра варьировали от 1 до 10 мас. %.

Активность катализаторов в реакции полного окисления СО изучали в реакционной газовой смеси (5 % СО + 5 % O_2 + 90 % Ar) в проточном реакторе. Для изучения влияния атмосферы предварительной обработки образцы перед проведением каталитического процесса выдерживали в течение часа в: инертной (Ar), восстановительной (H_2), окислительной (O_2) и окислительно-восстановительной ($\text{O}_2 - \text{H}_2$) атмосферах.

Каталитическую активность образцов оценивали по величине степени конверсии СО при различных температурах.

Полученные образцы были исследованы с использованием набора

современных физико-химических методов. Для определения состояния прекурсора и его взаимодействие с подложкой использовали метод температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ). Для характеристики электронного состояния серебра использовали метод инфракрасной Фурье-спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения. Морфологию образцов и размер нанесенных частиц серебра детально изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фазовый состав образцов изучали с применением рентгено-фазового анализа.

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Было установлено, что оптимальным методом приготовления катализаторов является метод пропитки по влагоемкости;
2. Оптимальное содержание серебра составило 7 % мас.;
3. Было исследовано влияние температуры обработки на каталитическую активность Ag/ZSM-5 катализаторов. Наиболее активные образцы были получены при температуре обработки 150 °С.
4. Было изучено влияние атмосферы предварительной обработки на активность образцов. Установлено, что проведение предварительной окислительно-восстановительной обработки существенно снижает температуру достижения 100% конверсии CO, которая составила 50 °С на образце 7% Ag/ZSM-5(80);
5. Установлено, что ведущую роль в каталитическом процессе играют ионные и кластерные состояния серебра.

Список литературы

1. Kunkalekar R.K., Salker A.V. Low temperature carbon monoxide oxidation over nanosized silver doped manganese dioxide catalysts // *Catalysis Communications*, 2010.– Vol.12.– P.193–196.
2. Xiaodong Zhang, Zhenping Qu, Fangli Yu, Yi Wang, Xin Zhang. Effects of pretreatment atmosphere and silver loading on the structure and catalytic activity of Ag/SBA-15 catalysts // *Journal of Mol. Catalysis A: Chemical*, 2013.– Vol.370.– P.160–166.
3. D.S. Afanasev, O.A. Yakovina, N.I. Kuznetsova, A.S. Lisitsyn. High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica // *Catalysis Communications*, 2012.– Vol.22.– P.43–47.

Секция 7

Химия и химическая технология (на иностранном языке)

Thermo- and hydrodynamic evolution of liquid/liquid binary mixtures

key lecture

A. Vorobev

*Faculty of Engineering and the Environment, University of Southampton,
SO17 1BJ, UK*

We will review the peculiarities of thermo- and hydrodynamic evolution at the time of mixing of two miscible liquids. In general, mixing involves the diffusive mass transfer and generation of hydrodynamic flows. Mixing of chemicals is obviously needed for chemical reactions can occur, and hence it needs to be accurately modelled in order to develop a good understanding of various processes in chemical engineering.

Two miscible liquids may be represented as two components of a binary mixture. We assume that the initial state of a mixture is different from its thermodynamic equilibrium, and the equilibrium could be ultimately achieved as a result of the mixing. Equilibration takes usually long time periods. An example is honey dissolution in tea, when a clearly visible honey/tea interface is seen at the time of immersion of a honey droplet. The honey/water interface may remain visible for hours if the mixture temperature is low. In addition, one may notice that the interface tries to retain its shape even being agitated. Nevertheless, as time goes by, the molecules of honey and water interdiffuse smearing the interface.

Some other binary mixtures are characterised by limited solubilities. If, for instance, a droplet of isobutyric acid (IBA) is immersed into a finite volume of water, the molecules of IBA and water interdiffuse until the saturation (equilibrium) concentrations are attained in every phase, and the binary system remains heterogeneous in its final state of thermodynamic equilibrium.

It can be concluded that the concept of an interface, endowed with the

surface tension, is needed for an accurate description of the evolving liquid/liquid binary system [1]. The interface thickness and the surface tension associated with the boundary separating two miscible liquids are time-dependent.

Another peculiarity of the liquid/liquid mixing is an inaptitude of the Fick's law (i.e. proportionality of the diffusion flux to the concentration gradient) to define the rate of interfacial diffusion [2, 3]. This is an obvious observation for partially miscible systems, for which the interfacial diffusion is absent in an equilibrium state despite the fact that such a state may be heterogeneous, i.e. with strong concentration gradient across the phase boundary. This observation is generally well accepted, but still rarely used for modelling the real-life processes.

The appearance of the liquid/liquid interface is ultimately stems from the difference in intermolecular interactions within phases. At macro-scale this difference is defined by the surface tension coefficient. It is also obvious that diffusion of a molecule in the bulk and near the interface occurs differently, as the difference in the intermolecular forces gives rise to a potential barrier that molecules need to overcome in order to diffuse from one phase to another. We may say, that immiscible liquids that are usually characterised with high surface tension coefficients have so high potential barrier that the interfacial mass exchange is excluded. Miscible liquids are characterised by lower but non-zero surface tension coefficients and non-zero rates of interfacial diffusion. Hence, the surface tension has a two-fold action on the interface shape and the interfacial diffusion. In addition, in mixtures of liquids with different densities, molecules of a heavier liquid tend to diffuse downwards, which is commonly referred as barodiffusion.

In our contribution we will present the theoretical model which captures all physical effects pertinent to the evolution of a binary mixture [4], will review the mechanisms of interface mixing [5], and some other recent experimental and theoretical advances at understanding of particular features of the theoretical model [6].

References

1. D.D. Joseph, Y.Y. Renardy, Fundamentals of two-fluid dynamics. Part II: Lubricated transport, drops and miscible liquids.– Berlin: Springer-Verlag, 1993.
2. M.S.P. Stevar, A. Vorobev, Shapes and dynamics of miscible liquid/liquid interfaces in horizontal capillary tubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 383, 2012.– P.184–197.
3. M.S.P. Stevar, A. Vorobev, Dissolution dynamics of liquid/liquid binary mixtures within a micromodel, *Transport in Porous Media*, 100(3), 2013.– P.407–424.
4. A. Vorobev, Boussinesq approximation of the Cahn-Hilliard-Navier-Stokes equations, *Phys. Rev. E*, 82(5), 2010, 056312 (10pp).

5. A. Kheniene, A. Vorobev, Linear stability analysis of a horizontal phase boundary separating two miscible liquids, *Phys. Rev. E*, 88(2), 2013, 022404.
6. A. Vorobev, Dissolution dynamics of miscible liquid/liquid interfaces, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, published online on 1 March 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.02.004>.

Heterogeneous catalytic processes in radioactive effluent reprocessing

G.A. Apalkov, I.G. Efremov, S.I. Smirnov, A.Y. Zhabin
Scientific advisor – I.G. Efremov, PhD

FGUP "Gorno-himicheskii" kombinat"
662970, Russia, g. Zheleznogorsk, ul. Lenina 53

Methods of complexing compounds decomposition (EDTA, oxalate-ion, surface-active substances can impede the extraction of ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{60}Co and other radionuclides from radioactive waste [1]) used in technologies of the radioactive effluent reprocessing at nuclear power stations and radiochemical plants, such as ozone [2] and ultraviolet treatment [3], have some limitations such as low efficiency and complex implementation.

The usage of the heterogeneous catalytic processes allows realizing complexing compounds decomposition in the radioactive effluent with high efficiency in a wide range of technological conditions (pH, temperature, consumption, oxidizing agent).

Nevertheless, heterogeneous catalytic processes are rather widely-known processes nowadays, but still the problem of its industrial integration is very urgent. The aim of this research was the development of the radioactive waste (effluent) reprocessing method, including the process of the heterogeneous catalytic decomposition of complexing (and colloid formative) compounds using the solid-phase catalyst to their concentration, at which these compounds will not impede the radioactive effluent reprocessing by traditional methods of precipitation and (or) ion exchange (sorption).

The composition of the radioactive effluent used in this work is shown in table 1.

The process of heterogeneous catalytic decomposition of complexing compounds was held in the temperature-controlled column reactor ($d=27$ mm) at 60–80 °C. The amount of the one column was ~100 ml, the catalyst's lift was 115–130 mm. The contact time of the radioactive effluent and the catalyst surface was nearly 55–75 seconds. During the experiments the platinized and nickel ferricyanide covered anion-exchange resin ("БИ-1АП") and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were used as catalysts. The solutions of nitric acid

Table 1. Chemical and radionuclide composition of the initial radioactive effluent

Component	Dimension	Absolute value
Salt content	gram per liter	2÷3
Surface-active substance (SAS)	milligram per liter	0,38÷1,52
Oxalate-ion	gram per liter	1
EDTA	milligram per liter	150
Cs ¹³⁷	Bq per liter	4,56 · 10 ⁴
Co ⁶⁰	Bq per liter	1,14 · 10 ³
pH		8,9÷9,5

and hydrogen peroxide were used as oxidizing agents.

The method of ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs radionuclides coprecipitation with the heavy metals' (Co, Ni, and Zn) sediments with complex cyanides [4], diethyl-dithiocarbamates (DEDTC) and hydroxides with final filtrate's cation-exchange purification was used.

As a result of the experiments the purification (separation) efficiency of the reprocessed radioactive effluent from ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs radionuclides without a primary heterogeneous catalytic decomposition of complexing compounds (EDTA, oxalate-ion, SAS) was 85% и 89% respectively. While the purification (separation) efficiency of the reprocessed radioactive effluent from ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs radionuclides with a primary heterogeneous catalytic decomposition of complexing compounds was nearly 100%.

As a result of the radioactive effluent reprocessing the volumetric activity of the recycled solution was less than 0,9 Bq per liter. According to [5], liquids (waste products) with such volumetric activity are considered to be

Table 2. Estimate of efficiency of the developed method (research)

№ of reprocessing stage	Effect
<u>I stage:</u> Catalytic oxidation of the radioactive waste (effluent)	Complexing and colloid formative compounds decomposition (completeness ~ 99,9%)
<u>II stage:</u> 1) ⁶⁰ Co and ¹³⁷ Cs coprecipitation with heavy metals (Co, Ni, Zn) ferrocyanides 2) ⁶⁰ Co coprecipitation with DEDTC, heavy metals (Co, Ni, Zn) ferrocyanides 3) ⁶⁰ Co coprecipitation with heavy metals (Co, Ni, Zn) hydroxides	Filtrate's volumetric activity: 1) ⁶⁰ Co: 6 Bq/l; ¹³⁷ Cs: 10 Bq/l. 2) ⁶⁰ Co: 3,5 Bq/l; ¹³⁷ Cs: 5 Bq/l. 3) ⁶⁰ Co: 2 Bq/l; ¹³⁷ Cs: 4 Bq/l.
<u>III stage:</u> Ion-exchange purification of the radioactive effluent's filtrate (resin-Lewatit MonoPlus TP 207)	Final volumetric activity of the solution: ⁶⁰ Co: < 0,9 Bq/l; ¹³⁷ Cs: < 0,9 Bq/l.

nonradioactive waste.

Currently, the industrial patent application and technological flowchart for a commercial introduction of the developed research (method) are in the process of preparation.

References

1. Nikiforov A.S., Kulichenko V.V., Zhiharev M.I. Obezvrezhivanie zhidkikh radioaktivny`kh othodov.– M.: E`nergoatomizdat, 1985.– P.184.
2. Patent RU 2226726, G21F 9/00, publ. 10.04.2004.
3. Patent RU 2467419, G21F 9/30, publ. 20.11.2012.
4. Himiia dolgozhivushchikh oskolochny`kh e`lementov. Kollektiv avtorov. Pod red. akad. A.V. Nicolaeva.– Atomizdat, 1970.– P.54–55.
5. SanPiN 2.6.1.2523–09 Normy` radiatsionnoi` bezopasnosti NRB –99/2009.

Preparation and structure of double complex compound $[\text{Ln}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

A.A. Bobrovnikova

Scientific supervisor – Doctor of Science, professor, T.G. Cherkasova
Linguistic advisor – Ph.D., associate professor, A.G. Shirokolobova

*Federal State Educational Institution of Higher Professional Education
"T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University"
650000, Russia, Kemerovo, st. Vesennia, 28, kuzstu@kuzstu.ru*

Adequate functioning of nano- and biotechnologies, atomic industry, petrochemistry is impossible without rare-earth elements (REEs) and their compounds [1].

It is important not only to extract and separate metals, but to get substances containing rare-earth elements; moreover it is important to produce goods on the base of rare and rare earth metals. In this regard the extension of knowledge about chemical and physicochemical properties of rare-earth elements is the priority task; the same importance is synthesis of new compounds on the basis of REEs.

Analytical review of Russian and foreign scientific literature, work with data bases including Cambridge structural database containing more than 400000 structures of compounds, reveals that in the function of ligand hexamethylphosphorotriamide (HMPA) is widely used in compounds on the bases of alkaline, alkaline-earth, transition metals, nonmetals and actinoids. But facts about peculiarities of formation and properties of double complex salts (DCS) with HMPA, contained in crystal structures tetra(isorhodanate)diaminechromate(III) - anion and cation of REEs, are not enough. That is why an

effort to synthesis and to determine the composition of solid complex compounds tetra(isorhodanate) diaminechromates(III) of complex lanthanon(III) of ceric group with HMPA is taken.

Experimental part

As initial substances for synthesis of coordinate substances hemihydrates tetra(isorhodanate)diaminechromate(III) ammonium (Reineke salt) are chosen $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, hexamethylphosphorotriamide $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ line «C.P.», $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ line «C.P.», where $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} .

While mixing aqueous solutions of lanthanon nitrate (III) and Reineke salt, taking in molecular ratio 1:1, with later dropwise addition of organic ligand – HMPA, when pH is 6–7 and the solution's concentration is 0,05–0,5 mole/l fine-crystalline precipitates settle out, the composition of precipitants according to chemical analyses corresponds to empirical formula $\text{C}_{28}\text{H}_{78}\text{CrN}_{20}\text{LnO}_{10}\text{P}_4\text{S}_4$.

Results and discussions

Varying by such parameters as medium acidity, concentrated intervals and temperature there were such substances where the crystals of have plastic forms. According to the data of raster-type electronic microscopical investigation, X-ray phase and X-ray fluorescence analysis it was determined that REEs are included in the structure of compounds and don't form their own phase and are distributed over the surface homogeneously.

Formation of Ln–O linkage is determined by IR-spectroscopic method by means of ligand main absorption band dislocating.

X-ray structural analysis of solid product of nitrate lanthanon(III) with tetra(isorhodanate)diaminechromate(III) ammonium in hydro- hexamethylphosphorotriamide solution showed the existence of new compound of ionic type $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, crystallizing in *b* monoclinic crystal system, space group $P2_1/n$, $a = 15,0360(3) \text{ \AA}$, $b = 15,1214(3) \text{ \AA}$, $c = 26,7529(7) \text{ \AA}$, $\beta = 100,6610(10)^\circ$, $V = 5977,7(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1,442 \text{ g/cm}^3$.

Molecular structure of the compound is formed from complex cations dinitratetetra(hexamethylphosphorotriamide)lanthanon(III) and tetra(isorhodanate)diaminechromate(III) – anions.

The thermolysis process $[\text{La}(\text{HMPA})_4(\text{NO}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ in the open air is complicated and include several stages. Exo-effect in the temperature interval from $95^\circ\text{--}130^\circ\text{C}$ corresponds to complex decomposition with removal and burning-out of hydrogen nitride molecules and getting started of HMPA molecules removal.

The main mass loss occurs in a range of 200–500 °C. On the curve of differential scanning calorimetry (DSC) discussing range is presented by two exo-effects with extreme values due to samples decomposition and products of decomposition burning. The reversible changes of dyeing of the compound in the investigated temperature interval are not discovered [2].

References

1. State Program of the Russian Federation "Development of the industry and increase its competitiveness in the period up to 2020" (Decree of the Russian Federation from 30.01.2013 N 91-п).
2. Bobrovnikova A.A. Dissertation. ... Cand. chem. sciences.– Kemerovo: KemSU, 2013.– P.120.

Obtaining of polylactic acid

Ya.S. Borovikova, A.V. Yarkova, A.A. Shkarin, Y.E. Poharukova

Scientific supervisor – PhD., assistant professor V.T. Novikov;

Linguistic adviser – assistant professor A.A. Syskina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, yanochka-lucky@yandex.ru

One of the most common biodegradable polymers for medical devices is polylactic acid (PLA) – a condensation product of lactic acid [1]. One of the important advantages of PLA is the fact that it is a transparent, colorless thermoplastic polymer that can be processed by all methods used for known thermoplastics [2].

There are several methods of polylactide synthesis: polycondensation of lactic acid (LA); polymerization of lactide; azeotropic distillation lasting 72 hours, LA fermentation with further yield of the biopolymer in the presence of microorganisms [3].

The most common and effective method of obtaining biodegradable polymer with high molecular weight and its copolymers is the ring-opening polymerization of lactide in the presence of various catalysts and initiators.

The purpose of the given work is to study the synthesis of polylactide and select the optimal parameters affecting polymer molecular weight.

Lactides obtained from LA of the following brands were used as raw materials: M.C.D Import & Export GmbH. (Germany), PURAC (Spain), CK-IMK (Russia) [4]. They contain various optical isomers.

Synthesis of biodegradable polymers based on LA includes the following stages:

1. Concentration of LA solution;

2. Preparation of LA oligomers using a catalyst;
3. Preparation of raw lactide;
4. Purification of raw lactide;
5. Synthesis of polylactide using stannous octoate catalyst and chain growth regulator – lauryl alcohol.

Lactide polymerization process was carried out on a rotary evaporator «Heidolph Hei-VAP». Lactide stannous octoate catalyst and chain growth regulator (ethylene glycol, lauryl alcohol) were placed in the flask. Thereafter, evaporator was purged with nitrogen (99.999%). First 10–20 minutes vacuum of 500–600 mBar was used. Time of polylactide preparation is 4–21 hours.

The molecular weight of polylactide was determined by gel-permeation chromatography and reached 18 000–42 000 g/mol [5].

Reaction was controlled and product was identified infrared spectroscopy (FT-IR spectrometer Nicolet 5700), differential thermal analysis (2TG/DSK/DTA), gel-permeation chromatography (AGILENT TECHN. 1200, calibrated by polystyrene), melting temperature (Melting Point M-560).

Therefore we may draw the conclusion that

1. Lactide polymerization was carried on a rotary evaporator «Heidolph Hei-VAP» under various conditions.
2. It has been established that polymer molecular weight depends on the purity of the initial lactide and reaction conditions (temperature, time, catalyst concentration and oxygen).

References

1. Sinclair R.G. // *J. Macromol. Sci. A.*, 1996.– Vol.33.– №5.– P.703.
2. Bruce G. // *Chem. Week.*, 1997.– Vol.159.– №15.– P.32.
3. Rekha R., Chauhan Purnima D. *Man-Made* // *Text. India*, 2004.– Vol.2.– P.42–44.
4. Yarkova A.V., Glotova V.N., Izhenbina T.N // *Materials of the VII Russian conference of young scientists, students and PhD-students with international participation in chemistry and nanomaterials*, 2013.– P.293–295.
5. Yarkova A.V., Shkarin A.A., Novikov V.T. // *Materials of 6th Russian Kargin Conference “Polymers 2014”*, 2014.– P.552.

Getting benzhydrylamine by reduction reaction of benzophenone oxime

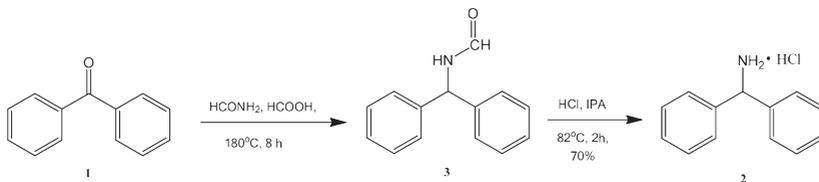
N.V. Danilenko, V.Y. Kuksenok

Scientific supervisor – V.V. Shtrykova, Assoc. Prof, PhD in Chemistry;
Linguistic advisor – L.V. Maletina, Assoc. Prof, PhD in Pedagogical Science

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, dani_nozomi@mail.ru

Benzhydrylureas are known as biologically active substances with a pronounced anticonvulsive action, which are used as pharmaceuticals [1]. The initial substrates in their synthesis can be benzhydrylamines, whose production is quite problematic. Among the previously developed methods of benzhydrylamines production, the reductive amination according to the reaction of Leuckart-Valloha:special is deserved special attention.



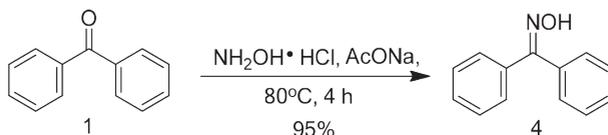
Unfortunately, this method has several disadvantages, such as high temperature and the process duration. Thus it is necessary to develop an easy-to-use method for the obtaining of targeted amine (2).

Methods

We paid attention to the possibility of the synthesis of the amine (2) through a reductive amination reaction using hydroxylamine as the process is conducted at temperatures up to 100 °C and its duration is smaller than in the case of the Leuckart-Wallach reaction. Therefore, the first stage of the research work was to obtain benzophenone oxime (4) [2], the second is its recovery to the amine (2). As a redox system we used sodium metal in IPA [3].

Results and discussion

Oxime , as the substrate for the corresponding amine production, was

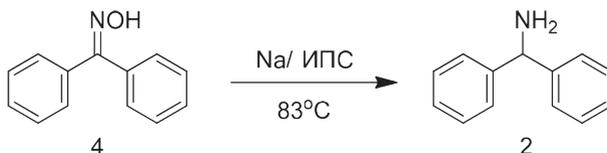


obtained by the reaction of benzophenone with hydroxylamine (4).

$T_{m.p.} = 142(142)$, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm), $\delta_{m.g.}$: 7.34–7.39 (m, 5H), 7.47–7.49 (m, 5H)

To restore oxime (4) to the amine (2) various systems such as NaBH_4 [4]; $\text{NaBH}_4/\text{AcOH}$; $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaHCO}_3$; $\text{Na}_2\text{S}/\text{MeOH}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}_6\text{H}_6$; $\text{Fe@C}/\text{NaCO}_3$; Zn/AcOH ; Na/IPA have been tested.

However, benzhydrylamine formation was recorded only in the case of Na/IPA .



In the future we are planning to replace the IRA by high boiling alcohol, it is possible to increase the yield of the targeted product (2).

References

1. Petchenkin A.G., Tignibidina L.G., Gorshkov V.K. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1979.– №5.– P.57–59.
2. Agranomov A.E., Shabarov Y.S., *Laboratory work in organic workshop.*– M.: Chemistry, 1974.– P.375.
3. E.B. Tsupak. *Methods of preparation of amines.*– Rostov-on-Don, 2001.– P.7.
4. Thor Håkon Krane Thvedt , Erik Fuglseth, Eirik Sundby, Bård Helge Hoff, *Enantioenriched 1-aryl-2-fluoroethylamines. Efficient lipase-catalysed resolution and limitations to the Mitsunobu inversion protocol.* // *Tetrahedron*, 2010.– №66.– P.6733–6743.

Dunites from the Kytlym massif as perspective raw materials for ceramic proppants production

L.P. Govorova, A.Y. Tokareva

Supervisor – doctor of technical sciences, professor, T.V. Vakalova;
Linguist – candidate of pedagogic sciences, docent, L.V. Maletina

Tomsk polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, tokarevaa6@gmail.com

Magnesium silicate is one of the most important kinds of ceramic raw materials. Its occurrences are widespread and stock numbers billions of tons. Among the wide variety of magnesium silicates (forsterite, fayalite,

olivine, serpentine, talc, anthophyllite, pyroxenes, etc.) dunite is the most attractive because it is characterized by high values of magnesian-silicate and magnesian-ferrous modules and low value of ignition loss. These qualities allow the dunite to be prospective for purposes of refractory ceramics and proppants production process [1].

The aim of this research is an integrated study of dunite from Kytlym (Iov) massif in Sverdlovsk region and evaluation of its application in production of ceramic proppants, the granular ceramic materials, which serve as propping agents in the hydraulic fracturing process in oil and gas recovery.

The decision of this source of raw materials choice is determined by location on the territory of Sverdlovsk region the large plant specializing in the proppants production. Possibility of creation high-quality proppants of dunite will allow reducing their production costs and consequently reducing the product price, which is important for the competitiveness of Russian proppants in the market.

Chemical analysis of the sample shows that this material has a low value of ignition loss. It suggests that Kytlym Dunite is mainly composed of olivine with a low degree of serpentinization. Chemical composition of the sample of dunite expressed in mass percent is: SiO_2 – 38.50; Al_2O_3 – 0.21, Fe_2O_3 – 7.59; CaO – 0.39; MgO – 48.9; TiO_2 – 0.41; MnO – 0.25; K_2O – 0.09; Na_2O – 0.10; ignition loss – 3.55.

Chemical analysis data are confirmed by X-ray phase analysis (figure 1), that shows that the main rock-forming minerals of Kytlym Dunite are olivine ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$), which is confirmed by the characteristic reflexes with the interplanar distance 0.387; 0.275; 0.245 and 0.226 nm, and

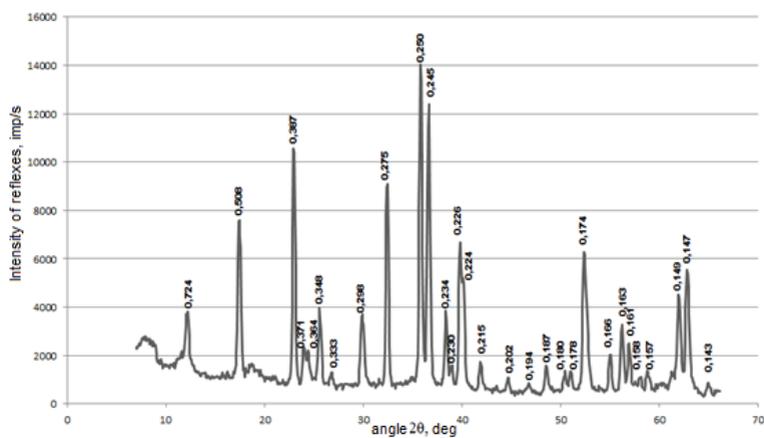


Figure 1 – X-ray diffraction pattern of Kytlym Dunite

forsterite (Mg_2SiO_4), which is confirmed by the characteristic reflexes with the interplanar distance 0.508; 0.348; 0.298 nm. In addition, this massive material contains small quantity of magnetite (Fe_3O_4) indicated by reflexes with the interplanar distance 0.298; 0.250 and 0.174 nm.

Concerning the burning-behaviour of the investigated material, it was found that Kytlym Dunite fully sinters in the temperature interval from 1 200 °C to 1 500 °C. Sintered samples are characterized by compression strength at 108 MPa, which is considered sufficient for proppants (characteristic strength is 70 MPa).

Phase composition of sintered samples presents a forsterite (reflexes $d_\alpha/n - 0.388$; 0.251 and 0.245 nm), the reflexes intensity of which increases with temperature rising. In addition, during the burning process in the structure of olivine hematite (Fe_2O_3) and enstatite ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) evolve. As a result of interaction of these two phases at the temperature above 1200 °C magnesioferrite ($d_\alpha/n - 0.482$ nm) is formed.

According to the obtained results it is possible to make a conclusion that it is not necessary to pre-heat the Kytlym Dunite, because its ignition loss is only 3.66%. Sample of Kytlym Dunite is sintered at 1400 °C. In addition, sintered samples formed by semidry pressing are highly strong. From the above we can conclude that the dunite from the Kytlym massif can be applied as a basic raw material for forsterite proppants production.

References

1. Solodky N.F., Shamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Mineral and raw-materials base of Ural for ceramic, refractory and glass industry. Reference book / edited by Professor G.N. Maslennikova.– Tomsk: TPU, 2009.– P.332.

Ash and slag as man-caused raw materials

Y.V. Khlupin, P.V. Menshov

Scientific advisor – Associate Professor Tikhonov Viktor Vladimirovich

Language advisor – English Instructor A.V. Makarovskikh

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, yourock92@gmail.com

In the process of some corporations activities a lot of ash waste, which pollutes the atmosphere, is generated. This project is aimed at these wastes processing. In Russian ash disposal areas of thermal power-stations there are about 1.3 billion tons of ash stored. Annually power stations produce up to 30 million tons but only 3 million tons (10%) are used. The production of building materials (3–5%) is included. Tomsk is not an exception. According

to the open Internet resources, there are two ash dumps in Tomsk. They are:

- 1) Old ash dumps at “PS”-2 that was put into operation in 1973 and located in the Ushaika valley. Currently it doesn’t operate. There are about 450 tons of ash waste collected on 35.8 hectares;
- 2) A new ash dump located in the valley of Malaya Kirgizska (Tomsk Severny station) was put into operation in 1986 and now in its area of 60.9 hectares there are about 1 251 tons of ash waste collected (the information dated to 2003).

Also there are about 8 billion tons of ash wastes of Siberian chemical combine thermal power-station.

At the moment our main aim of research is creating a complex scheme of ash wastes processing. Not only environment suffers from emissions, but residents of Tomsk as well. Therefore, the problem of reducing emissions of ash into the atmosphere is extremely crucial. But the goal of our project is not only to recycle harmful wastes that pollute the environment, but also to start processing products in the right direction. For example in the production of ash-ceramic bricks that can be used in construction. We covered the most favorable processes of ash slag waste direct recycling products to construction.

Equipment and facilities used:

The equipment we need to build the factory which would produce the bricks is the following.

- 1) Box-type feeder
- 2) Normalizer of ash
- 3) Granulator
- 4) Drying cylinder
- 5) Mill
- 6) Press
- 7) Kiln.

Below presented the general information about calculation methods of ash dumps formation and placement. Determination of the amount of ash waste formation and placement can be found by the following methods:

- Method of calculation for material and raw material balance;
- Method of calculation on specific indexes of waste (this method is realized by calculating the average of specific indicators based on the analysis of accounting information for specific period, highlighting the most important standard-setting factors and determining their impact on the value of specific indicators);
- Method of calculation used with the design documentation (flow charts, formulations, regulations, drawings) for production in which the waste is generated. On the basis of this documentation in accordance with the established regulations of raw materials consumption the standard waste as the difference between the rate of raw materials consumption per unit and their net consumption in view of inevitable irretrievable losses of raw materials is calculated.

In Seversk an effective method of power station coal disposal (produc-

tion of wall materials with high consumer properties: brick, road stone, bloating clay aggregate, etc. with the initial ash content of 99.9%) was developed by "SYTECO" and TPU specialists. This technology has been tested using the ash from coal combustion of the Kuznetsk Basin in Seversk (TPS-1), Tomsk (PS-2), Ust-Kamenogorsk (HEPS-1) and the ash from coal combustion in Ekibastuz Basin in Yekaterinburg ("Reftinskaya" PS).

The benefits of this technology are the following (the data is summarized in Table 2):

- Simplified firing conditions of the products due to the addition of an inexpensive binder to the charge; no drying;
- Reduced duration of the heat cycle of an ash-ceramic brick from 36 to 6 hours;
- Reduced fuel consumption for firing one unit of ash ceramic bricks (in 1.5–2.5 times less than firing clay bricks).

Ash-ceramic brick exceeds clay brick by such parameters as strength, frost resistance, chemical resistance, etc. That's why we created the purpose of processing this kind of waste

There is complex processing of ash waste of Siberian chemical combine thermal power station in Seversk presented.

The purpose of the proposal is full utilization of current ash wastes discharges and gradual elimination of the accumulated ash dumps as well as creating serial ash wastes processing plants.

The first stage (124.5 million roubles) is testing ash dumps and taking them into operation, transferring ash waste in a technological form, processing easily extracted products.

The second stage (465.2 million roubles) is producing baked agglomerite (expanded clay), blocks, and fillers.

The third stage (822.0 million roubles) is producing ash-ceramic bricks, ferroalloy and alumina.

The total cost of the project is 1411.7 mln roubles.

Full volume of ash wastes processing is 560 thousand tons per year.

The proposal is formulated for Siberian Chemical Combine thermal power-station in Seversk, but can also be used for other heat electropower stations.

In the paper the stages of the investment as well as the tables and charts of the obtaining ash-ceramic bricks plant are given (the data is summarized in Diagram 4).

With a huge creative and technological potential, with innovative opportunities Tomsk region can and should turn this anthropogenic raw material in kind of ash wastes, collected for many decades from heat electropower sta-

tions, into the high-performance products. By this it will provide restoration of land, filled with ash dumps, expanding urban areas and creating new jobs in manufacturing and construction areas, taking a coordinating role and using available institutional and financial arrangements in this direction.

References

1. Ash and slag components of heat electropower stations / L.Y. Kizelshteyn.– Moscow, 1995.– 176 p.
2. Limer U.A. Complex processing of aluminum containing raw materials by acid ways.– Moscow, 1982.
3. Order 115. Guidelines on developing projects of waste generation and disposal limits [electronic resource] / Ed. Company "Integral" №2002 – reference and information portal Snipov.net, access mode: http://snipov.net/c_4654_snip_109946.html free – Caps. On the screen.
4. Soilsilicates / Glukhovskiy V.D., State Publishing House for Construction and Architecture.– Kiev, 1959.
5. Steam-free constructive ash foam concrete / Rosenfeld L.M., USSR Academy of Sciences, Institute of technical and economic information.– Moscow, 1956.
6. Technology of aggregates for concrete: Textbook for Civil Engineering "Building Products and constructions" / S.M. Itskovich, L.D. Chumakov, U.M. Bazhenov.– Moscow, 1991.– 272 p.

Probiotic bacteria characterization (Based on active yoghurt cultures)

L.I. Khudyakova

Scientific adviser – candidate of chemical sciences, associate professor,
A.P. Astashkina;

Linguist – candidate of philological sciences, associate professor,
Y.V. Kolbysheva

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, Khudyakova_lubov@mail.ru

The wildlife of our planet is wonderfully rich and diverse. The concept of "biodiversity" covers all types of living organisms on the Earth. Biodiversity embraces all types of bacteria and other microorganisms. In this article we deal with bacteria. Bacteria are micro-organisms that have a cellular texture. Bacteria are single-celled organisms; they can be seen only under a microscope. Therefore, they are called microbes or microorganisms. Bacteria can be harmful to humans in two cases. Firstly, if you do not take special measures the saprophytic bacteria spoil our food. Secondly, the bacteria may be pathogenous. Some of the most well-known human bacterial diseases are

tuberculosis, typhus, tetanus, cholera.

The probiotic bacteria are of particular interest. The term "probiotics" was first used in 1965 by Lilly and Stillwell [1] who had classified them as substances secreted by microorganisms which speed up the growth of other micro-organisms. Later, in 1989, Fuller defined probiotics as "live microbial food supplements that improve the health of the host organism by normalizing the balance of microorganisms in food" [2]. It should be however mentioned that recently not only living microorganisms are attributed to probiotics, but also components of their cells, as well as bacterial DNA. Billions of microorganisms inhabit the human gut where useful bacteria are in the minority.

The modern concept of probiotics began to develop rapidly during the last decades. Today living microorganisms refer to probiotics. They are mainly representatives of an obligate human microflora. They retain their activity, vitality and positive impact on a man's health. However, the product information on the label that this product is rich in probiotics in large quantities is not always true. Moreover, the availability of microorganisms in products is not the indication of a functional efficiency, i.e. the ability of such products to inhibit the "harmful" bacteria cannot be simply declared.

In this regard, the goal of our work is a microbiological testing of functional nutritional products based on lactic acid bacteria.

We set the following research objectives:

1. to determine the actual quantitative content of probiotic microorganisms in functional nutritional products;
2. to define their belonging to *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* genera;
3. to determine the ability of probiotic products to inhibit the growth of opportunistic-pathogenic bacteria.

To solve the first problem the method of seeding the product on selective culture media for lactobacilli and bifidobacteria was used. In determining the morphological characteristics of isolated cultures it was found out that cells of all the strains were motionless, they did not contain spores, were Gram-positive stained and catalase-negative. Based on these data and the cells form-aggregation characteristics single or dual chains of different lengths were referred to *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* genera.

In the course of this work the total amount of lactic acid bacteria in functional nutritional products was determined. We had to answer the main question: "Can the probiotic products actually inhibit the growth of opportunistic-pathogenic bacteria?" To answer this question the following experiment was conducted. The following products have been selected:

- 1) Yoghurt "Activia" by Danon containing Bifidobacterium Actiregularis;
- 2) Drinking yogurt "Imunele" by Wimm-Bill-Dan, containing Lactobacillus case and Lactobacillus rhamnosus;
- 3) Drinking yogurt "Bio-S" by Food Master which contains Lactobacillus immunalis.

As target microorganisms were used:

- 1) Staphylococcus aureus 668;
- 2) Proteus vulgaris 588;
- 3) Salmonella typhimurium 59–60.

Such yogurts as Activia, Bio-C, Imunele, Danone, Actimel contain live lactobacilli and bifidobacteria in the number of 107 CFU/ml. In the composition of children's cereals «Pomogayka» bifidobacteria in titer 106 CFU/g were found. The composition of probiotic bacteria in these products fully meet their quantity indicated on the product label. The highest antimicrobial activity has the yogurt "Activia" which is composed of living bifidobacteria. The survival of tested microbial cultures in this case is only 63% for *S. aureus*, 70% for *S. typhimurium* and 58% for *P. vulgaris*.

References

1. Podhorsky V.S. Functional food products based on lactic acid bacteria // 1st International Congress "Biotechnology – the state and prospects of development.", 2002.– P.338.
2. Shenderov B.A. Probiotics and functional foods // Antibiotics and chemotherapy, 1997.– Vol.42.– №7.– P.30–34.

Study of physical and mechanical properties of Kuzbass coal ash for utilization

Y.I. Kluykova, A.P. Poltoranina, K.Y. Cherkashina
Research supervisor – PhD, docent I.V. Frolova;
Linguistic advisor – senior lecturer A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, yulenska_betman@mail.ru

Production and coal consumption in Russia increases every year. The thermal power plants of Russia operating on coal produce about 40 million tons of cindery waste in a year, and only about 4% is used. 0,2% is applied for production of chemical fertilizers, 0,02% for extraction of rare and scattered elements, for neutralization of sour soils (a chemical ameliorant), and the rest

is used for production of concrete, bricks, slag stones, cement, etc.

Recently Russia began to pay closer attention to ecological aspects of technology development, the integrated approach in the solution of tasks of waste utilization became even more actual.

The effective direction is use of ashes to repair airfields, roads, bridges and also for alkali and acidproof floors in livestock complexes, shops of the chemical, metallurgical and other productions working under harsh conditions [1].

The cindery binding material can be applied for production of construction designs of damp and air and hydrothermal curing. It is possible to replace it with this cement by production of commodity concrete, construction solutions and the finished products released by construction combines. It is especially expedient to create such combines in close proximity to combined heat and power plant and state district power station.

The composition of ashes and slags is defined by mineral composition of coals which depends on a field, depths of layers, production and enrichment methods, and the coal ash-content constantly rises.

The object of research is ashes of the Tomsk state district power station operating on Kuzbass coals. The ashes are taken from the dump which is directly adjacent to vent pipes through which ashes are taken out by water in the form of a pulp from boiler installations of station.

The chemical composition of the studied material determined by the method of the chemical analysis is given in table 1.

Table 1. Chemical composition of ashes

Designation	Oxide content, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	SO ₃	Impurities
Ash	62.49	20.80	3.96	1.81	3.30	0.17	0.23	7.24

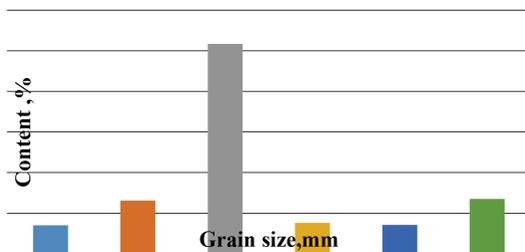
Losses when calcinating are caused by availability of coke and particles of coal that are not burned down. It is known that these particles of coal in the presence of moisture are easily oxidized, thus increasing in volume up to 15 % and even more [1]. Therefore the high content of losses in ashes when calcinating is undesirable.

Table 2. Physical and mechanical characteristics of Kuzbass ashes

Designation	Humidity, %	Specific surface area, cm ² /g	Relative density, g/cm ³
Kuzbass coal ash	30.37	3 560	3.44

The physical and mechanical characteristics of ashes are determined by standard techniques and presented in table 2.

The important characteristic of disperse materials is their granulometric structure. In this work screen analysis is applied. The results are given in figure 1.



In this work possibility of ashes use as binder material production is considered. It is known that ashes without additional processing don't possess binding properties. Its activity increases after additional grinding (to a specific surface in 5000–5200 cm²/g). Activity of the ground ashes is equal to from 3 to 6 kg/cm² in 28-day age [1].

Binding properties of studied ashes sharply increase with use of activating additives, for example extinguished or not extinguished lime. When lime is added from 10 to 30%, hydraulic activity of cindery binding increases, time of bondability decreases. Activity of limy and cindery binding is in direct dependence on extent of its crushing.

References

1. Volzhensky A.V. Ivanova I.A. Vinogradov B.N. Application of the ashes and slags in production of construction materials.– M.: Stroyizdat, 1984. 216 p.
2. Krashennnikova N.S., Erdman S.V., Korobochkin V.V., Frolova I.V. Chemical engineering of inorganic substances: Laboratory practical work.– Tomsk: TPU publishing house, 2004.– 172 p.

Salicylic alcohol esters synthesis for aglycones of natural phenolglycosides

M.A. Klyuchenko

Supervisor – engineer E.V. Stepanova;

Linguistic advisor – PhD, head of foreign languages department E.V. Shvagrakova

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, klyuchenkomaksim@mail.ru

Aspen bark is a well-known folk remedy that is applied for treatment of various diseases and has the antiparasitic effect [1] as well as the anti-inflammatory effect, antitumor activity, antioxidant and antiviral properties [2]. These pharmacological effects are caused by the composition of chemical compounds of aspen bark, mostly, by phenolglycosides, the derivatives of salicin (Fig. 1) [5]. Obviously, the structure of the aglycone makes the great influence on the pharmacological activity of phenolglycosides. Aglycones of majority of glycosides consist of salicyl alcohol that is esterified by various organic acids.

Our objective was to synthesize salicylic alcohol esters that were aglycones of natural phenolglycosides.

The attempt to synthesize esters, starting from salicylic aldehyde was made [3]. Salicylic aldehyde was acetylated to obtain compound 1. However, the attempt of aldehyde group reduction was not successful, and the aldehyde group was reduced to methyl. Thus, the attempt of preparing salicylic alcohol esters by reduction of aldehyde appeared to be impossible.

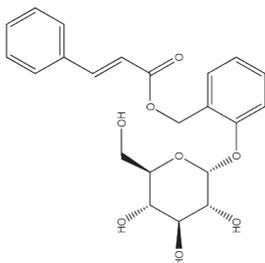
Then we proposed a scheme, avoiding the reduction procedure (Fig. 2) 4. For this, o-cresol was acetylated to get 2-acetoxytoluene 3 and then radical bromination of sidechain was performed to obtain compound 4 [4]. Compound 4 was esterified by condensation with 2 hydroxybenzoic 5, cinnamic 6 and salicylic 7 acids.

Esters 8–10 were selectively deacetylated by the system $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CHCl}_3$ to get salicylic alcohols esters 11–13 (Fig. 3).

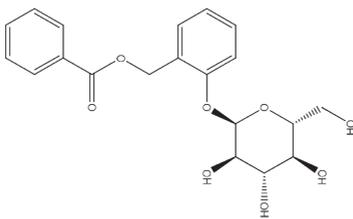
Thus, this paper, for the first time ever, presents salicylic alcohol esters, obtained with the help of streamlined synthesis: 4-hydroxybenzoyl 11, cinnamoyl 12 and salicyloyl 13.

References

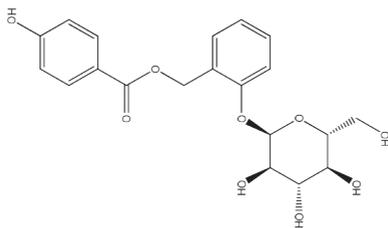
1. RF Patent №2162701 A method for producing agent, having anti-inflammatory action / Burkova VN Fights SG Mozzhelina T.K., Chekrygin VN Date of registration 14.03.2000.
2. Pearl I.A, Darling S.F. Studies on the Barks of the Family Salicaceae. I. Tremuloidin, a New Glucoside from the Bark of *Populus tremuloides*. J. Org. Chem.,



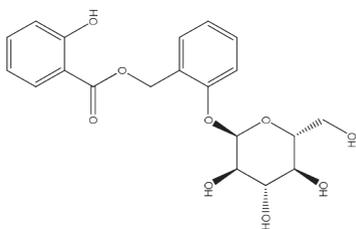
cinamoilsalitsin



dezoksisalirepozid



(p-hydroxy)benzoilsalitsin



salitsilolsalitsin

Fig. 1. Natural phenoglycosides esters of salicylic alcohol

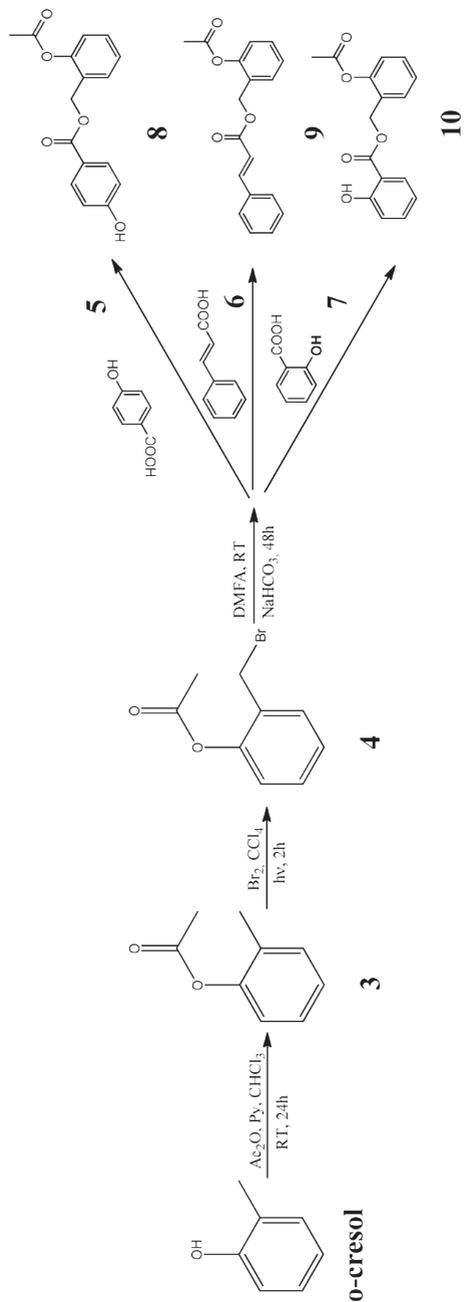


Fig. 2. Synthesis of salicyl alcohol esters

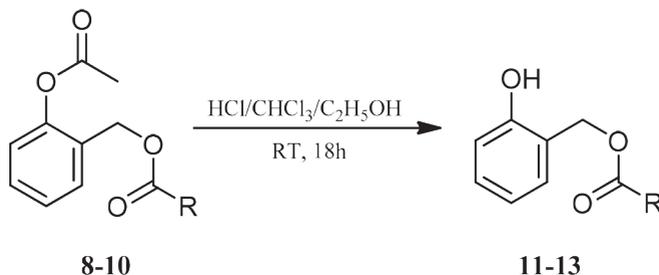


Fig. 3. Scheme of deacetylation

1959.– №24(6).– P.731–735.

3. Minami N., Kijima S. Reduction of o-Acylphenols Ethyl o-Acylphenylcarbonates to o-Alkylphenols with Sodium Borohdride.– Chem. Pharm. Bull., 1979.– №27(6).– P.1490–1494.
4. Loukiala S., Ratilainen J., et.al, Syntheses and Crystal Structures of N, N'-Bis (2-hydroxybenzyl) piperazine, its Nitrate Salt and Copper (II) Acetate Complex, Acta Chemica Scand., 1997.– №51.– P.1162–1168.
5. Stepanova E.V., Belyanin M.L., Filimonov V.D. Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin and arbutin Carbohydr. Res., 2014.– P.110–115.

Nepheline sludge is a feedstock for building materials

A.E. Kovyazina

Scientific Supervisor – Prof., Dr. V.A. Lotov;

Linguistic advisor – L.V. Maletina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, alyonakovyazina@gmail.com

Abstract: In this research is investigated a nepheline sludge as building material. The hypothesis was that additive of alkaline compounds can improve compressive strength of the samples. For this research the nepheline sludge of Achinsk Alumina plant, liquid glass, quartz sand and different alkaline compounds are examined. According to obtained results, hypothesis is partially confirmed, because the addition of liquid glass combining with alkaline additives provides the attaining of the highest compressive strength. The anticipated outcome of this research is to study the influence on the conditions for hardening and hydrothermal treatment and to adapt the composition for casting method.

Nepheline sludge is a by-product of complex processing of nepheline ore into alumina and soda products. By chemical composition it holds an intermediate position between the Portland cement clinker and blast furnace

slag, and its chemical composition is based on technological conditions within: 31.0% SiO_2 ; 5.0% Al_2O_3 ; 5.5% Fe_2O_3 ; 58.0% CaO ; 2.2% MgO , 3.0% R_2O , ignition losses 5.5%. Thus the main chemical components of nepheline sludge are CaO and SiO_2 , appropriating to a molar ratio of $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:1$ and adding up to 85–88%. Other oxides (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , R_2O) can be considered as minor components. By composition nepheline sludge should be considered as the basic material.

Siliceous lime composition of sludge predetermines the possibility of its use in a number of silicate industry sectors composed of raw mixtures, both as a basic component, and as the "acidic" component [1].

The specific features of the chemical composition of nepheline sludge should also include the lack of water-soluble compounds in it, except a small amount (~0.5%) of soluble alkalis, mostly in the form of carbonate, sodium aluminate and hydroxides. Lack of undesirable water-soluble compounds, including organic origin, makes possible use nepheline for preparing mortars and concretes both in the composition of binding agent and as the filler. Also nepheline sludge possesses stability to some aggressive media – the dilute solutions of alkalis, mineralized water, solutions of some salts.

At present nepheline sludge is actively used as the minor component for the production of Portland cement, concretes (binder comprising as filler), fireproof materials and composite materials, ceramic bricks [2].

Due to the vast area of nepheline sludge dumps, the problem of creating such materials production technology, where nepheline sludge will be used as the basic component, is considered to be vital.

The aim of this work is to obtain the durable crystalline matrix of material on the basis of nepheline sludge, and also the development of the technology of obtaining porous thermal insulation material.

We expected that the additive of alkali salts could improve hydraulic activity of nepheline sludge, increase compressive strength and hardness of samples.

To achieve the aim of the research the following materials were used: nepheline sludge from Achinsk Alumina Refinery with specific surface area equals 3467.493 cm^2/g , quartz sand, water glass module 3, water and alkaline additives. Samples were made by the method of medium-dry extrusion. They were hardened during 14 days under the moist conditions. Compressive strength was analyzed. Results of research are summarized in table 1.

Analyzing obtained data, it is possible to draw the conclusion that the addition to the raw mix of liquid glass in combination with the alkaline additives provides the achievement of the best strength characteristics. Also an increase of the quantity of nepheline sludge in the composition of that bind-

Table 1.

Composi- tion	N.s.* – 100 %	N.s.-50 % Quartz sand – 50 %	N.s.-60 % Quartz sand – 40 %	N.s.-70 % Quartz sand – 30 %	N.s.-70 % Quartzsand – 30 % + liq- uid glass
Limit of compressive strength, MPa	6,72	8,05	9,75	13,84	21,4

* – nepheline sludge.

ing favorably affects the strength characteristics.

In further research we are going to study the influence of the conditions for hardening and hydrothermal treatment; to adapt the composition of raw mix for preparing the samples by casting method, after preserving the obtained strength characteristics.

References

1. Abramov V.Y., et. al. Complex processing of apatite-nepheline raw materials.– Moscow: Metallurgy, 1990.– 392 p.
2. Bozhenov P.I. Comprehensive utilization of mineral raw materials for the production of building materials.– M. Stroyizdat, 1963.– 345 p.

Lactide polymerization

D.S. Krutas, V.N. Glotova

Scientific advisor – Novikov V.T., assistant professor, PhD;

Linguist – Shvagrakova E.V., assistant professor, PhD

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, krutas@tpu.ru

Polylactic acid (PLA) is a well-known thermoplastic and biodegradable polymer derived from lactic acid. Lactic acid is obtained from renewable plant raw materials. Due to its biocompatibility with the human body PLA is used for medical and pharmaceutical applications: sutures, scaffolds, implants surgery, artificial tissues and organs in transplantation, orthopedic devices, tissue engineering and drug delivery systems [1–5].

PLA has positive mechanical properties that allow using different processing techniques: compression, extrusion, injection molding, filament production for different purposes from the melt and solution, etc. [6].

It is known that depending on the type of raw material PLA can be synthesized in different forms of the morphological structure (semi-crystalline

PDLA and PLLA and amorphous PDLLA) [7].

Main methods of PLA obtainment:

- obtaining lactide from lactic acid oligomer and its subsequent ring-opening polymerization;
- polymerization of lactic acid in the solution, using entrainers;
- enzymatic fermentation of plant raw materials (a microbiological method).

The oligomer is formed by the direct polycondensation of lactic acid, because during this process the water is released and it destroys the polymer chain. Therefore, the most effective way to produce a high-molecular polymer is to use the combination of polycondensation and the processes of effective water removal.

In this study the synthesis of PLA was conducted in the following ways:

- the bulk polymerization of lactide;
- polymerization of lactic acid in the solution with the use of azeotropes.

80% solution of lactic acid of the company PURAC was used in the synthesis. The molar mass was determined by Gel Permeation chromatography (GPC) with the chromatograph Agilent 1260. The melting temperature was determined with the help of the device Melting Point M-560.

According to the first method, the lactide, melting at 98.2°C, was charged in the ampoule. The catalyst of stannous octoate and the initiating agent of lauryl alcohol were added in the amount of 0.3 and 0.5%, correspondingly. The heat input was performed, using a magnetic stirrer and an oil bath. The synthesis was carried out during 10 h with the rotation of the ampoule. The resulting PLA represents the solid substance with the color, varying from light yellow to dark brown, and with the molecular weight $0.8-1.01 \times 10^5$ g/mol.

According to the second method, the concentration of lactic acid was performed by the thermal distillation of water, and then a solvent (toluene or carbon tetrachloride) was added. The polymerization of lactic acid was carried out by using a laboratory setup with the use of the Dean-Stark trap in the presence of the catalyst (stannous octoate) and the initiating agent (lauryl alcohol) in the amount of 0.3%. Heating was performed on the sand bath. The released water was collected in the Dean-Stark trap. The polymerization lasted 24 hours. The resulting PLA is the polymer with the color, varying from light to dark brown, and with the molecular weight $3-5 \times 10^3$ g/mol.

As a result of conducted experiments the PLA with different molecular weight was obtained. The amount of the catalyst and initiating agent, the polymerization time and the use of entrainers exert significant influence on the molecular weight of the polymer.

References

1. Langer R., Vacanti J.P. // Tissue engineering. Science, 1993.– №260.– P.920–926.
2. Hayashi T. Biodegradable polymers for biomedical uses // Prog Polym Sci., 1994.– №19.– P.663–702.
3. Ikada Y, Tsuji H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications // Macromol Rapid Commun, 2000.– №21.– P.117–132.
4. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopaedic devices // Biomaterials, 2000.– №21.– P.2335–2346.
5. Woo K.M., Seo J., Zhang R., Ma P.X. Suppression of apoptosis by enhanced protein adsorption on polymer/hydroxyapatite composite scaffolds // Biomaterials, 2007.– №28.– P.2622–2630.
6. Eling B., Gogolewski S., Pennings A. // J. Polymer, 1982.– №23.– P.1587.
7. Chu C.C., Lourie M. A chemical means to study the in vitro hydrolytic degradation of poly (lactic acid) // J. Appl. Polym. Sci., 1985.– Vol.30.– №8.– P.3133–3141.

Research Kinetics of Sublimation of Ammonium Hexafluoridetitanate

E.I. Kurchenko

Research supervisor – associate professor, c.c.s., R.I. Kraydenko

Linguistic advisor – senior teacher, N.V. Demianenko

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

This science work is devoted to the research kinetics of sublimation of ammonium hexafluoridetitanate – $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

Currently in Russia they mine less than 5% of the world production of titanium, while the stocks of titanium ores in Russia are about 59% of, but most of deposits are unexplored [1]. Therefore the study of the properties of titanium compounds, which can then be used in the development of technologies for processing of titanium ores, is urgent.

In recent years, fluoride method for processing of titanium ores is of great interest. The reaction of titanium oxygen-containing compounds with ammonium fluorides is of particular interest due to the technological attractive method for extracting titanium from natural raw materials by formation and subsequent decomposition of ammonium fluoride titanate with transition of titanium to the gaseous phase [2].

After that, compound $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ is decomposed into parts, while titanium is extracted in a gas phase [2].

Using fluoride technology titanium concentrate was fluorinated with

ammonium hydrogen fluoride by reaction (1):

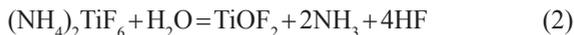


Likewise some compounds – Fe, Al, Ca, Mg, Si, V are extracted in $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.

The experiments on sublimation of $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ were carried out with the help of electro – crucible, the relationship between process temperature and the thickness of the bulk layer was detected. The experiments allowed to obtain the dependency of sublimation degree on the time at different temperatures of 600, 650, 700 °C and the thickness of the bulk layer of 30, 40 and 50 mm. The compound $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ has a higher level of sublimation when the thickness of a bulk layer is about 50 mm (fig. 1).

The highest level of sublimation, was achieved at a temperature of 650 °C, but when the temperature was 700 °C, the amount of product did not change.

This phenomenon is due to the hydrolysis with air moisture of the titanium complex $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ when heated to 700 °C, resulting in the formation of nonvolatile titanium oxyfluoride (2, 3) [3].



The sublimation rates of complex were calculated in the result of experiment (table 1).

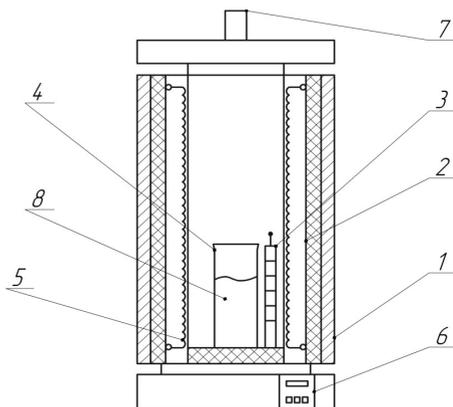


Fig. 1. Electro-crucible

1 – housing, 2 – isolation, 3 – thermocouple, 4 – crucible, 5 – heater, 6 – temperature probe, 7 – gas outlet, 8 – powder of ammonium hexafluoride titanate

Table 1.

T, °C	600	650	700
h, mm	Sublimation rate, kg/h · m ²		
30	23,5	27,1	26,3
40	33	35,4	31
50	45,4	48	45,9

Thus, it was experimentally established that the sublimation of ammonium hexafluoride titanate proceeds most effectively at a temperature of 650 °C. The rate of sublimation increases with increasing thickness of the bulk layer.

References

1. <http://www.mining-media.ru/ru/article/ekonomicheskoe>.
2. Melinichenko E.I. Processing Fluoride of metals rare of Fur East. Vladivostok, 2002.
3. Melinichenko E.I. Oxyfluorides of Transition Metals. Vladivostok, 2001.

Optimal code modeling for extraction of zeoforming commercial product

V.V. Mashina, M.A. Samborskaya

Scientific supervisor – Ph D , docent, M.A. Samborskaya;

Linguistic advisor & senior lecturer, A.A.Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

Each of the catalytic process is accompanied by a gradual catalyst deactivation coke , leading to a decrease in the selectivity of the process and, as a result, the octane number of gasoline drops. To maintain a constant level of activity of the catalyst it is necessary to raise the temperature of reaction to 5÷15 °C, maintaining the quality of gasoline on the same level .

In this regard, the purpose of the work is to determine the optimal pa-

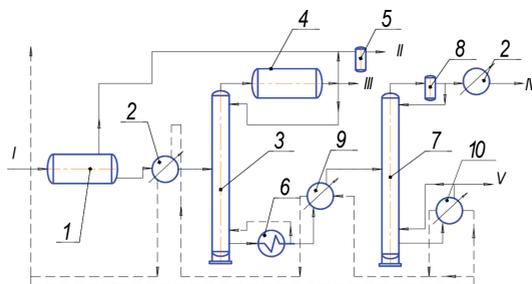


Fig. 1. Schematic diagram of a fractionation unit:

1 – separator; 2, 9, 10 – heat exchanger; 3 – stabilization column; 4 – condenser; 5 – unit for collecting hydrocarbon gas; 6 – heating furnace; 7 – distillation column; 8 – reflux tank of gasoline vapors; I – warmed feedstock; II – hydrocarbon gas; III – liquefied gas; IV – petrol V – bottom product.

rameters of the fractionation unit, which is represented in the picture, with a varying composition of catalysate. The main limitation: the fractional composition of the gasoline product should be close to the requirements of GOST 51105-97 [1]. To achieve this aim mathematical model of fractionation unit was designed with help of the program HYSYS.

Pressure had the most significant effect on the composition of the desired product in the columns of the fractionation unit. For example, varying the parameters of the stabilization column leads to changes in the temperature of the beginning and end of the boiling mixture and in the rectification column the boiling temperature of 10%, 50%, 90% fractions is changed.

The optimal parameters equipment of the fractionation unit are shown in table 1.

With increasing pressure, the temperature in the column is also increased. Parameters, such as a minimum irrigation and / or the temperature on the trays, should be changed when the error occurred. Table 2 shows the fractional distillation catalysts obtained at different catalyst activity, and

Table 1. Characteristics parameters of equipment and their products

Technological parameter	Temperature of reaction			
	395	425	445	465
Stabilization column				
Top pressure, MPa	2,67	2,42	2,74	2,18
Distillation column				
Top pressure, MPa	0,92	1,18	1,40	1,36
Gasoline fraction				
Yield, kg/h	611,20	785,60	936,30	904,60
Diesel fraction				
Yield, kg/h	1755,80	1683,10	1588,10	1589,60

Table 2. Comparison of the fractional composition of the catalyst before and after fractionation

Boiling range	GOST 51105-97	Temperature of reaction							
		395		425		445		465	
		Catalyst	Petrol	Catalyst	Petrol	Catalyst	Petrol	Catalyst	Petrol
$T_{sh}, ^\circ\text{C}$	≤ 30	36	26,2	37	27,7	37	26,8	38	23,3
10 %	≤ 70	64	27,8	65	33,6	76	30,5	68	25,3
50 %	≤ 120	112	129,0	116	115,4	119	115,8	109	120,4
90 %	≤ 180	187	144,3	171	140,6	167	139,7	145	136,0
$T_{eb}, ^\circ\text{C}$	≤ 205	261	155,7	261	152,7	271	152,1	242	145,1

compositions of the desired product, corresponding optimal parameters of fractionation unit.

The following conclusions may be made:

1. When the temperature increases, the output of commercial gasoline falls, the yield of the heavy residue and gases growing;
2. Significant changes of the process will produce a commercial gasoline, regulated by the state standard;
3. As for fractional composition that meets the requirements [1] it is not sufficient to change only one parameter, and we need to research all the factors that complicate the task.

References

1. GOST 51105-97. Fuel for internal combustion engines. Unleaded petrol.– М.: Standartinform, 2012.– 9 p.

Optimization gasoline production taking into account composition of flows

M.V. Maylin

Scientific supervisor – assistant, M.V. Kirgina;
Linguistic advisor – Senior lecturer, A.A. Syskina

*Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, maylin_max@mail.ru*

Today the world consumption of gasoline has reached almost 980 million tons per year, and more and more attention is paid to the quality of oil products. Thereby, it is necessary to search for ways of operational properties enhancements, but primarily for improvements of environmental properties of gasoline.

At the present time, strong emphasis is put on improving the main operational property of the fuel – octane number, which is the numerical equivalent of detonation resistance. As previously it was stated, the composition of gasoline has a large number of hydrocarbons of different structures, which make optimization of the process more complex. In addition, a significant difficulty in the calculation of compounding process is due to detonation resistance, which is not an additive property. Thereby, the sum of octane numbers of the individual components of gasoline differs significantly from the resulting octane number of mixing flows. The difference between octane numbers of individual components and those of mixing flows can be significant and can constitute 20 points.

Using the program “Compounding”, which was developed at the Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics of Tomsk Polytechnic University octane numbers of reformates produced at refinery were computed. However, formulations of blending do not allow obtaining gasoline, which corresponds to appropriate detonation characteristics. This is due to inability of metal anti-knock additives utilization. Therefore, in order to get gasoline of suitable quality, all the formulations of blending were corrected. As an octane additive the most effective oxygenate additive, which is methyl tertiary butyl ether (MTBE), was chosen.

But although the corrected formulations allow to obtain the gasoline specified brands and quality, the flows of individual streams are large enough. In this regard, the formulations of gasoline blending considering mass flows of raw materials were corrected.

Refinery needs to produce 300 tons gasoline per hour. There are 4 streams, such as heavy reformat, isomerizate, isopentane and MTBE at the refinery. The primary reformat's mass flow is 120 tons per hour.

As it can be seen from Table 1 the formulation allows obtaining gasoline 92, 95 and 98 of required quality corresponding to environmental and technical standards. But when refinery increase reformat's production up to 140 t/h, the formulations of blending will be changed.

For example, on the Table 2 the formulations for production gasoline by reformat's mass flow 140 t/h are presented.

The formulations given in Table 2 allow to reduce mass flows of valuable components, such as isomerizate, isopentane and MTBE about 15–20%.

Table 1. The formulation of blending by reformat's mass flow 120 t/h

Stream	EURO-3 and higher			Mass flow, t/h
	92	95	98	
Heavy reformat	35	43	42	120
Isomerizate	50,5	16,5		67
Isopentane	10,5	34	45,5	90
MTBE	4	6,5	12,5	23
TOTAL, t/h	100	100	100	300
RON	92	95,2	98,1	
MON	86,5	88,8	91	
benzene, mass. %	0,03	0,03	0,03	
aromatic hydrocarbons, mass. %	25,99	31,32	30,59	
olefines, mass. %	0,04	0,04	0,04	
SVP, kPa	65,67	67,93	70,92	

Table 2. The formulation of blending by reformatе's mass flow 140 t/h

Stream	EURO-3 and higher			Mass flow, t/h
	92	95	98	
Heavy reformatе	45	47	48	140
Isomerizate	46	11,5		57,5
Isopentane	7	37	40,5	84,5
MTBE	2	4,5	11,5	18
TOTAL, t/h	100	100	100	300
RON	92,1	95	98,1	
MON	86,1	88,6	90,7	
benzene, mass. %	0,04	0,04	0,04	
aromatic hydrocarbons, mass. %	32,77	34,23	34,96	
olefines, mass. %	0,05	0,05	0,05	
SVP, kPa	56	66,77	63,66	

Thus, applying the developed modeling system each refinery can choose necessary formulation of gasoline production taking into account composition and available flows. This will allow them to reduce the cost of gasoline and make the products more competitive.

In vitro biological activity of some *Populus tremula* bark glycosides

L.K. Mingazheva

Scientific supervisor – Associate professor, PhD M.L. Belyanin

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, vinsent_422@mail.ru

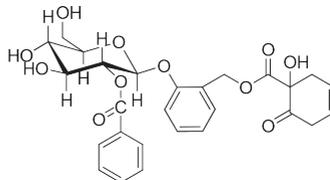
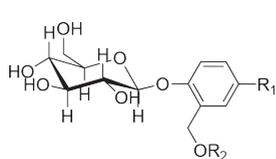
Annotation: *the study on inhibitory effect on human serum enzymes, namely glycine peptidase, alkaline phosphatase and esterase by phenolglycosides of the family Salicaceae: salicine, salirepin and their derivatives.*

Phytogenic substances are of great interest for medicinal use because of their diverse biological activity. Plants of the family Salicaceae with large phenolglycosides content are widely used in traditional medicines all over the world and helpful for cure of pox, variola, pulmanory disease [1], arthritis [2] and other diseases.

Such biological activity is due to large phenolglycosides content of plants of the family Salicaceae. The presence of several phenolglycosides in *P.tremula* bark was established, namely, salicin (1), salicin sinnamoate

(2), salirepin (3), salireposide (4), salirepin 2-hydroxybenzoate (5), salirepin 4-hydroxybenzoate (6), salirepin 3,4-dihydroxycinnamoate (7), salicin dibenzoate (8), tremulacin (9) [3].

Information regarding biological activity of these glycosides on enzymatic activity is lacking. Thus, inhibitory effect of substances 1–10 on human serum enzymes, namely glycine peptidase, alkaline phosphatase and esterase was studied.



- $R_1=R_2=H$, 1
 $R_1=H$, $R_2=$ cinnamoyl 2
 $R_1=OH$, $R_2=H$ 3
 $R_1=OH$, $R_2=$ benzoyl 4
 $R_1=OH$, $R_2=$ 2-hydroxybenzoyl 5
 $R_1=OH$, $R_2=$ 4 -hydroxybenzoyl 6
 $R_1=OH$, $R_2=$ 3,4-dihydroxycinnamoyl 7
 $R_1=R_2=$ benzoyl 8

The phenolglycosides 1–8 were obtained as described [4, 5]. Tremulacin was extracted from *Populus tremula* bark as described [6]. The enzymatic activities of the human serum were measured as described [7, 8].

Table 1. IC_{50} values for glycosides 1–9

№	Glycoside	$IC_{50, \text{mmol}}$		
		Glycine peptidase	Alkaline phosphatase	Esterase
1	salicin	0,312±0,011	0,532±0,063	0,735±0,044
2	salicin sinnamoate	0,289±0,014	0,191±0,009	0,092±0,004
3	salirepin	0,252±0,014	0,274±0,018	0,296±0,009
4	salireposide	–	–	0,442±0,039
5	salirepin 2-hydroxybenzoate	0,186±0,011	0,191±0,017	0,203±0,006
6	salirepin 4-hydroxybenzoate	0,198±0,009	0,212±0,010	n.d.
7	3,4-dihydroxycinnamoate	n.d.	0,065±0,001	0,242±0,066
8	salicin dibenzoate	n.d.	0,110±0,005	0,139±0,002
9	tremulacin	0,150±0,009	0,395±0,043	0,078±0,001

n.d. – not detected

Peptidase activity of human serum corresponded to the release of 3,205 μmol *p*-nitroanilide per minute per litre. Phosphotase and esterase activities corresponded to the release of 2,328 and 1,083 μmol *p*-nitrophenol per minute per litre correspondingly. To estimate inhibitory effect concentration of 50% inhibition was calculated (IC_{50}). The results are shown in table 1.

The findings suggest that All tested phenolglycosides inhibit enzymes. The most effective inhibitors are tremulacin, salicin cinnamoate, salicin dibenzoate, salirepin 3,4-dihydroxycinnamoate. All mentioned substances have in their structure 2 or 3 benzene rings and hydroxyl groups. Inhibitory effect may be explained by aromatic rings stacking and formation of hydrogen bonds between enzyme and phenolglycoside which cause alteration of enzymatic activity.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос.задания «Наука», проект №2387.

References

1. Chen P.D. // Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2006.– №37.– P.1607–1608.
2. Choudhary M.I. et.al. // Bioorg. Med. Chem., 2004.– №12.– P.5793.
3. Boeckler G.A. et.al. // Phytochemistry, 2011.– №72.– P.1497–1509.
4. Van Hoof J., Torre J., Corthout L.A. // J. Nat. Prod., 1989.– Vol.2.– №4.– P.875–878.
5. Boeckler G.A. et.al. // Phytochemistry, 2011.– doi:10.1016 / j.phytochem. 2011.01.038.
6. H. Thieme, R. Benecke // Die Pharmazie, 1970.– №25.– P.780.
7. Bissvanger H. Practical enzymology.– Moscow.: Binom, 2010.– 328 p.
8. Sokolovskaya L.G // Chemical and biological safety, 2004.– №1–2.– P.21.

Efficiency Analysis of Crude Oil Treatment Technology

E.A. Novoseltseva

Scientific supervisor – N.V. Usheva;

Linguistic adviser – A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ekaterina.nov.31@gmail.com

Recently source and energy conservation has become one of the main issues demanding immediate decision. The problem was caused by the increase in oil and gas prices, that is why resource saving and its rational use are actual now [1].

Oil produced from the subsurface contains dissolved gases, water and salt. Preparation of crude oil in the oil fields lies in its separation (pressure

decrease with the separation of associated gas), dehydration with the destruction of emulsions and sludge from the mechanical impurities. The presence of water in oil significantly increases the cost of transportation, mechanical impurities contribute to the stabilization of emulsions of oil and salt contained in oil is hydrolyzed to form acids that destroy the metal equipment of processing plants.

In accordance with GOST R 51858-2002 the content of water in oil supplied from fields to refineries must be no more than 0.5% [2].

Characteristic features of modern technology is the simulation of industrial processes with the help of specialized modeling systems. Mathematical modeling of primary oil processing is a necessary step in solving the problems of analysis, optimization and efficiency of existing oil treatment facilities (OTF). The mathematical model developed at the Department of Fuel Engineering and Chemical Cybernetics includes three main processes – sedimentation, separation and tip leakage [1].

The construction of mathematical models is impossible without experimental data. The experimental data from the OTF Verhnechonsk field in Eastern Siberia is used. OTF consists of two simultaneously operating modules. The first one consists of two types of heaters treaters with different construction and the second one consists of three-phase separator, electric dehydrator and limit separator (Fig. 1).

The calculation was made with the following oil characteristics: density 836.5 kg/m³, viscosity 6.29 mPa. According to data from Verhnechonsk oilfield the mean values of temperature, pressure and water content at the

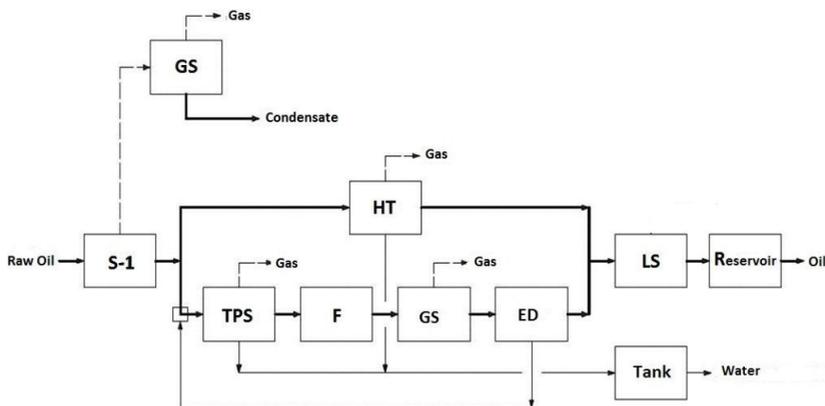


Fig. 1. The layout of oil field processing in Eastern Siberia oilfield

S-1 – separator, GS-gas separator, TPS – three-phase separator, HT – heater treater, F – furnace, ED – electric dehydrator, LS – limit separator.

Table 1. Technological parameters of the basic units OTF

Apparatus	Temperature, °C	Pressure, MPa	Flow, kg/year
Heater Treater 1	37	0.23	$4.1 \cdot 10^8$
Heater Treater 2	42	0.28	$4.1 \cdot 10^8$
Three-phase separator	14	0.790	$1.5 \cdot 10^9$
Limit Separator	29	0.105	$8.5 \cdot 10^8$
Electric dehydrator	28	0.290	$7.5 \cdot 10^7$

output of apparatus were obtained with water content at the entrance being 20% (Table 1).

The comparison of experimental and design data has proved the adequacy of the modeling system. It means that the model can be used for further research of the dehydration process on Verhnechonsk oilfield.

On the basis of the model the impact of such technological variables as temperature, pressure and flow was analyzed. It was defined that with the rise of temperature from 12 до 26 °C content of water decreased from 2.6 to 1.8%; with the rise of flow water content also grows, pressure does not have any significant effect on the process. The research conducted with the model helps to recommend optimal operating parameters for OTF and to optimize the process in order to improve its recourse and energy efficiency.

References

1. J.M. Pinto, L.F. L. Moro, A Planning Model for Petroleum Refineries // Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2009.– №7.– P.12–16.
2. N.V. Usheva, A.V. Kravtsov., O.E. Moyeses, E.A. Kuzmenko. Simulation technology for oil producers // Isvestia TPU, 2005.– №4.– P.127–131.

Modification of polyvinyl acetate dispersion with glyoxal

Y.E. Poharukova

Scientific supervisor – PhD., senior lecturer E.P. Fiterer;

Linguistic advisor – Senior lecturer A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, poharukova@gmail.com

Multiproduct water soluble paints and varnishes that are mostly applied for internal and external works, primer and sealants, gradually force out solventborne materials. Now in Europe more than 70% of decorative paintwork materials are water soluble. In some countries, for example, in Germany, the share of water paintwork materials reaches 80% [1, 2].

The main film-forming for water coating materials are latex and disper-

sions which are based on water soluble polymers. Polyvinyl acetate and polymer transformation products of polyvinyl acetate refer to a group of polymers that form thermoplastic coating.

The advantages of polyvinyl acetate dispersions are harmlessness, incombustibility, resistance to oil products, resistance to abrasion. However, along with the above advantages, there are drawbacks such as precipitation during storage, insufficient adhesion and low water resistance of both the dispersions and products on its basis.

For elimination of the listed shortcomings polyvinyl acetate dispersions are modified by urea, urea-formaldehyde resins [3], formaldehyde and dialdehydes [4].

A big shortcoming when using formaldehyde and polycondensation resin on its basis is emission of formaldehyde that sharply limits possibility of application of this method.

Earlier polyvinyl acetate dispersion with dialdehyde, such as glyoxal was used [5] but this method didn't find practical application in connection with the deficit and lack of production of glyoxal at that period of time in our country.

Due to domestic glyoxal production in Tomsk [6] large-scale development connected with implementation of new commercially attractive projects in the field of modification of polyvinyl acetate dispersion and coverings and glues on its basis becomes possible.

In this work the way of emulsion polymerization of vinyl acetate in the presence of the modifier – glyoxal is studied. This way allows receiving stable polyvinyl acetate dispersion with high adhesive characteristics.

Table 1. Polyvinyl acetate dispersion properties and glue seam on its basis

№ sample	Content of crystal glyoxal	Polyvinyl acetate properties			Properties of a glue seam	
		Mass fraction of the dry rest, %	Dilution sedimentation, %, no more	Conditional viscosity on the viscometer VZ-246, c.	Durability at uniform separation, MPa	Hardening time, m
1	0.07	50.0	0.4	30	1.5	28
2	0.14	52.0	0.2	38	1.9	26
3	0.42	54.0	0	41	2.4	25
4	0.71	56.0	0	43	2.7	22
5	0.99	58.0	0	43	3.0	18
6	0	51.0	5.0	35	0.8	30

The emulsion of vinyl acetate is polymerized in the presence of the modifier – crystal glyoxal in quantity from 0 to 1.0% of masses. Synthesis is carried out in the four-necked round-bottomed flask supplied with the return refrigerator, mechanical mixer, thermometer, two drop funnels. The emulsion is polymerized at continuous mixing and temperature of 70–80 °C during 3 h. Potassium stearate is used as an initiator [7].

The table shows properties of the obtained polyvinyl acetate dispersion and glue seams on its basis with use of crystal glyoxal.

The results in table 1 show that glyoxal use in vinyl acetate polymerization allows receiving stable polyvinyl acetate dispersion at storage and increasing adhesion of glue seams on its basis. Results of tests show that the modified polyvinyl acetate dispersion exceeds standard samples in quality.

References

1. Chirkova M.V. // *Paintwork materials and their application*, 2010.– Vol.7.– P.11–13.
2. Prieto J. *Painting the future green* // ECJ., 2010.– Vol.4.– P.20–25.
3. Freydn A.S. *Polymeric water glues*.– M: Chemistry, 1985.– P.82–83.
4. Patent RF №2202585. Tolmachev V.A. Buslayev Yu.N. etc.
5. Voytovich V.A. *Material of one thousand opportunities*. Volga-Vyatka book publishing house, 1969.– 78 p.
6. Novikov V.T. Knyazev A.I.S. Knyazev An.S. Fiterer E.P., Poharukova Yu.E., Yarkova A.V. // *Paintwork materials and their application*, 2012.– Vol.10.– P.32–33.
7. Patent RF №2494115. Novikov V.T., Fiterer E.P., Yarkova A.V., Poharukova Yu.E. etc.

Molecular masses and characteristics of unsaturated polyester resins

A.J. Sarsenbekova, E.A. Zhortarova

Research supervisor – Doctor of chemical sciences, professor M.Zh. Burkeev;
Linguist – Candidate of Chemical Sciences, Associate professor A.I. Khalitova

Karaganda State University

100028, Kazakhstan, Karaganda, ul. Universitetskaya 28, chem_akmaral@mail.ru

Molecular mass meanings and molecular mass ratio are the most important peculiarities of unsaturated polyester resins. These properties determine the practical usefulness of polymers [1].

In this study the average values of molecular weight and molecular mass of unsaturated polyester resins were estimated and the comparative analysis of the data obtained was carried out [2]. Some characteristics of unsaturated

Table 1. Indexes of acid and hydroxyl numbers of unsaturated polyester resins

Index UPR	A.N., mg KOH/g	V_{COOH} , mole	H.N., mg KOH/g	V_{OH} , mole	A_o , g	$A_{A.N.}$, g	K_M
p-PGPH	14,51	0,08	28,51	0,24	399,39	401,25	1,11
p-PGM	20,19	0,25	26,19	0,58	726,07	730,81	1,17

polyester resins are represented in Table 1.

Number-average molecular weight determined by using of acid number (Table 1) is slightly higher for propylene polymers, that is apparently due to a high mobility of the hydroxyl groups. In a continuation of the study the weight-average molecular weight of polymers was determined by the using of light-scattering method on the nephelometer HACH 2100AN [3–4].

The measurement was conducted according to laboratory standards [5]. The weight-average molecular weight values of polymers are represented in Table 2. All experimentally obtained values were checked by metrological testing.

Table 2. Molecular properties of UPR

Characteristics Object	$H \times 10^{-8}$	$\left(\frac{HC}{R_{0i}}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \times 10^{-4}$	\bar{M}_w
p-PGPH	5,0214	3,8250	2614,38
p-PGM	7,8168	4,1502	2408,48

Molecular weights and peculiarities of unsaturated polyester resins (UPR) determined by light scattering method and by terminal group analysis are represented at the Table 3.

Analysis of the results represented in Table 3 reveals that $\bar{M}_w > \bar{M}_n$, and this conclusion correlates well with the literature data. High D_M value indicates a high index of polymers polydispersity.

Thus, it was revealed that polymers with minor molecular weights and

Table 3. Molecular masses of UPR determined by light scattering and by terminal group analysis

Characteristics Object	\bar{M}_n , g/mole	\bar{M}_w , g/mole	D_M	Yield, %
p-PGPH	2112,57	2614,38	1,24	98,2
p-PGM	1996,40	2408,48	1,21	98,1

high rate of polydispersity can be produced in polycondensation reaction of dicarboxylic acid anhydrides with glycols.

References

1. Bonigen G.V. Unsaturated polyesters.– M.: Chemistry, 1968.– P.19.
2. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory workshop on Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds.– M.: Chemistry, 1972.– P.223.
3. Sutyagin V.M., Bondaletova L.I., Chemistry and physics of polymers.– Tomsk: TPU, 2005.
4. Lysenko E.A., Efimov A.A., Chernov I.V., Litmanovich E.A. Methodological developments to practical work on polymer solutions.– M.: Lomonosov Moscow State University, 2011.– P.26.
5. Rafikov S.R., Pavlova S.A., Tverdokhlebova I.I. Methods for determination of molecular weights and polydispersity of macromolecular compounds.– M.: USSR Academy of Sciences, 1963.– P.334.

Characteristics of the chemical composition bog waters (The right bank of the river Tom)

K.V. Ses

Scientific supervisors – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Professor S.L. Shvartsev,
Candidate of Philological Sciences, Associate Professor A.I Matveenko

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ksenija.valeriewna@yandex.ru

The objects of my research are swamp waters which located on the right bank of the Tom River low current. This territory is characterized by high swamping of the region [1].

The processes of swamp formation and peat formation are major factors in the formation of the chemical composition of surface and groundwater in the region; they are influenced by various factors. They are: climatic conditions, topography and geomorphological conditions, lithological composition of the rocks, which are formed on the bogs, hydrogeological conditions of the studied area. However, the mechanisms and patterns of influence on the swamps, hydrogeochemical composition of natural waters have so far been poorly studied [1, 2].

Thereby the purpose of my research is comprehensive investigation of the chemical composition of the bog waters at this territory.

The main part of the prospect territory consists mainly of eutrophic bogs. They are "Klukvennoe" and "Teomnoye" with a total area of 44.9 and

Table 1. The average long-term values of chemical composition of swamp waters from 2008 to 2013

Macro-component composition													
Conductivity	pH	CO ₂	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TH*	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe _{об.}	TSC*
mks/cm				mg/l			mg-equ/l						
59	5,36	61,0	0	15,3	3,5	3,5	0,5	5,7	2,2	2,4	2,0	11,7	34,1
Micro component composition													
Mn	Si	F	Oil products	Al	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Li	Sr		
0,2	5,3	0,1	0,1	0,5	43,30	0,23	2,24	3,45	5,00	2,61	1,60		
Organic substances													
POC*	COD*	O ₂	Corg*	Fa*	Ha*	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻				
	mg O ₂ /l												
47,0	134,4	3,8	49,4	77,8	9,1	2,5	0,02	1,2	0,6				

* TH – total hardness; TSC – total salt content; POC – permanganate oxygen consumed; COD – chemical oxygen demand; Corg. – total content of organic compounds; Fa – fulvic acids; Ha – humic acids.

18.9 km², accordingly.

The samples of swamp waters were collected during the field works from 2008 to 2013. The chemical analysis of these waters was made in the accredited Hydrogeochemical Laboratory of Tomsk Polytechnic University. On the basis of chemical analysis water samples have been given the average long-term values of macro- and micro component composition and the average long-term content of organic matter have been determined. They are presented in Table 1.

The obtained data show (Table 1) that all waters of the considered territory are characterized as sweet; subacid, less often neutral (pH changes within 4–6,3). The average long-term value of total salt content does not exceed 35 mg/l, while salinity values vary from 15 to 70 mg/l.

As for chemical compound swamp waters are hydrocarbonate magnesium – calcium seldom chloride or chloride – hydrocarbonate magnesium – calcium or calcium – magnesium; in terms of hardness number water is very soft.

Particular attention is paid to investigation of organic components of the chemical content in bog waters, because peat waters of the considered territory are characterized by a high total content of organic compounds exceeding the total salt content. Content of the dissolved organic substances in terms of Corg is almost 50 mg/l. Among humic compounds the fulvic acids prevail sharply, the contents of which exceeds considerably the content of humic acids.

Investigated waters are presented by a high content of trace elements, such as Zn, Pb и Al. The maximal contents of heavy metals may indicate probability of metal linkages in complex combinations with organic substance. The iron is the main element of linkage in complex with fulvic and humic acids. It contributes to its retention and accumulation in water, so bog waters are characterized by high content of this metal. The normal annual value of iron amounts 11,7 mg/l.

The detailed chemical analysis has revealed that there are various groups of organic compounds in investigated waters. The high content of organic matter in the swamp waters contribute to concentration of ammonium ions in significant quantities. The normal annual value of NH₄⁺ can amount to 2,5 mg/l.

References

1. Savichev O.G. The chemical composition of the bog water in Tomsk region (Western Siberia) and their interactions with mineral and organogenic compounds // Bulletin of Tomsk Polytechnic University, 2009.– T.314.– №1.– P.72–77.

2. Shvartsev S.L., Rasscazov N.M., Savichev O.G. Composition and forms of migration of microcomponents in groundwater at the middle course of the Tom river basin // *Geology and Geophysics.*– Novosibirsk, 1997.– №12.– P.1953–1959.

Investigation of Cold-flow Properties of Diesel Fuel

G.Y. Silko, N.S. Belinskay

Scientific advisor – Dr.Sci.Tech. Professor. E.N. Ivashkina;

Linguistic supervisor – assistant professor. A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, silkogalina@sibmail.com

The most important cold-flow properties of diesel fuel are pour point, cloud point and cold-filter plugging point [1]. At low temperatures, the cold-flow properties of diesel fuel decreases. It is connected with a group composition of diesel fuel which entirely depends on the chemical composition of crude oil. In general fuel composition includes all basic groups of hydrocarbons – paraffins, naphthenes, aromatic hydrocarbons and unsaturated hydrocarbons.

Reduction of diesel-fuel pour point is achieved during the hydrodewaxing process which is based on the two main reactions: hydrocracking of high molecular weight linear paraffins C_{10} – C_{27} and isomerization of normal paraffins [2].

Therefore the aim of present work is to investigate cold-flow properties of diesel fuel using developed computer modelling system of hydrodewaxing process.

Solid phase sediment from diesel fuel is a complex mixture which principally consists of paraffin hydrocarbons different in structure and molecular weight. Sequential solidification of hydrocarbons occurs at freezing temper-

Table 1. Freezing point of n-paraffin and i-paraffin hydrocarbons

Paraffin of normal structure	Molecular formula	Molecular weight, g/mol	Freezing point, °C	
			n-paraffin	i-paraffin
Decane	$C_{10}H_{22}$	142	–29.67	–74.65
Undecane	$C_{11}H_{24}$	156	–25.59	–48.86
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212	9.93	–38.4
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	282	36.40	–2.50
Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	380	58.90	–11.00

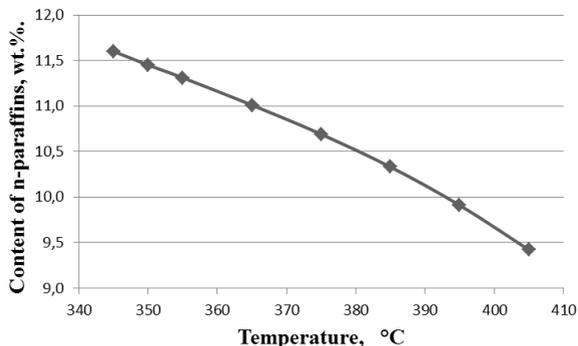


Fig. 1. Changing paraffin content in product mixture depending on process temperature

ature and fuel becomes saturated with paraffin crystals. There is a pattern for all classes of hydrocarbons: freezing point of hydrocarbons increases with increasing molecular weight and boiling point of hydrocarbons [3]. Increase in freezing point of normal paraffin hydrocarbons with rising molecular weight is presented in table 1.

Freezing point of hydrocarbons of the same molecular weight depends on the molecule structure and varies within a wide range. Hydrocarbons with asymmetric branched structure are characterized by low crystallization temperature and in some instances are absolutely not capable to crystallize (table 1). Thus, freezing point of *i*-decane is minus 74.65 °C that is significantly lower than the freezing point of normal paraffin – decane (minus 29.67 °C) and other.

The composition of raw material of hydrodewaxing process includes normal paraffin hydrocarbons C_{10} – C_{27} about 16.12 wt. %. Content of n-paraffins C_{10} – C_{27} after the third (hydrodewaxing) reactor is 10.17 wt. %. During the hydrodewaxing process constant decrease in diesel fuel pour point is observed: raw material – 1 °C, hydrotreated feed (after 2 reactor) – minus 18 °C and isomerizate (after 3 reactor) – minus 25 °C.

Using created computer modelling system paraffin content C_{10} – C_{27} in product mixture depending on the temperature of hydrodewaxing process can be estimated.

With increasing temperature at range 345–405 °C content of n-paraffins C_{10} – C_{27} reduces by 2.18 % wt. and amount of *i*-paraffins increases by 1.06 % wt. It is connected with increase in the specific reaction rate of hydrocracking and isomerization of n-paraffins. Content of n-paraffins C_{10} – C_{27} in the product mixture decreases, which promotes improvement of cold-flow properties of diesel fuels.

References

1. Agaev S.G., Glazunov A.M., Gulyaev S.V., Yakovlev N.S. Improving the low temperature properties of diesel fuels: monograph.– Tyumen: TSOGU, 2009.– P.145.
2. Salihov A.I. (2003). Catalytic hydrodewaxing of diesel fuel and petrol on zeolite catalyst: Dissertation for PHD degree.– Ufa, 2002.– 124 p.
3. Physico-chemical properties of the individual hydrocarbons: enchiridion / under the editorship of Tatevskii V.M.– Moscow.: State scientific and technical PH, 1960.– P.413.

Interaction between aromatic diazonium salt and aliphatic diazo-compounds

N.S. Soldatova

Scientific advisor – Ass. Prof., PhD P.S. Postnikov;

Linguist advisor – Ass. Prof., PhD L.V. Maletina

Tomsk Polytechnic University

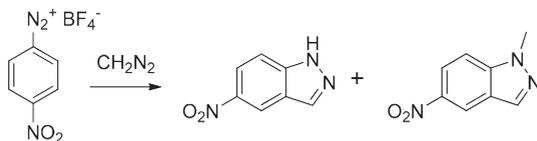
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, SoldatNatalia@gmail.com

Nowadays, one of the important organic chemistry problems is the study of the interaction between aromatic diazonium salts and various compounds [1].

It is known that the reactions involving diazonium salts can proceed with the formation of three different intermediates. The first of them is an aryl radical which can be generated under the influence of transition metal salts and other compounds. They include classical Sandmeyer and Meerwein reactions [2, 3]. The next possible intermediate is diazonium cation interaction with which leads to the formation of various azo-compounds [4].

Phenonium-cation is formed in the case of diazonium-cation decomposition with nitrogen release [5]. Interaction between phenonium cation and C-nucleophiles can generate the formation of a new C-C bond. The organometallic compounds are considered to be typical C-nucleophiles. The reaction with them generates a lot of co-products connected, first of all, with diazonium salt reduction. The alternative sources of nucleophilic carbon can be aliphatic diazo-compounds. The reactions of aromatic diazonium salts with aliphatic diazo-compounds are unknown, so their study is rather vital.

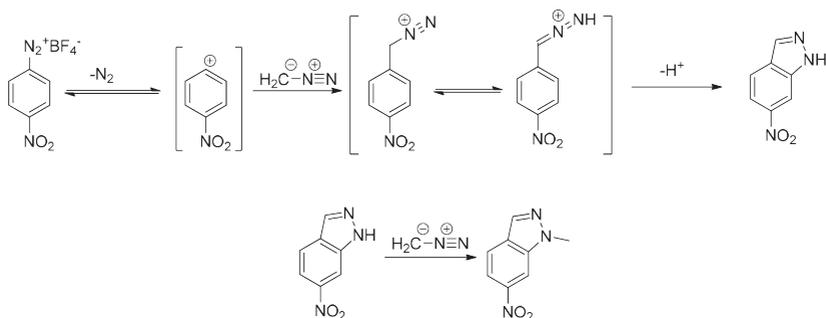
In the first stage of this study the reaction between p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate and diazomethane was carried out (Scheme 1). Diazomethane was obtained during the diazald decomposition by the classical method [6]. Then the solution of diazomethane was poured by stirring it into the solution of the diazonium salt in acetonitrile. Almost immediately diazo-



Scheme 1. Reaction between p-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate and diazomethane

nium salt reacted with diazomethane, meanwhile, an active nitrogen release was observed. The obtained solution was analyzed by GC-MS. In the reaction mixture two products were revealed, which represent the 6-nitro-1H-indazole and its methylated derivative.

We proposed a mechanism of diazonium salt interaction with diazomethane (Scheme 2). Initially aryl cation is formed which further interacts with diazomethane followed by formation of the indazole cycle. Besides the obtained compound contains the active hydrogen on the nitrogen atom which is easily subjected to methylation.



Scheme 2. Mechanism of interaction between the diazonium salt and diazomethane

In future we are planning a detailed study of the products composition, the stoichiometric ratio of reactants and the reactivity of the diazonium salts with a variety of substituents in the reaction.

References

1. H. Zollinger // *Acc. Chem. Res.*, 1973.– №6.– P.335–341.
2. P. Mastroilli, Nobile C.F. et.al. // *Tetr. Lett.*, 2006.– №47.– P.4750–4762.
3. T. Sandmeyer, *Dtsch. Chem. Ges.*, 1884.– №17.– P.1163;
4. Jiang, Yong M.et.al., *Tetr. Lett.*, 1991.– №32.– P.5449–5452.
5. S. Milanesi et.al., *J. Org. Chem.*, 2005.– №70.– P.603–610.
6. Th.J. de Boer, H.J. Backer // *Org. Synth.*, 1956.– №36.– P.16.

Optimal recipes of trade gasoline blending development by using computer model system "Compounding"

E.V. Sviridova, M.V. Kirgina

Research supervisor – assistant Kirgina M.V., Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics, Institute of Natural Research, Tomsk Polytechnic University

*Tomsk Polytechnic University,
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue*

Nowadays the most of Russian oil companies implement programs for reconstruction and modernization of refineries for the purpose to increasing outputs of trade gasoline and oil conversion ratio. But the main task for the producer is making quality of refining oil conforming to the international standards. Russian petroleum companies will have undertaken to produce Euro-5 standard gasoline by 2020. Thus, upgrading of trade oil products is a priority aim for all producers. For this purpose it's necessary to improve the process of compounding – the final step of trade gasoline production. The compounding is a process of mixing various hydrocarbon flows, such as products of catalytic reforming, isomerization, cracking, alkylation, and also anti-knock additives and oxygenates.

First of all development of gasoline production is connected with improving the main operational property of fuel – antiknock rating and an octane number is the numerical equivalent of this property. For antiknock rating improvement various methods are used. All producers try to choose the highest-octane streams as basic components of gasoline, because other methods are limited under the environmental standards or are very expensive. Therefore the question of compounding process raw materials research is extremely relevant.

At the Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics of Tomsk Polytechnic University the mathematical model for calculation of knock characteristics of gasoline was developed, taking into account the contribution of intermolecular interactions in non-additivity of octane numbers of blending. Based on the developed mathematical model computer modeling system for calculating high-octane gasoline blending process "Compounding" was designed.

Composition and properties of isomerizates and alkylates from various petroleum refineries of the country were investigated during the work process. With the help of program «Compounding» octane numbers on motor (MON) and research (RON) methods were calculated, and also composition of streams is investigated.

On the last stage of gasoline refining the main aim is development of

optimum recipes which can include more than 20 hydrocarbon streams and also the antiknock additives and oxygenates. With the use of modeling system recipes of the Regular-92 gasoline was developed; they conform to all requirements of GOST P51866-2002 and Technical regulations. Reformate standard structure (RON=108.5) and also alkylates and isomerizates which considered above became raw materials for gasoline blending (tab. 1).

Table 1. Formulations of 92 gasoline producing

Characteristic	Composition of alkylates, wt. %					
	1	2	3	4	5	6
RON	92					
Reformate	16.9					
Alkylate №1	7.6	29.6	45.9	–	–	–
Alkylate №2	–	–	–	11.2	39.3	55.4
Isomerizate №1	75.5	–	–	71.9	–	–
Isomerizate №2	–	53.5	–	–	43.8	–
Isomerizate №3	–	–	37.2	–	–	27.7
SVP, kPa	81.9	72.2	58.3	79.5	65	51.5

Apparently from tab. 1, the contents of reformate in all compounding recipes is constant and equal 16.9 wt.% because in reformate, unlike other streams there is the benzene which content in gasoline is regulated and according to Technical regulations should not exceed 1 wt.%, therefore quantity of reformate in gasoline is proportional to amount of benzene in reformate.

As we can notice recipes №1 and №4 cannot be used for gasoline preparation because saturated vapor pressure (SVP) is overestimated that does not conform to GOST P51866-2002 requirements.

Using data from tab. 1 it is possible to carry out full analysis of raw materials compounding process.

On the basis of the received results it is possible to make a conclusion that it is impossible to create the universal recipe of gasoline blending because hydrocarbon streams substantially differ from each other on consist. Computer simulating system "Compounding" allows considering composition of involved streams for development optimum recipes of gasoline.

Effect of structure on the properties of bitumen modifier material

J.P. Ustimenko

Scientific supervisor – engineer O.I. Slavgorodskaya;

Linguistic advisor – assistant professor A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, juliya08-11@mail.ru

Petroleum bitumens are widely used in different branches of industry due to their chemical resistance, availability and low cost. Problems with giving bitumen specific properties have been studied by scientists around the world for over 55 years. Nowadays it is necessary to use new multifunctional modifiers for receiving high-quality bituminous materials. Use as additives of functionalized petroleum resins (PR) allows obtaining a qualitative water-proofing material with specified properties.

The objective of this work is to investigate chemical stability of coatings based on modified polymeric-bitumen compositions (PBC).

In this research as the main raw material for polymer modified composition (PBC) bitumen BN 70/30 was used, as a modifying additive the PR "Politer" (PR_{Politer}) and oxidized sample of the resin (PR^{ox}_{Politer}) were used. Oxidation was carried out with hydrogen peroxide in the ratio PR : H₂O₂ equal to 1:0.5 in the presence of oxidation catalyst (NH₄)₆Mo₇O₂₄ and a phase transfer catalyst N(C₄H₉)₄I [1].

The oxidation process reduces the content of unsaturated fragments of PR to 70 %. This effect reduces the oxidation of the final product, as also it has a significant influence on the bituminous material properties.

One of the key parameters in the operation of PBC is their softening temperature. Figure 1 shows the dependence of the softening point of the

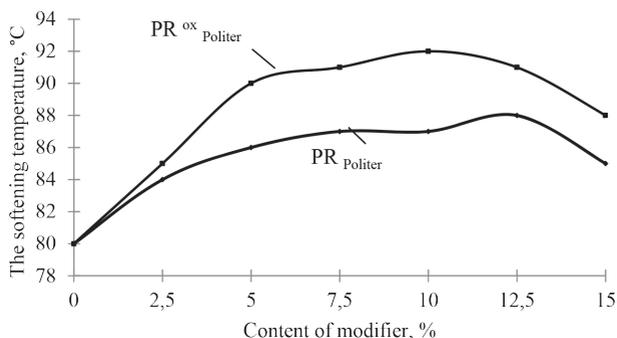


Fig. 1. The dependence of the PBC softening temperature of the type and amount of modifier

modifier amount and type.

PBC softening point curves have no extrema, but they have an inflection in the range of 10–15%. It is obvious that the maximum temperature of softening is achieved with 10% of unoxidized resin at 12.5% of oxidized one. Using unoxidized resin increases the softening temperature at 5–7°C and using of the oxidized sample – at 10–12°C.

Thus, the use of the modifier with a low content of unsaturated fragments provides a bituminous material with significantly higher rates of softening temperature, thus extending the scope of its application.

Research is being carried out with the financial support of the program "UMNIK" from the Fund for Assistance to Small Innovative Enterprises in the scientific and technical field.

References

1. Slavgorodskaya O.I. Spectroscopic investigation of the oxidation of petroleum resin // Science, Technology, Innovation: Proceedings of the Scientific Conference of Young Scientists, Novosibirsk, 2–4 December 2011.– Novosibirsk State Technical University, 2011.– Vol.1.– P.173–176.

Mathematical modelling method application for catalytic reforming installation control of Achinsk oil refinery

Inna V. Yakupova

Scientific advisor – professor E.D. Ivanchina;

Linguistic supervisor – senior lecturer A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, yakupovaiv@tpu.ru

Nowadays catalytic reforming is the one of the most important oil-refining processes. According to data, optimal operation of catalysis allows it to be used more effectively. Platinum catalysts which are used in reforming are very expensive, and in order to prolong the work period of the catalysts, it is necessary to research how effectively they are being used at oil refineries. The solution of this scientific task can only be performed by mathematical modelling [1].

The goal of this is to determine the operating efficiency of the catalyst used at oil refinery. To achieve this goal the computer-based modeling system "Catalyst's Control" created at the Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics was used. The system is based on the mathematical model of the benzene catalytic reforming which takes both the physical and chemical mechanisms of hydrocarbon mixture conversion reaction as

well as the catalyst deactivation. In assessing the effectiveness of the catalyst, current and optimal activity of the catalyst during its fifth work period were calculated with the program.

The results which are presented at Figure 1 show that the amount of current activity during this work period is 0.8–0.85 points. However, a deviation from the optimal activity of 2.5 points in total can be observed. This deviation influences on the accumulation of coke. For example, the total amount of coke in the catalysis is 34.92% higher than the one, which could be observed during optimal operation. This conclusion can be proven by analyzing the output product. During the end of the work period, juddering changes were observed, and the output of the product is between 81 and 84.5% mass.

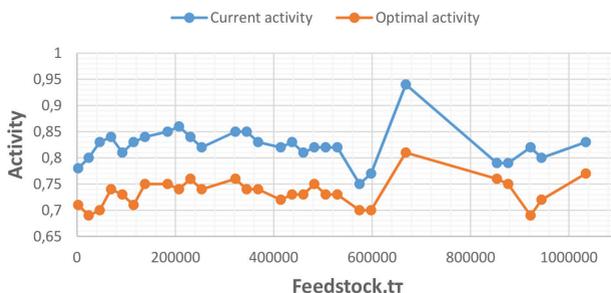


Fig. 1. The comparison of current and optimal activities of the catalyst

Furthermore, computer model is able to take the reactivity of the individual components into account that makes adequate evaluation of the industrial reformer operation possible. The juddering changes of activity confirm changes in the composition of the feedstock in this work period, namely reduction of aromatic hydrocarbons for 19.12.12 and 09.01.13 (from 60.96 to 68.88).

Therefore, the current and optimal activity of the catalysis was calculated, the degree of the feedstock composition influence was evaluated, and the impact of technological regimes was researched. Based on these calculations it is possible to conclude that:

1. The installation work is relatively close to optimal. Insignificant deviation from the optimal and current activity was observed at the end of the work period (0.4 points) which may be associated with change in the feedstock composition.
2. The amount of coke used in the catalysis during the current activity is 34.92% higher than the optimum value.

References

1. Leffler William L. Oil – refining.– М.: "Olimp – Buisness", 2007.– 227 p.

The Study of Intermediates of Electrochemical Liquid Phase Phenol Oxidation

E.V. Zangieva

Research adviser – Ph.D., Associate Professor, O.S. Kukurina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, kukurina@tpu.ru

Production of plastics, surfactants, aromatic acids, etc. is the source of wastewater containing phenols. So the problem of phenols deep oxidation remains relevant. Equally important the identification of phenol oxidation intermediates, as they may be more toxic than phenol itself. It was proposed [1] a liquid phase deep oxidation method of phenol and its derivatives. In such a case oxidizing agent is synthesized in situ by passing an electric current through sulfuric acid solution which contains phenol. The assumed scheme is a typical oxidation process in the liquid phase. Phenol \rightarrow o,p-hydroquinone \rightarrow o,p-benzoquinone \rightarrow dicarboxylic acids \rightarrow CO₂ and H₂O.

In this paper carried out studies on the identification of intermediate and final products by means of IR and UV spectrophotometry, gas chromatography with mass selective detector and high performance liquid chromatography.

It has been confirmed that the maximum rate of phenol degradation achieved with the sulfuric acid concentration of 30% and an electric current density equal to 0.108 A/cm². It has also been found that foaming decreases

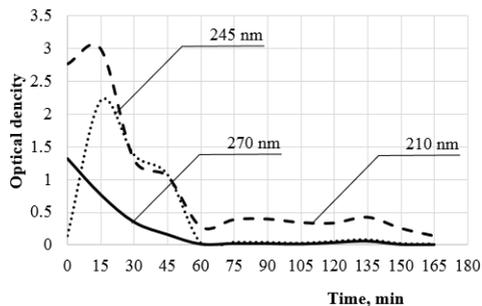


Fig. 1. Variation of samples optical density during the electrolysis of phenol solution with initial phenol concentration 1 g/l

without the removal of reaction heat.

The optical density of samples taken during the electrolysis was measured by a spectrophotometer Evolution S 60 in the UV (Figure 1).

UV spectrophotometry results (Figure 1) confirm the formation of the most stable intermediate such as o, p-benzoquinone (absorption at 245 nm). Phenol has two absorption peaks at 210 and 270 nm, moreover at 210 nm oxygen-containing compounds absorb as well. Therefore the absorbance at 210 nm is the most intensively.

The results (fig. 1) that shows decreasing of samples absorbency at 270, 210 and 245 nm indicate the cleavage both of phenol and intermediates during 3 hours electrolysis.

Each sample was analyzed on a gas chromatograph with mass spectrometer Agilent, during this analysis was identified the oxidation products of phenol: hydroquinone, butyric acid, butenoic acid, and preferably acetic acid.

Having established the qualitative composition of the oxidation products of phenol was set quantitative composition of the initial substance – phenol, the first intermediate product – hydroquinone and the basic reaction product – acetic acid. Determination was carried out by gas chromatography "Chromos GC-1000" external standard method (Fig. 2)

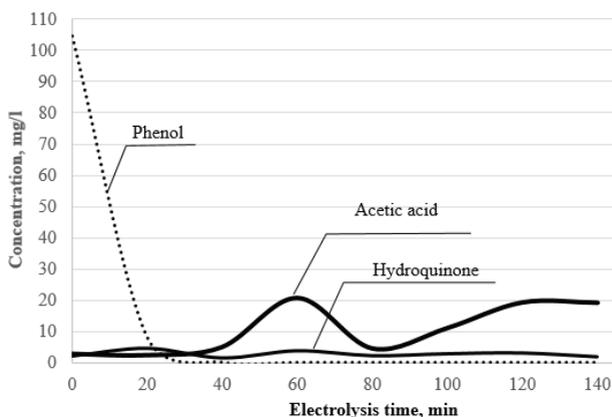


Fig. 2. Quantitative determination of initial substances and electrolysis products

After electrolysis brown sediment was eliminated by filtration and was analyzed by the IR spectrometer. The results showed that the substance is lead sulphate obtained as a result of the destruction of the electrodes.

So according to the presented results the oxidation of phenol in aqueous sulfuric acidic solutions by passing electric current leads to the formation hydroquinone, butyric acid, butenoic acid, and preferably acetic acid.

References

1. Kukurina O.S., Novikov V.T., Shtykina A.V. Development method of phenol deep oxidation // *Izv TPU*, 2007.– №3.– Т.311.
2. O.S. Kukurina. Oxidative defusing of organic pesticide preparations // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– P.141.

Секция 8

Химическая технология полимерных материалов

Синтез нефтеполимерных смол на основе фракций жидких продуктов пиролиза

Н.Е. Белозерцева, М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова,
А.В. Хачковский, З.А. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н, старший преподаватель А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Filippva09@mail.ru

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. Нефтеполимерные смолы используют в самых различных отраслях промышленности: клеевой – при производстве термоплавких, контактных клеев, при производстве скотчей, липких лент и прочих самоклеящихся продуктов; лакокрасочной – 60% растворы смолы в растворителях используют под названием нефтеполимерная олифа, в композициях на основе растительных масел, алкидных смол, как компоненты составов, использующихся для дорожной разметки; резиновой – выполняют роль мягчителя, входят в состав различных композитов на основе каучуков и резин; также входят в состав печатных красок, герметиков и мастик [1].

Объектом исследования в работе являются фракция C_9 жидких продуктов пиролиза и фракция с повышенным содержанием одного из мономеров, так называемая дициклопентадиеновая. Подготовку фракций к полимеризации осуществляли методом фракционной дистилляции. Установили, что основными углеводородами фракций являются: бензол, толуол, циклопентадиен, этилбензол, ксилолы, кумол, стирол, дициклопентадиен, инден, винилтолуолы.

Известны три основных способа получения нефтеполимерных смол: термическая полимеризация, иницированная полимеризация и каталитическая полимеризация. При производстве НПС каталитиче-

ский способ является основным. Именно этим способом получают алифатические, ароматические и комбинированные смолы. Синтез НПС каталитической полимеризацией включает следующие основные стадии: предварительную осушку сырья, полимеризацию, нейтрализацию полимеризата, отгонку от полимеризата жидких углеводородов.

В работе синтез нефтеполимерных смол проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой при температуре 60 °С в течение 60 минут. В качестве катализатора полимеризации использовали систему $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ при мольном соотношении реагентов 1:1. Нейтрализацию осуществляли оксидом пропилена. Результаты синтезов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты синтезов НПС

НПС	Выход, %	Цвет по ИМШ, мг I ₂ /100 мл 0,5 н р-ра KI
НПС _{с9}	22	280
НПС _{дцпдф}	25	100

Далее в работе были исследованы эксплуатационные свойства пленок на основе полученных нефтеполимерных смол. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства покрытий на основе полученных НПС (толщина пленки 10–20 мкм)

НПС	Внешний вид	Время высыхания, с	Адгезия, балл Стекло/металл		Эластичность, мм	Твердость, кг Стекло/металл	Прочность при ударе, см
			МРН/МПН				
НПС _{с9}	Глянцевая ровная, гладкая	50	3/2	2/2	Менее 1	0,2/0,2	1
НПС _{дцпдф}	Глянцевая, ровная, гладкая	15	1/2	2/2	Менее 1	0,2/0,2	3–5

На основе проделанной работы можно сделать выводы о том, что при полимеризации дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза получается более светлая нефтеполимерная смола с большим выходом, чем при полимеризации фракции С₉.

Покрытия, полученные на основе НПС_{дцпдф} по внешнему виду очень схожи с покрытиями на основе НПС_{с9}, но при этом первые имеют большую прочность, хорошую адгезию и меньшее (примерно в 3 раза) время высыхания покрытия.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1999.– 312 с.
2. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья.– М.: Химия, 1965.– 156 с.
3. Волгина Т.Н., Сорока Л.С., Мананкова А.А. Лабораторный практикум по промышленной органической химии.– Томск.: Издательство ТПУ, 2009.– 100 с.

Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза под действием $TiCl_4$ и $Ti(ORCl)Cl_3$

Д.В. Бестужева

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

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

Одним из способов переработки жидких продуктов пиролиза (ЖПП), содержащих в своем составе до 50–60% непредельных углеводородов, является их олигомеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС). НПС широко используются в качестве заменителей дорогостоящих и дефицитных продуктов природного происхождения [1].

Объектом исследования в работе является циклопентадиеновая фракция (ЦПДФ), полученная в результате дистилляции дициклопентадиеновой фракция (ДЦПДФ) ЖПП прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». При подготовке фракции образующейся активный мономер ЦПД находится в равновесии с ДЦПД, что определяет реакционную способность исследуемой фракции [2]. В процессе проведения всех синтезов содержание ЦПД (10–15%), а, следовательно, состав фракции строго контролировали.

В качестве катализаторов олигомеризации непредельных компонентов фракции использовали $TiCl_4$ и каталитические комплексы на основе моноалкокситрихлоридов титан. В качестве компонентов для получения моноалкоксидов титана применяли различные эпоксидные соединения (при мольном соотношении $TiCl_4 : ЭС = 1:1$): оксид пропилена (ОП), оксид стирола (ОС), фенолглицидиловый эфир (ФГЭ), эпоксициклогексан (ЭЦГ). Вследствие взаимодействия четыреххлористого титана и эпоксидного соединения происходит замещение атома хлора в молекуле тетрахлорида титана на алкоксигруппу [3].

Олигомеризацию непредельных компонентов ЦПДФ проводили в течение 120 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой, обратным холодильником, нейтрализацию катализатора осуществляли оксидом пропилена. Температуру синтеза НПС варьировали в диапазоне 20–80 °С.

При олигомеризации ЦПДФ использовали 0,5–3 % $TiCl_4$ и 1 % $Ti(ORCl)Cl_3$. Увеличение концентрации $TiCl_4$ приводит к постепенному повышению выхода олигомера, но увеличение концентрации катализатора свыше 3 % при полимеризации приводит к неконтролируемой экзотермической реакции с образованием нерастворимых продуктов.

Увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода НПС, который достигается уже через 60 мин синтеза. При исследовании зависимости выхода нефтеполимерной смолы от температуры синтеза установлено, что при температурах 20–40 °С, наиболее активный катализатор – хлорпропоксититнатрихлорид $Ti(OC_3H_6Cl)Cl_3$, а при увеличении температуры до 80 °С – хлорциклогексотитантрихлорид $Ti(OC_6H_{10}Cl)Cl_3$. Для увеличения выхода НПС, следует увеличить температуру процесса для всех используемых эпоксидных соединений.

Применение алкоксидов титана в качестве катализаторов полимеризации ЦПДФ позволяет получать светлые НПС (80–150 мг $I_2/100$ мл KI) с высокими значениями бромного числа (130–180 г $Br_2/100$ г смолы), молекулярной массой 400 у.е., температурой размягчения порядка 70 °С, растворимые только в хлорорганических растворителях.

Покрyтия на основе полученных образцов смол с использованием $TiCl_4$ и $Ti(ORCl)Cl_3$ в качестве катализаторов олигомеризации характеризуются хорошим внешним видом (глянцевые, ровные, без включений) и повышенными значениями ударопрочностных (механических) характеристик: эластичность менее 1 мм и прочность при ударе 35 см. При увеличении температуры синтеза свыше 60 °С наблюдается ухудшение внешнего вида пленок (матовые, с небольшими включениями), но сохраняются хорошие механические показатели.

Таким образом, олигомеризация фракции с повышенным содержанием активного мономера с использованием в качестве катализаторов $TiCl_4$ и $Ti(ORCl)Cl_3$ приводит к продуктам с хорошими эксплуатационными свойствами.

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. Ermizin K.V., Bondaletov V.G., Lyapkov A.A., Bondaletova L.I., Troyan A.A.,

Manankova A.A., Ionova E.I., Manzhai V.N. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2009.– Vol.82.– №12.– P.2230–2236.

3. Мананкова А.А. Дисс. ...канд. хим. наук.– Тюмень: Тюменский государственный университет, 2011.– 171 с.

Применение 2-NSA, 1,5-NDSA и Na-Naphtionate в качестве флуоресцентных индикаторов

А.А. Билялов

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Гавриленко

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 1asdf75@gmail.com

Проблема в современных индикаторных исследованиях при помощи флуоресцентных красителей заключается в параллельном определении нескольких веществ одновременно, так как зачастую на месторождениях используются УФ – спектрофлуориметры и нет возможности разделить компоненты пробы друг от друга. Спектры соединений накладываются друг на друга, тем самым создавая помехи при одновременной идентификации. Также некоторые индикаторы очень сильно сорбируются породами, что приводит к уменьшению их концентрации в воде и соответственно к искажению результатов анализа. В данном исследовании мы постарались подобрать несколько веществ в качестве индикаторов и исследовать возможность их параллельного определения в одной пробе. Также было изучено влияние сорбции данных красителей на поверхности диоксида кремния с разным соотношением к нефти.

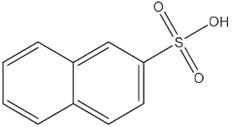
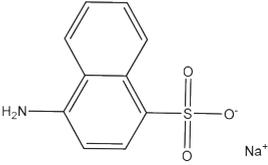
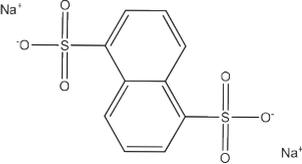
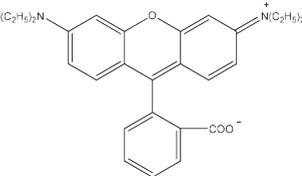
УФ – флуоресцентные полиароматические сульфонаты были опробованы в качестве превосходных трассеров для геотермальных месторождений. Такие вещества имеют термическую устойчивость (вплоть до 300 °С), хорошо определяются флуоресцентной спектроскопией и являются довольно дешевыми.

Полиароматические сульфонаты используются в качестве дубильных веществ, диспергентов для цементного раствора и промежуточных продуктов для синтеза красителей. (Greim et al., 1994)

Мы изучили применимость двух нафталинсульфонатов и натрий нафтионата в качестве консервативных трассеров для нефтяных месторождений

В качестве потенциальных трассеров рассматривались флуоресцентные красители приведенные в таблице X. Для аналитического определения трассеров использовался спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама», позволяющий с высокой чувствительностью измерять спектры

Таблица 1. Спектры флуоресцентных красителей, предлагаемых в качестве трассеров

№	Реактив	Длина волны возбуждения/флуоресценции, нм	Формула
1	2-NSA	230/330	
2	Sodium Naphthionate	320/420	
3	1,5-NDSA	285/335	
4	Rhodamine B(C)	554/576	

флуоресценции растворов флуорофоров.

Для увеличения списка красителей, необходимо было учесть длины волн флуоресценции для уже имеющихся красителей, чтобы в процессе определения при помощи флуориметра спектры не накладывались друг на друга.

В данном исследовании были установлены спектры флуоресценции 2-NSA, 1,5-NDSA и Sodium Naphthionate. Также были получены градуировочные зависимости для каждого из индикаторов. Эксперименты с моделями песок/нефть показали, что наибольшей транспортной способностью и соответственно наиболее подходящими веществами для межскважинного индикаторного анализа являются 1,5-NDSA и 2-NSA.

Список литературы

1. Sanjuan B., Rose P., Foucher J.-C., Brach M., Braibant G. Tracer testing at Soultz-sous-Forest (France) using Na-Benzоate, 1,5 and 2,7-naphthalene disulfonate. In: 29th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, CA, 2004.– P.222–229.
2. Smart P.L. and I. M.S. Laidlaw. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing // Water Resources Research, 1977.– №13.– С.15–33.
3. Zemel B. Tracers in the Oil Field / Elsevier, 1995.

Суспензионная полимеризация винилацетата в присутствии альдегидов

Е.В. Вихарева, А.М. Васькина

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.П. Фитерер

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, VEV1223@mail.ru

Поливинилацетат – один из важнейших продуктов химической промышленности. Поливинилацетат (ПВА) в зависимости от способа получения выпускают в виде дисперсий (грубые и тонкие), в виде лаков (получение полимера в среде растворителя) и виде гранул, получаемых по суспензионной технологии в водной среде с использованием растворимых в мономере инициаторов [1].

Недостатком ПВА и поливинилацетатных дисперсий (ПВАД) является низкая водостойкость, недостаточная адгезия, как самого полимера, так и продуктов на его основе. Существует ряд способов для устранения этих недостатков, например обработка ПВА альдегидами: формальдегидом, глиоксалем, карбамидо- и мочевино-формальдегидными олигомерами [2].

Модификация ПВА глиоксалем была предложена в 60–70 годах прошлого столетия, однако способ не нашел промышленного применения в связи с имеющимся на тот момент дефицитом глиоксаля (ГО).

Открытие на территории Томской области завода по выпуску глиоксаля позволило продолжить работы по модификации ПВА и продуктов на его основе [3].

Обработка ПВА глиоксалем в сравнении со способами, где используются формальдегид и олигомеры на его основе, позволяет избежать выделения токсичных паров формальдегида в атмосферу при формировании полимерной плёнки и ускорить процесс модификации за счёт высокой реакционной способности глиоксаля.

Известен способ полимеризации винилацетата эмульсионным спо-

собом в присутствии ГО [4]. Полученная дисперсия характеризуется высокой адгезионной характеристикой полимерного покрытия, а также повышенной кинетической устойчивостью при хранении.

В данной работе представлены результаты исследования суспензионной полимеризации винилацетата в присутствии ГО, с последующими стадиями промывки и выделения полимера. Перед полимеризацией очистку винилацетата от ингибитора (дифениламин) проводили простой перегонкой при атмосферном давлении.

Свойства полученных полимеров исследовали с использованием стандартных методик. Молекулярную массу определяли с использованием уравнения Марка-Хувинка [5], температуру размягчения определяли в соответствии с ГОСТ 21553 [6], методом визуального определения. Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица 1. Свойства образцов полимеров

№	Способ получения	Температура размягчения, °С	Молекулярная масса ($\times 10^3$)
1	ПВА	40	600
2	ПВА + ГО (1 %)	55	700
3	ПВА + ГО (3 %)	60	820
4	ПВА + ГО (5 %)	70	940

Из полученных результатов, представленных в таблице видно, что добавление глиоксаля позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой, повышенной теплостойкостью.

Далее в работе определяли растворимость полимеров количественным методом [5]. Установлено, что образцы ПВА модифицированные ГО в отличие от полимера, полученного традиционным способом, отличаются повышенной стойкостью к замещенным аренам и сложным эфирам.

В заключении следует отметить, что разнообразие способов модификации ПВА открывает для производителей лакокрасочных и клеевых материалов новые перспективы по разработке конкурентоспособных материалов.

Список литературы

1. Коршак В.В. Технология пластических масс.– М.: Химия, 1985.– 520 с.
2. Войтович В.А. Материал тысячи возможностей.– Волго-Вятское книжное издательство, 1969.– 78 с.
3. Клеевая композиция: пат. №2488609 Рос. Федерация №2012121126/05; заявл. 22.05.2012; опубл. 27.07.2013, Бюл. №21. 7 с.

4. Способ получения поливинилацетатной дисперсии: пат. № 2494115 Рос. Федерация № 2012129619/04; заявл. 12.07.2012; опубл. 27.09.2013, Бюл. № 27. 6 с.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.– Л.: Химия, 1972.– 416 с.
6. ГОСТ 21553-76. Пластмассы. Методы определения температуры плавления.

Получение пигментированных масляно-смоляных композиций на основе нефтеполимерных смол

Н.В. Власова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nadezhda_hope89@mail.ru

Нефтеполимерные смолы, получаемые олигомеризацией жидких продуктов пиролиза, могут использоваться в качестве пленкообразующего в лакокрасочных композициях, а также для замены растительных масел в производстве красок [1]. Для придания композиционным материалам декоративных свойств используются различные пигменты.

В работе в качестве пленкообразующего использовали нефтеполимерные смолы, полученные олигомеризацией циклопентадиеновой фракции под действием катализаторов $Ti(C_3H_7)Cl_3$; $Ti(C_3H_7)Cl_3-Al(C_2H_5)Cl$; $Ti(C_3H_6Cl)Cl_3$; $Ti(C_3H_6Cl)Cl_3-Al(C_2H_5)Cl$. Ранее установлено [2], что при полимеризации непредельных компонентов цикло-, дициклопентадиен-содержащих фракций образуются смолы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Для придания цвета покрытиям на основе нефтеполимерных смол использовали зеленый железоксидный пигмент марки ТС 5605. Пигментированную композицию получали путем смешения пигмента с раствором нефтеполимерной смолы с помощью чашечного истирателя ИВ-1. Диспергирование проводили в течение 3 минут, при этом степень перетира составляла 5–7,5 мкм.

С помощью аппликатора были получены покрытия на стальных, стеклянных и алюминиевых пластинах и исследованы следующие эксплуатационные характеристики: внешний вид покрытий, адгезия к стеклу и стали, прочность пленки при ударе, твердость и эластичность (табл. 1).

Адгезию определяли с помощью метода решетчатых надрезов (МРН) и метода параллельных надрезов (МПН) по ГОСТ 15140-78. Прочность при ударе определяли с помощью прибора У-1а по ГОСТ

Таблица 1. Свойства пигментированных лакокрасочных покрытий (толщина 10–30 мкм) на основе НПС_{цлДФ}

Используемый катализатор	Внешний вид пленки	Адгезия, балл МРН/МПН		Прочность пленки при ударе, см	Эластичность, мм	Твердость, кг Стекло/Сталь
		Стекло	Сталь			
$Ti(C_3H_7)Cl_3$	Матовая, ровная	1/1	1/1	30	<1	0,4/0,6
$Ti(C_3H_7)Cl_3-Al(C_2H_5)Cl$	Матовая, ровная	1/1	1/1	>48	<1	0,6/0,6
$Ti(C_3H_6Cl)Cl_3$	Матовая, ровная	1/1	1/1	35	<1	0,8/0,6
$Ti(C_3H_6Cl)Cl_3-Al(C_2H_5)Cl$	Матовая, ровная	1/1	1/1	>48	<1	0,8/1,0

4765-73. Твердость определяли по ГОСТ 5233-89. Эластичность – по ГОСТ 6606-73.

Как видно из табл. 1, использование нефтеполимерных смол в качестве пленкообразующего в лакокрасочной промышленности позволяет получать покрытия, удовлетворяющие следующим требованиям: покрытия должны быть гладкие, ровные, без включений, обладать хорошей адгезией к стеклу и стали (1–2 балла), эластичностью менее 1 мм.

Для исследования возможности замены растительного масла в лакокрасочных материалах на нефтеполимерные смолы, получали пигментированные масляно-смоляные композиции, в которых изменяли соотношение масло : смола в интервале (5–25) : (95–75). В качестве растительного масла использовали окисленное подсолнечное масло.

В результате исследования выявлено, что частичная замена нефтеполимерной смолы на окисленное подсолнечное масло позволяет получать покрытия с большей твердостью (до 1 кг) и прочностью пленки при ударе более 48 см. Установлено, что оптимальное содержание масла в полученных композициях составляет 15–20%. Дальнейшее повышение содержания масла способствует увеличению времени высыхания, при этом свойства изменяются незначительно.

В целом, данные эксплуатационные характеристики покрытий на основе нефтеполимерных смол, полученных олигомеризацией отдельных компонентов циклопентадиеновой фракции с использованием различных каталитических систем, позволяют получать качественные лакокрасочные материалы.

Список литературы

1. Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Солдатенко Л.Э. Олигомеризация дициклопентадиенсодержащих фракций с использованием в качестве катализатора моноалкокситрихлоридов титана // Ползуновский вестник, 2009. – №3. – С.210–204.

Полимеризация дициклопентадиена в растворе под действием различных каталитических систем

Е.Л. Гвоздков, А.Н. Таракановская,
О.Д. Тарновская, Я.С. Яковлева
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Gvozdkov.94@mail.ru*

В настоящее время широкое внимание исследователи уделяют реакции метатезиса под действием рутениевых катализаторов Граббса. Наиболее привлекательным в этом случае является подход, основанный на метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, который позволяет получать высокомолекулярные соединения, обладающие специфическими структурой и свойствами.

Однако полидициклопентадиен (ПДЦПД), полученный этим методом, обладает шитой трехмерной структурой и неспособен к дальнейшей переработке обычными методами, используемыми для термопластичных или терморезистивных полимеров. В тоже время ПДЦПД, полученный катионной полимеризацией, имеет линейную структуру и может быть переработан обычными методами. Как правило, катионная полимеризация ДЦПД по одной из двойных связей протекает в присутствии $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений в гомогенной среде, что позволяет точно контролировать параметры течения процесса.

Метод адиабатической термометрии успешно использовался нами ранее для изучения кинетики полимеризации различных мономеров [1]. Поэтому представлялось интересным сравнить протекание полимеризации дициклопентадиена под действием различных каталитических систем, в том числе и оригинального катализатора типа Ховейды–Граббса второго поколения [2], с помощью этого метода.

Катионную полимеризацию дициклопентадиена проводили путем последовательного добавления в раствор мономера в толуоле сначала диэтилалюминийхлорида, а затем, после стабилизации температурно-

го режима в адиабатическом реакторе, тетрахлорида титана. При проведении метатезисной полимеризации дициклопентадиена к раствору мономера в толуоле добавляли расчетное количество растворенного в толуоле оригинального катализатора типа Ховейды–Граббса второго поколения.

Термометрическая кривая фиксировалась после начала добавления компонентов в реактор вплоть до окончания реакции дезактивации.

На рис. 1 приведены полулогарифмические кривые полимеризации дициклопентадиена в присутствии каталитической системы $\text{Al}i\text{Bu}_3\text{-TiCl}_4$ (а) и под действием оригинального катализатора Ховейды–Граббса II-го поколения (б).

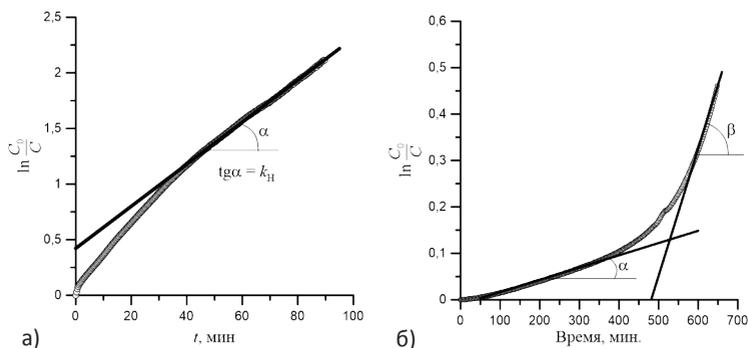


Рис. 1. Полулогарифмические кинетические кривые полимеризации дициклопентадиена (1,45 моль/л) в растворе толуола: а – под действием каталитической системы $\text{Al}i\text{Bu}_3\text{-TiCl}_4$ ($1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л); б – под действием оригинального катализатора Ховейды–Граббса II-го поколения ($5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Из данных рис. 1, а найдено значение константы скорости полимеризации дициклопентадиена в растворе толуола под действием каталитической системы $\text{Al}i\text{Bu}_3\text{-TiCl}_4$, значение которой оказалось равным 0,3 л/(моль · с). На второй кривой (рис. 1, б) участок с наклоном под углом α соответствует скорости инициирования $k_{II}=0,01$ л/(моль · с), а участок с наклоном под углом β соответствует скорости роста цепи $k_p=0,1$ л/(моль · с).

Скорость метатезисной полимеризации дициклопентадиена в растворе толуола под действием оригинального катализатора Ховейды–Граббса II-го поколения в сравнимых условиях примерно в 3 раза ниже скорости катионной полимеризации того же мономера под действием каталитической системы $\text{Al}i\text{Bu}_3\text{-TiCl}_4$.

Список литературы

1. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. // Химическая промышленность, 2009.– Т.86.– №7.– С.367–378.
2. Kolesnik V.D., Ashirov R.V., Shcheglova N.M., Novikova E.S., Jakimov R.V., Nosikov A.A., Bogomolova M.N., Cheremukhina N.M. Patent RU 2409420 C1. 2011.

Процессы окисления и структурирования тонких пленок полидициклопентадиена

Е.Л. Гвоздков, А.Н. Таракановская,
О.Д. Тарновская, Я.С. Яковлева
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Gvozdkov.94@mail.ru*

Дициклопентадиен, входящий в состав различных фракций жидких продуктов пиролиза, обладает системой двойных связей и напряженных циклов и является весьма реакционноспособным соединением. При полимеризации дициклопентадиена, в зависимости от типа выбранной каталитической системы, образуются макромолекулы с непредельными связями в основной или боковых цепях. Высокая ненасыщенность полимеров на основе дициклопентадиена предопределяет их склонность к окислительным и структурным превращениям в тонком слое [1]. Однако способ получения полидициклопентадиена существенным образом влияет на этот процесс, определяя скорость и механизм реакций окисления и структурирования.

Катионную полимеризацию дициклопентадиена под действием комплекса $TiCl_4:AlEt_3$, при этом концентрация каталитической системы $TiCl_4-AlEt_3$ (1:1) была равна $1,07 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В качестве катализатора метатезисной полимеризации дициклопентадиена использовали типа Ховейды–Граббса второго поколения. Концентрация катализатора $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (мольное соотношение мономер: катализатор = 3000:1).

Полученные полимеры растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, из которых дают глянцевые прозрачные пленки. Однако при хранении на воздухе со временем пленки подициклопентадиена темнеют, растворимость их ухудшается, что связано с окислением непредельных связей и образованием поперечных сшивок в структуре полимера.

Окисление на воздухе непредельных связей в пленках происходит постепенно и сопровождается ростом полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в ИК-спектрах олигомеров. Широкая полоса при 3400 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям гидроксильных групп, находящихся у различных углеродных атомов в основной цепи олигомеров. В ИК-спектре также растет интенсивность поглощения деформационных колебаний карбоксильных групп. Кроме этого в ИК-спектрах растет интенсивность полос поглощения эфирных групп (широкая полоса $\sim 1030\text{--}1080\text{ см}^{-1}$).

Кинетику окисления пленок полидициклопентадиена на воздухе изучали по изменению интенсивности поглощения деформационных колебаний карбоксильных групп и валентных колебаний гидроксильных групп. На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления полидициклопентадиена в виде зависимостей изменения относительной интенсивности деформационных колебаний карбоксильной группы от времени выдержки пленки на воздухе.

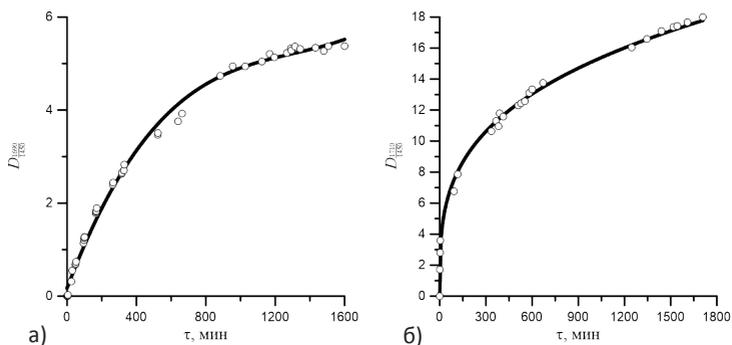


Рис. 1. Зависимость отношения полос поглощения при 1690 и 1450 см^{-1} для полидициклопентадиена, полученного катионной полимеризацией (а) и 1710 и 1450 см^{-1} для полидициклопентадиена, полученного метатезисной полимеризацией (б), от времени выдержки пленки на воздухе

Из приведенной на рис. 1 зависимости видно, что окисление достигает максимума на 20-е сутки, после чего процесс стабилизируется и начинает протекать с постоянной скоростью. Возможно, это связано с тем, что проницаемость частично окисленных пленок уменьшается, и процесс в дальнейшем лимитируется диффузией кислорода в пленку, что и приводит к изменению скорости процесса, фиксируемой на кривых (рис. 1).

Одновременно с окислением в пленках происходят процессы структурирования и изомеризации, приводящие к изменению физических характеристик пленок, в частности к уменьшению проницаемости пленок для кислорода воздуха.

Список литературы

1. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. // Известия Томского политехнического университета, 2011.– Т.318.– №.3.– С.101–105.
2. Kolesnik V.D., Ashirov R.V., Shcheglova N.M., Novikova E.S., Jakimov R.V., Nosikov A.A., Bogomolova M.N., Cheremukhina N.M. Patent RU 2409420 C1. 2011.

Химическая модификация атактического полипропилена

Д.Н. Дегтярев, К.А. Самарова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Популярность полипропилена объясняется несколькими причинами. Этот полимер легко перерабатывается почти всеми известными способами (экструзия, литье под давлением, выдув и др.), обладает уникальными свойствами (легкость, прочность, устойчивость к высоким температурам).

Чтобы избежать глобального дефицита полипропилена в разных странах мира ищут альтернативный способы его получения, а не только с помощью крекинга нефти. На сегодняшний день это способы: синтез из других олефинов, синтез из метанола и дегидрирование пропана. Именно из пропана планируется получать полипропилен на заводе «Тобольск – Полимер». На предприятии будут использоваться технологии UOP (дегидрирование пропана) и INEOS (полимеризация пропилена). Кроме него в ближайшие 5 лет в мире будут введены в строй еще ряд предприятий, работающих по технологии дегидрирования пропана. Например, запуск Омского завода «Полиом», объем мощностей, которого составляет 180 тыс. т.

Компания Basell (Нидерланды) является крупнейшим в мире производителем полипропилена и полиолефинов со специальными свойствами, а также уделяет огромное внимание разработке новых каталитических систем. Портфель катализаторов для производства полипропилена включает следующие катализаторы: Avant ZN-универсальные катализа-

торы (3–5-го поколений) для широкого спектра применений с высокими требованиями и Avant M-катализаторы с единым центром полимеризации «single-site» для производства специальных марок полипропилена.

Получаемый в промышленности товарный ПП имеет изотактическую структуру с регулярно построенной цепью по типу «голова к хвосту». Макромолекулы изотактического ПП создают дальний порядок с образованием кристаллического полипропилена со степенью кристалличности до 75%. Наряду с этим при синтезе изотактического полипропилена на катализаторах Циглера-Натта получается определенное (3–5%) количество атактического полимера.

Полимеры, составленные из макромолекул различной стереорегулярности различаются по физическим, механическим и химическим свойствам.

Надо отметить низкую реакционную активность ПП, которая ограничивает возможности его широкой химической модификации. В работе [1] исследованы некоторые химические реакции товарного полипропилена. Значительный интерес представляет модификация атактического ПП, количество которого растет с увеличением производительности на Томском химическом комбинате и в настоящее время составляет более 10 тыс. т/год.

Объектом исследования является атактический полипропилен, имеющий следующие характеристики: плотность 850 кг/м³, температура плавления 70–90 Т °С, характеристическая вязкость 0,46 дл/г.

В данной работе изучена химическая модификация атактического ПП, которая способствует изменению в нужном направлении химическое строение макромолекулярных цепей с целью придания ПП новых свойств. Исследование сводилось к изучению процесса привитой сополимеризации стирола на АПП в присутствии инициаторов радикального типа: перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты.

Прививку проводили в растворе диоксана при температуре 80 °С. Предварительно, готовили раствор АПП в диоксане, раствор стирола с инициатором. При перемешивании растворы смешивались в колбе, и выдерживалась реакционная смесь в течение трех часов. По окончании реакции смесь высаживали в изопропиловый спирт, фильтровали, осадок сушили сначала на воздухе, а потом в вакууме.

Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии [2].

Для изотактического ПП характерны следующие характеристические полосы: 1366, 1330, 1305, 1258, 1228, 1103, 1045, 995, 938, 895, 842, 810 см⁻¹. В спектре АПП эти полосы становятся слабыми, другие

исчезают полностью. Характеристическими полосами в АПП следует считать – 1280, плечо 1366, 1154, 995, 974, 898, 810 см^{-1} . В образце привитого сополимера появились полосы поглощения 700–780 см^{-1} , характерные для бензольного кольца стирола.

Список литературы

1. Сирота А.Г. Модификация Структуры и свойства полиолефинов.– Л.: Химия, 1984.– С.66–78.
2. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 140 с.

Синтез пленкообразующих с использованием $\text{Ti}(\text{O-изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$

Е.И. Задорожная

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Мананкова

Томский политехнический университет

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

Нефтеполимерные смолы (НПС) – особый класс низкомолекулярных синтетических смол, которые обладают уникальными свойствами.

Они широко применяются в различных отраслях промышленности, ими успешно заменяют дорогие и дефицитные продукты природного происхождения, например канифоли, а также дефицитные фенолформальдегидные, инден-кумароновые и другие смолы. НПС находят применение в лакокрасочной, целлюлозно-бумажной, мебельной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозийных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях [1].

В настоящей работе в качестве исходного сырья для синтеза НПС использовали циклопентадиеновую фракцию жидких продуктов пиролиза (ЖПП) прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Ранее установлено [2], что при полимеризации непредельных компонентов цикло-, дициклопентадиенсодержащих фракций образуются смолы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Целью работы являлся синтез пленкообразующих с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлорида титана, который получали взаимодействием четыреххлористого титана и изобутилового спирта при мольном соотношении 1:1. Процесс проводился при температурах 20, 40, 60, 80 °С в течение 60 минут в стеклян-

ном реакторе, снабженном обратным холодильником и механической мешалкой. В результате получены светлые (цвет раствора по йодометрической шкале 10–30 мг $I_2/100$ мл KI) НПС с выходом 26–44%. С увеличением температуры процесс выход продукта увеличивается.

Далее, непосредственно из реакционных растворов были получены покрытия методом полива на жестяные, стеклянные и алюминиевые пластины по ГОСТ 8832-76 и исследованы следующие характеристики: внешний вид, адгезия, прочность при ударе, твердость, эластичность [3].

Для применения НПС в лакокрасочной промышленности необходимо, чтобы покрытия удовлетворяли следующим требованиям: хорошая адгезия (1–2 балла), внешний вид – гладкие, ровные, без включений, эластичность менее 1 мм. В таблице 1 представлены результаты исследований полученных покрытий.

Таблица 1. Свойства пленок на основе НПС_{дцпдф} (толщина пленок менее 20 мкм)

Температура синтеза, °С	Адгезия, балл МРН/МПН		Эластичность, мм	Прочность при ударе, см	Твердость, кг Стекло/Сталь
	Стекло	Сталь			
20	1/1	1/1	<1	>48	0,2/0,4
40	1/1	1/1	<1	>48	0,2/0,6
60	1/1	1/1	<1	>48	0,4/0,6
80	1/1	1/1	<1	>48	0,2/0,2

Все пленки на основе полученных НПС матовые, гладкие, ровные, без включений, вне зависимости от температуры синтеза обладают хорошей адгезией и к стеклу и к стали (1 балл), прочностью при ударе более 48 см, эластичностью менее 1 мм.

В целом, данные эксплуатационные характеристики удовлетворяют требованиям стандарта для эмалей и красок на основе НПС, что позволяет использовать полученные пленкообразующие в лакокрасочной промышленности.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1999.– 303 с.
2. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Солдатенко Л.Э. // Ползуновский вестник, 2009.– №3.– С.210–204.
3. Волгина Т.Н., Сорока Л.С., Мананкова А.А. Лабораторный практикум по промышленной органической химии: учебное пособие.– Томск: Изд. ТПУ, 2009.– 100 с.

Оптимизация состава полимерной матрицы для сорбции родамина

Е.В. Зенкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Гавриленко

Томский политехнический университет

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

Полимерные матрицы представляют большой интерес для аналитической химии органических и неорганических соединений. Они могут сорбировать и удерживать значительное количество веществ различной природы. Основная область применения модифицированных полимерных матриц – концентрирование и последующее определение ионов металлов и органических соединений в водах. Высокая эффективность сорбционного концентрирования на полимерных матрицах многих соединений, достигаемая в ряде случаев интенсивная окраска сорбента, их доступность и хорошие оптические свойства, оказались привлекательными для использования матриц в качестве индикаторного материала [1].

Сорбцию реагентов полиметакрилатной матрицей изучали в статическом режиме при различных рН. Прозрачную пластину 0,050 г ПММА точно взвешивали и помещали в водный раствор (с различными начальными концентрациями родамина) объемом 50 мл. Концентрация родамина в растворах составила 0, 0,08, 0,2, 0,4 и 0,6 мг/л. рН устанавливали с помощью буферных растворов, затем перемешивали на электромеханическом вибросмесителе в течение заданного времени (15–30 мин) и высушивали готовые пластины между листами фильтровальной бумаги. После этого получали спектры поглощения матрицы, модифицированной родамином в области 400–600 нм для определения сорбционной способности матрицы к красителю.

Синтезировано 10 образцов полимерных матриц с различным содержанием метакрилового компонента (табл. 1), от каждого из которых взято по 5 частей для дальнейшего анализа. Всего исследовано на сорбируемость красителя 50 образцов матриц).

В результате исследования выявлено, в спектрах поглощения, полу-

Таблица 1. Состав полиметакрилатных матриц: массовая доля полиметакрилата/процент модифицирующей добавки

Нестекла	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состав матрицы	0,3/3	0,3/1	0,1/3 (нарушение структуры)	0,1/1 (нарушение структуры)	0,2/2	0,4/1	0,4/3	0,2/1	0,2/3

ченных на матрицах №5, №6, №7 и №9 пики при разных концентрациях красителя в области 400–600 нм выражены наиболее явно, что соответствует высокой сорбируемости красителя в матрицу.

Полимеризация составов 3 и 4 сопровождалась нарушением структуры, появлением границ раздела и общей мутностью образцов. Для рабочих образцов проведено исследование влияния pH на сорбционную способность полимерной матрицы (рисунки 1, 2).

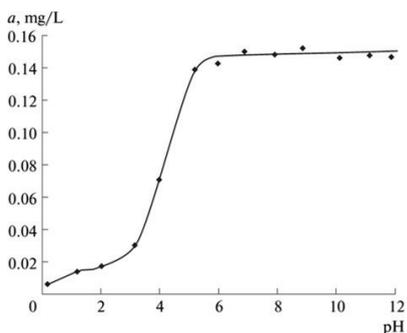


Рис. 1. Количество сорбированного родамина при различном pH

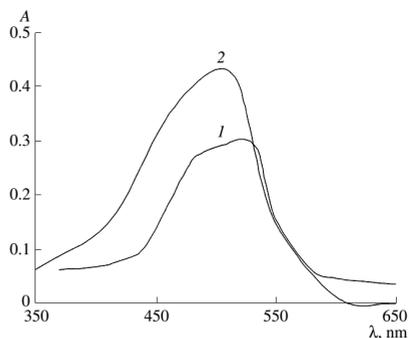


Рис. 2. Спектры поглощения матриц родамина концентрацией 0,6 мг/л; pH 7 (1), 3 (2)

Установлено, что равномерная диффузия в объем матрицы достигается составами матрицы 5 и 9. Пики в области длин волн 400–600 нм в данных образцах достигают наибольшей высоты и являются наиболее узкими из всех исследуемых образцов, что свидетельствует о хорошей кинетике и эффективности сорбции.

Таким образом, в работе получены экспериментальные данные об оптимальном составе полиметакрилатной полимерной матрицы в отношении ксантенового красителя родамина, что позволяет использовать данную матрицу в качестве индикаторного чувствительного материала для определения микроколичеств ксантенового красителя.

Список литературы

1. N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, A.V. Sukhanov, M.A. Gavrilenko, E.V. Zenkova, Colorimetric Polymethacrylate Sensor, Advanced Materials Research, 880 (2014) 19–24.

Перекристаллизация лактида

Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, М.К. Заманова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tamara_iz3@mail.ru*

Лактид используется в качестве сырья для биоразлагаемых полимеров. Одним из перспективных направлений применения биорезорбируемых полимеров является медицина. Биополимер на основе лактида используется не только в качестве хирургического шовного материала, но и для создания биосовместимых медицинских имплантатов, матриксов, а также в восстановительной хирургии для изготовления кровеносных сосудов, для изготовления пролонгированных лекарств и т.д. [1]. Также в повседневной жизни для охраны окружающей среды биоразлагаемые полимеры используются для изготовления: посуды, тары, упаковки, пленки, пластика, корпусов для телевизоров, ноутбуков, телефонов и т.д. [2]. При использовании в медицинских целях полилактид должен соответствовать по качеству наивысшей оценки, то есть не должен содержать примеси, которые будут влиять на совместимость полимера в организме. А так как лактид является сырьем для биорезорбируемых полимеров, то и он должен соответствовать этой оценке. Кроме того наличие примесей в лактиде затрудняют получение полимера с большой молекулярной массой, требуемой для изготовления медицинских изделий с заданными свойствами [3]. Обычно в лактиде-сырце, получаемом термической деполимеризацией олигомера МК, в качестве основных примесей содержатся молочная кислота (МК) и олигомеры МК с небольшим молекулярным весом.

Для очистки лактида может быть использован целый ряд методов, включая кристаллизацию, экстракцию растворителями, дистилляцию, сублимацию и др., однако эффективная очистка лактида без его разложения – это достаточно сложный процесс [4].

В данной работе очистка лактида осуществлялась методом перекристаллизации из этилацетата (ЭА) и бутилацетата (БА) в одну стадию с добавлением различных адсорбентов, таких как активированный уголь и силикагель. Такой вид очистки проводился с целью усовершенствования метода перекристаллизации, а так же необходимостью рассмотрения влияния различных растворителей и адсорбентов на чистоту и выход использованного нами лактида.

Из полученных данных, приведенных в таблице, видно, что при применении различных растворителей при перекристаллизации в одну стадию с использованием различных адсорбентов, ЭА хорошо раство-

Таблица 1. Перекристаллизация лактида из этилацетата и бутилацетата

Перекристаллизация из этилацетата					
Адсорбенты	$t_{\text{пл. лакт.}}^{\circ\text{C}}$	m лактида, г	V ЭА, мл	m лактида, г	$t_{\text{пл. лакт.}}^{\circ\text{C}}$
Силикагель	72	9,35	5	5,69	90,6
Активированный уголь		9,36		5,31	90,6
Нет		9,39		3,84	80,3
Перекристаллизация из бутилацетата					
Адсорбенты	$t_{\text{пл. лакт.}}^{\circ\text{C}}$	m лактида, г	V БА, мл	m лактида, г	$t_{\text{пл. лакт.}}^{\circ\text{C}}$
Силикагель	72	9,35	5	6,55	94,2
Активированный уголь		9,38		6,6	94,4
Нет		9,39		4,8	85,9

ряет лактидов и поэтому резко уменьшается выход лактида, а также его чистота, которая определялась по температуре плавления (Melting Point М-560).

Использование БА после первой стадии перекристаллизации увеличило выход лактида и уменьшило содержание в нем примесей.

Список литературы

1. ХиТ ВМС [Электронные ресурсы]. – режим доступа: <http://sp-department.ru/>, Свободный.– Загл. с экрана.
2. Асланбек Балов, Ольга Ашпина// «The Chemical Journal». Март 2012.– 48–53 с.
3. Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Яркова А.В. Очистка лактида и гликолида // Сборник научных трудов X Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».– Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.318–320.
4. Утилизация и вторичная переработка и пластмасс [Электронные ресурсы].– режим доступа: <http://3dbyum.ru/>, Свободный.– Загл. с экрана.

Изучение процесса водопоглощения природными сорбентами

Д.В. Искрижицкая, А.А. Орешина, А.С. Пименова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, darina.1991@yandex.ru*

Среди методов, успешно применяющихся для ликвидации нефтяных разливов с поверхности воды, сорбционная очистка является одним из наиболее эффективных способов [1].

К сорбентам, собирающим нефтепродукты с водной поверхности, предъявляются жесткие требования: при контакте с водной поверхностью сорбенты должны собирать нефтепродукты, не адсорбируя воду, а также сорбент должен обладать высокой плавучестью. Таким перспективным материалом является сорбент белый мох (*Sphagnum Dill*), произрастающий на севере Томской области.

Гидрофильную часть мха составляют твердые полимеры целлюлозной природы (45–85%), белки (5–10%) – и минеральные компоненты. Гидрофильность сорбентов способствует тому, что вода сорбируется в структуре материала, в то время как нефть удерживается на поверхности сорбента за счет адгезионных сил. Гидрофобной составляющей частью мха являются липиды (5–10%).

При распылении сорбента над нефтяной пленкой часть его попадает на открытую поверхность водоема. В данной работе исследовались процессы адсорбции углеводородов из жидкой фазы на природном адсорбенте растительного происхождения. Для оценки адсорбционной способности мха использовали стандартную методику (ГОСТ 4453-74). За меру активности принимается количество красителя метиленового голубого (МГ), поглощенного из раствора. Концентрацию МГ определяли на спектрофотометре EVOLUTION при длине волны 612 и 668 нм. Сравнение эффективности сорбции объектов исследования проводилось по следующим показателям: нефтепоглощение, плавучесть, водопоглощение. Процесс седиментации сорбентов в условиях их полного погружения моделировали в лабораторных условиях [2].

В 4 мерных цилиндра диаметром 3 см загружали 1 г исследуемого сорбента и вливали 35 мл водопроводной воды при интенсивном перемешивании суспензии. По истечении 30 мин замеряли высоту слоя сорбента h_0 . Далее через 1–2 суток всю смесь, включая осадок, снова перемешивали и через 1 ч замеряли высоту выпавшего осадка h_{τ} . Скорость осаждения определяли как $h_{\tau}/h_0 = f(\tau)$. Для сравнения в таблице приведены данные по скорости седиментации модифицированного уксусной

Таблица 1. Скорость осаждения сорбентов

№	τ , мин	h_t/h_0	h_t/h_0	h_t/h_0	h_t/h_0
		<i>Модифиц.мох</i>	<i>Сфагнум</i>	<i>Nature Corb</i>	<i>Spilcorb</i>
1	10	0,214	0,133	0,043	0,044
2	20	0,3	0,25	0,114	4,286
3	30	0,555	0,444	0,166	4,286
4	40	0,733	0,647	0,194	4,571
5	50	0,866	0,688	0,323	4,429
6	60	0,866	0,813	0,333	4,143
7	70	0,733	0,813	0,333	4,143

кислотой сфагнума и Nature Corb и Spilcorb, произведенного в Канаде. Полученные результаты сведены в таблицу 1.

Как видно из табл.1 скорость осаждения мха *Сфагнум* выгодно отличается от канадского мха *Spilcorb*, но несколько хуже обработанного мха *Nature Corb*.

Нами была предпринята попытка повысить гидрофобность сорбента путем его карбонизации при различных температурах.

Таблица 2. Водопоглощение термообработанного мха *Сфагнум*

<i>Сфагнум</i>	Т °С 100	Т °С 200	Т °С 250	Т °С 300	Т °С 400
W %	1380	1235	1070	845	1150

Водопоглощение. Водопоглощение при погружении определяли по формуле:

$$W = (M1 - M) / M \cdot 100,$$

где: *W* – Водопоглощение, %; *M1* – вес образца после пребывания в воде, г; *M* – вес образцов до погружения в воду.

Как показали исследования термообработка мха приводит к уменьшению водопоглощения. Наиболее оптимальной температурой карбонизации является 300 °С.

Список литературы

1. Артемьев А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений. Вода: химия и экология, 2008.– №1.– С.19–25.
2. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты.– М.: Ижевск: ИКИ, 2003.– 268 с.

Полимерная композиция на основе полиамида-6 для производ-ства электротехнических изделий

М.А. Костюченко

Научный руководитель – д.т.н., профессор М.М. Ревяко

*Белорусский государственный технологический университет
220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а,
ma-ria_kostuchenko@mail.ru*

В таких отраслях промышленности, как электротехника и электрона, применение полимеров ограничено по причине их горючести. Эту проблему решает создание специальных полимерных компаундов с пониженной горючестью. К полимерному материалу для электротехнических изделий предъявляется ряд общих требований: хорошие электроизоляционные свойства, стойкость к воздействию пламени и раскаленной проволоки, высокие механические показатели и трекингоустойчивость.

Для ингибирования процессов горения полиамида-6 применяются различные по химической природе антипирены. Из различных классов негалогенсодержащих соединений наибольшее практическое применение нашли симмтриазин и его производные, красный фосфор и органические азотфосфорсодержащие антипирены [1, 2, 3].

В докладе представлены полимерные композиции на основе полиамида-6, содержащие в качестве армирующего компонента 30 мас. % стекловолкна. Используемый замедлитель горения – антипирирующая добавка «АП6-1», представляющая собой смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина и красного фосфора. Для получения полимерных композиций использована технология экструзионного компаундирования в расплаве. В серии выполненных экспериментов использовали экструзионно-грануляционную линию на базе двухшнекового экструдера ZE-50A×52D-UTX с однонаправленными зацепляющимися шнеками (диаметр шнеков 52 мм, $L/D=50$). Материальный цилиндр экструдера снабжен десятью зонами обогрева и двумя зонами вакуумирования. Кулачковые элементы и элементы обратного потока, использованные при компоновке шнеков, позволяют добиться турбулентности в движущемся расплаве и улучшить распределение компонентов.

Исследованы категория стойкости к горению на брусках толщиной 4,0 и 1,6 мм согласно ГОСТ 28157-89 (метод Б), сравнительный индекс трекингоустойчивости (СИТ) и горючесть при испытании раскаленной проволокой на пластинах с размерами 60×60×2 мм по методикам СТБ ИЕС 60112 и СТБ ИЕС 60695-2-12 соответственно. Физико-механические показатели определялись по методикам: ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза – ГОСТ 4647-80, предел прочности при растяжении

Таблица 1. Влияние антипирена на свойства полимерных композиций

Содержание «АП6-1», % мас.	0	14	17	20	23
Категория стойкости к горению (толщина 4,0 мм)	н.с.	н.с.	н.с.	ПВ-0	ПВ-0
Категория стойкости к горению (толщина 1,6 мм)	н.с.	н.с.	ПВ-2	ПВ-1	ПВ-0
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	70	58	54	52	46
Предел прочности при растяжении, МПа	158	153	146	145	139
СИТ, В	450	400	375	375	350
Индекс горючести раскаленной проволокой, °С	550	750	960	960	960

н.с. – не соответствует.

– ГОСТ 11262-80. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Установлено, что введение антипиряющей добавки «АП6-1» меняет характер горения: полимер быстрее затухает после удаления источника пламени, образующийся на поверхности карбонизированный слой препятствует каплепадению.

Значения индекса горючести при испытании раскаленной проволокой также возрастают с увеличением содержания антипиряющей добавки. Трекингостойкость, наоборот, снижается с увеличением содержания антипирена. Это объясняется тем, что в композициях с большим содержанием красного фосфора карбонизированный слой на поверхности полимера становится плотнее и компактней, что приводит к появлению токопроводящих перемычек и последующему электрическому пробую.

Таким образом, образец №5, имеет хорошие механические показатели, высшую категорию стойкости к горению и воздействию раскаленной проволокой, а также достаточную трекингостойкость для производства электротехнических изделий.

Список литературы

1. Levchik S.V., Balabanovich A.I., Levchik G.F., Costa L. // Fire and Materials, 1997.– Vol.21.– P.75–83.
2. Huseyin O.G., Isitman N.A., Aykol M., Kaynak C. // Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009.– Vol.48.– P.1046–1054.
3. Chen Y., Wang Q. // Polymer Degradation and Stability, 2006.– Vol.91.– P.2003–2013.

Изучение процесса эпоксицирования ароматических нефтеполимерных смол

А.Н. Кошеварова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, filia5@mail.ru

В настоящее время разработка и внедрение новых видов смол, и прежде всего, модифицированных, является одним из перспективных направлений утилизации отходов и побочных продуктов нефтехимических производств. Побочные продукты содержат 30–50% непредельных соединений, поэтому наиболее выгодной переработкой их является полимеризация с образованием нефтеполимерных смол.

Определенные проблемы при работе с НПС связаны с их ограниченным разнообразием и совместимостью со многими материалами, что во многом определяется отсутствием функциональных групп в их структуре. Наиболее распространенными методами функционализации являются окислительные, в частности, эпоксицирование пероксидными соединениями.

Эпоксицированные нефтеполимерные смолы (ЭНПС) – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры.

Целью данной работы является исследование влияния количества окислительной системы (ОС) на процесс эпоксицирования НПС, полученных термической и инициированной полимеризацией.

В качестве объектов исследования использовали НПС, полученные на основе фракции C_9 радикальной полимеризацией: термической (смола «Политер», завод «Сланцы», г. Санкт-Петербург, ТУ 2451-024-78780418-2006) – НПС $_{C_9-терм}$, инициированной (ООО «Омск-Полимер», г. Омск, ТУ 2451-024-78780418-2006) – НПС $_{C_9-иниц}$.

Эпоксицирование проводили в 30%-ом растворе толуола окислительной системой $H_2O_2 : CH_3COOH$ при мольном соотношении 1:1 при температуре 70–75 °С в течение 3 ч [2]. Полученные образцы эпоксицированной НПС исследовали спектральными методами.

При исследовании НПС методом ЯМР 1H -спектроскопии в спектре выделяют 6 типов протонов [1]: А – ароматические, В – олефиновые, С – метильные и метиленовые в α -положении к бензольному кольцу или атому кислорода, D – метиновые парафинов и нафтенов, Е – метиленовые парафинов и нафтенов, F – метильные.

Для сравнения образцов ЭНПС были определены значения нормализованных интегральных интенсивностей, т.е. процентное соотноше-

Таблица 1. Нормализованные интегральные интенсивности протонов ЭНПС, %

Тип протона (м.д.)	Соотношение ОС : НПС, масс				
	0:1	0,1:1	0,25:1	0,5:1	0,75:1
ЭНПС на основе НПС ^{СЭ-иниц}					
A (6,3–8,2)	23,7	27,3	26,7	27,9	27,1
B (4,4–6,3)	4,3	3,3	2,1	1,6	1,7
C (2,9–4,4)	4,2	6,3	7,6	7,4	7,0
D (2,1–2,9)	25,3	20,5	20,2	20,9	20,4
E (1,4–2,1)	29,4	29,2	29,2	31,7	32,4
F (0,1–1,4)	13,1	13,5	14,2	10,4	11,4
V/A	0,2	0,12	0,07	0,05	0,06
C/A	0,2	0,23	0,28	0,26	0,26
ЭНПС на основе НПС ^{СЭ-терм}					
A (6,3–8,3)	26,1	29,5	29,9	30,1	30,8
B (3,8–6,3)	5,9	3,4	3,3	0	0
C (3,1–3,8)	3,1	4,4	4,3	6,8	6,6
D (2,1–3,1)	24,2	21,4	20,2	23,0	22,2
E (1,4–2,1)	28,1	27,9	28,4	28,1	29,1
F (0,1–1,4)	12,7	13,4	13,9	11,9	11,2
V/A	0,2	0,1	0,1	0	0
C/A	0,12	0,14	0,16	0,22	0,21

ние числа протонов различного типа.

Результаты исследования влияния количества окислителя на состав полученных смол представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что количество протонов типа В снижается и одновременно с этим увеличивается количество протонов типа С, что свидетельствует о том, что процесс эпоксицирования идет по двойным связям.

Процесс эпоксицирования идет с максимальной эффективностью при массовом соотношении ОС:НПС, равном 0,25:1, при использовании образцов НПС, полученных иницированной полимеризацией, а соотношение ОС:НПС, равное 0,5:1, наиболее приемлемо для НПС, синтезированных термической полимеризацией.

Список литературы

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы.– М.: Химия, 1988.– 168 с.
2. Прилежаева Е.Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление.– М.: Наука, 1974.– 332 с.

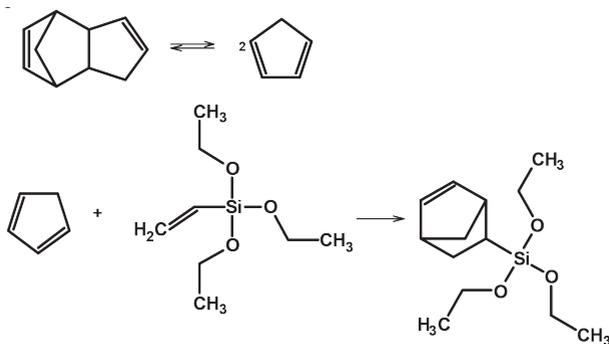
Исследование процесса каталитической димеризации циклопентадиена в условиях реакции Дильса-Альдера с винилтриэтоксисиланом

Н.О. Кухленкова, Д.Ю. Герман, В.В. Аникин
Научные руководители – к.х.н., доцент В.Г. Бондалетов,
к.х.н., ассистент А.А. Троян

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

Многие реакции диенового синтеза протекают с достаточной скоростью при комнатной температуре или при умеренном нагревании. В случае малореакционноспособных веществ необходимо ускорение реакции с помощью катализаторов, в качестве которых возможно использование кислот Льюиса (BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) [1].

В представленной работе с помощью ЯМР ^1H -спектроскопии исследовано некаталитическое взаимодействие циклопентадиена (ЦПД), полученного дистилляцией дициклопентадиена (ДЦПД), с винилтриэтоксисиланом (ВТЭС), и каталитическое взаимодействие в присутствии TiCl_4 (0,1 и 1%). Получены кинетические зависимости димеризации ЦПД, и изучено влияние TiCl_4 на скорость реакции, которая представлена ниже:



В качестве аналитических сигналов протонов в ЯМР ^1H -спектрах ЦПД и ДЦПД нами были рассмотрены сигналы в областях 6,4–6,5 м.д., относящиеся к протонам двойных связей ЦПД, и 5,5–5,65 м.д., относящиеся к протонам норборненовой двойной связи ДЦПД. При мольном соотношении 1:1 начальная концентрация ЦПД составляла 32,7%.

Кинетические зависимости $1/C$ от времени реакции димеризации ЦПД во всех случаях имеют практически линейный характер (рис. 1) с коэффициентом корреляции 0,99. Это свидетельствует о том, что диме-

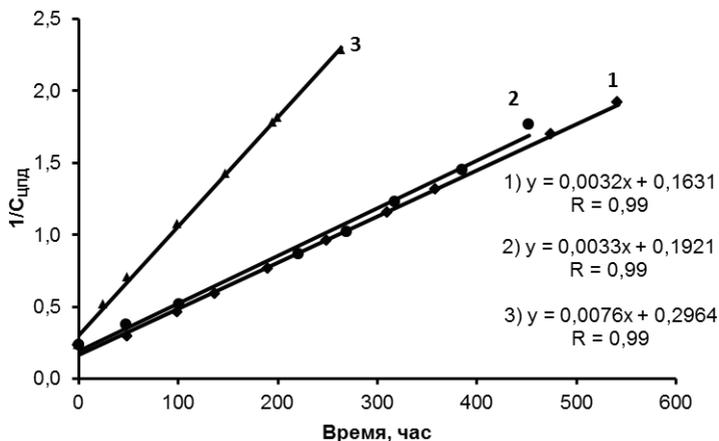


Рис. 1. Кинетические зависимости реакции димеризации ЦПД в реакционных смесях: 1 – ЦПД + ВТЭС; 2 – ЦПД + ВТЭС + TiCl_4 (0,1 %), 3 – ЦПД + ВТЭС + TiCl_4 (1 %)

ризация ЦПД подчиняется бимолекулярному закону.

Константы скорости реакции димеризации ЦПД в исследуемых реакционных смесях, рассчитанные по классическому уравнению для реакций второго порядка [2], представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости димеризации ЦПД в реакционных смесях, л/моль \cdot ч $\cdot 10^4$

Состав реакционной смеси	Время реакции, час							
	50	100	200	250	300	350	450	500
ЦПД + ВТЭС	6,5	23,0	27,7	29,0	29,8	30,2	30,9	31,1
ЦПД + ВТЭС + TiCl_4 (0,1 %)	29,3	28,3	28,8	29,4	31,5	31,6	34,0	–
ЦПД + ВТЭС + TiCl_4 (1 %)	93,9	84,0	79,0	77,8	–	–	–	–

Из представленных результатов видно, что реакция данных реагентов может быть ускорена каталитически, константа скорости димеризации увеличивается в 2,7 раза при введении в систему 1 % TiCl_4 .

Список литературы

1. Зауер Е. Механизм реакции Дильса-Альдера // Успехи химии, 1969.– Т.38.– №4.– С.624–661.
2. Шмид Р., Сапунов В.М. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций.– М.: Мир, 1985.– С.264.

Антифрикционный материал на основе СВМПЭ при добавлении MoS_2

Нгуен Суан Тьук

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, thuc12@sibmail.com

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в ряду полимерных связующих занимает особое место благодаря высокому сопротивлению изнашиванию, низкому коэффициенту трения, химической стойкости и высокой ударной вязкости СВМПЭ все чаще используется в машиностроении в узлах трения деталей машин и механизмов. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяюткратно повысить износостойкость тяжело нагруженных изделий [1–3]. Благодаря слоистому строению решетки дисульфид молибдена, имеют высокую адгезию к металлической поверхности, быстро формируя микрослой, залечивающий микротрещины и зазоры, выравнивая поверхность трения [10]. В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5–15 мкм, дисульфид молибдена марки МВЧ-1 (\varnothing 1–7 мкм).

В табл. 1 приведены механические характеристики СВМПЭ с добавлением разных содержаний наполнителя. В результате исследований оказалось, что твердость СВМПЭ при добавлении MoS_2 незначительно изменяется, плотность повышается с увеличением содержания MoS_2 . Предел прочности уменьшается с ростом содержания наполнителя в композиции, а величина относительного удлинения заметно возрастает.

Таблица 1. Механические свойства композиций СВМПЭ- MoS_2

Содержание MoS_2 , вес. %	Плотность г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности, МПа	Удлинение ε , %
0	0,936	56,7	34,3	470
3	0,954	56,2	26,2	494
5	0,975	56,9	26,9	515
10	1,010	56,9	26,7	535

На рис. 1 приведены интенсивности изнашивания и шероховатость поверхности композитов СВМПЭ+ MoS_2 .

Из графика видно, что при введении наполнителей износостойкость СВМПЭ значительно уменьшается. Наименьший износ наблюдается в 2 раза при добавлении 10 вес. % MoS_2 .

Износ изнашивания СВМПЭ в условия смазочной среды (дистил-

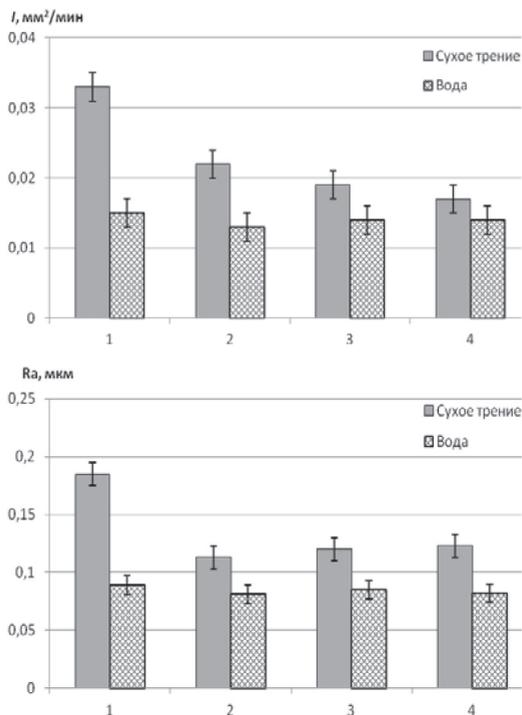


Рис. 1. Интенсивность изнашивания и шероховатость поверхности дорожки трения СВМПЭ и композитов СВМПЭ- MoS_2

лированной воде) меньше в 2 раза, чем износ изнашивания в условии сухого трения. Оптимальное значение износостойкости достигается при добавлении 10 вес. % MoS_2 .

Видно, что изменение шероховатости поверхностей изнашивания коррелирует с интенсивностью износа, наименьшее значение шероховатости наблюдается в 2 раза при добавлении 10 вес. % MoS_2 .

Список литературы

1. Harley L. Stein. Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Engineered Materials Handbook, Engineering Plastics, 1999.– Vol.2.
2. Охлопкова А.А., Гоголева О.В., Шиц Е.Ю. Полимерные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ультрадисперсных соединений // Трение и износ, 2004(25).– №2.– P.202–206.
3. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications // Journal of Applied Polymer Science, 2007.– Vol.104.–

P.4173–4181.

4. Shriver D.F., Atkins P.W, Overon T.L., Rourke J.P. Inorganic Chemistry.– New York: W.H. Freeman, 2006.– 326 p.

Получение нефтеполимерных смол и изучение их свойств

И.Н. Пихновский, Ю.Р. Слюсар

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет

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

В современном мире остро стоит проблема дефицита углеводородного сырья, которое является основой для получения органических веществ и композиционных материалов. В то же время на многих химических производствах промежуточные и побочные продукты зачастую не находят экономически эффективного применения. Квалифицированное использование побочных продуктов пиролиза является задачей, решение которой влияет на рентабельность основных продуктов и продуктов более глубокой переработки. Одним из вариантов переработки жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС). Нефтеполимерные смолы как особый класс низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, в отечественной и зарубежной практике находят широкое применение в лакокрасочной промышленности не только в качестве заменителей пищевых (растительного масла), но и продуктов природного происхождения (канифоли) [1].

Это объясняется, с одной стороны, широкой и доступной сырьевой базой и низкими затратами на их производство, что обуславливает невысокую стоимость НПС, и, с другой стороны, возможностью использования НПС в самых различных отраслях промышленности (лакокрасочной, целлюлозно-бумажной и др.).

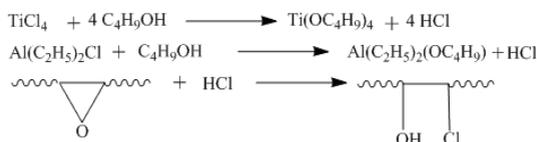
Синтез нефтеполимерных смол осуществляют полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходном сырье. Образование полимеров из мономеров происходит за счет кратных связей или размыкания циклов и соединения исходных молекул мономеров в макромолекулу полимера. Одним из способов получения НПС является каталитический процесс с использованием протонных кислот, кислот Льюиса, каталитических систем Циглера-Натта [2], в котором немаловажной стадией является дезактивации катализатора.

Целью настоящей работы является разработка целесообразных и экономически выгодных технологий дезактивации каталитических систем в процессе синтеза НПС с применением новых соединений.

В качестве исходной фракции для получения НПС взята дициклопентадиеновая фракция с температурой выкипания 110–190 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим», содержащая в составе до 40% дициклопентадиена (ДФ2).

Синтезы проводили под действием 2% $TiCl_4$ или каталитической системы $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$ при соотношении компонентов 1:1 при температуре 80 °С в течение 2 часов. После окончания реакции реакционную смесь дезактивировали с помощью окиси пропилена или эпоксицидированной нефтеполимерной смолы (ЭНПС), растворенной в толуоле. Эпоксицидированная смола была получена по методике, описанной в работе [3].

Процесс дезактивации каталитической системы проводили при температуре 80 °С в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Замечено, что при использовании эпоксицидированной смолы дезактивация каталитической системы спустя 30 мин полностью не завершена: рН реакционной среды – в пределах 4–5; цвет раствора темный; пленки, нанесенные на металлические пластины – неоднородные, с посторонними включениями. Для устранения отмеченных недостатков предложено дополнительно использовать бутанол, способный дезактивировать каталитическую систему, а выделяющийся хлористый водород связывать эпоксицидированной смолой по реакциям:



Использование бутанола в сочетании с эпоксицидированной НПС позволило завершить дезактивацию каталитической системы и получить покрытия, свойства которых близки к свойствам покрытий на основе НПС, в синтезе которых дезактивацию катализатора осуществляли окисью пропилена. Применение ЭНПС более выгодно как с позиции охраны труда, так и с экономической точки зрения, что немаловажно, так как в настоящее время лакокрасочные покрытия на основе НПС широко применяются для защиты металлических и других поверхностей.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1999.– 312 с.
2. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 2004.– Т.47.– №1.– С.127–130.
3. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Огородников В.Д. // Ползуновский вестник, 2013.– №1.– С.186–190.

Модифицированные дисперсии на основе винилацетата в технологии получения лакокрасочных покрытий

Ю.Е. Похарукова, А.А. Архипов

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.П. Фитерер

Томский политехнический университет

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

Воднодисперсионные поливинилацетатные полимеры на протяжении нескольких десятилетий находят широкое применение в различных технологиях. Большая часть промышленных поливинилацетатных дисперсий (ПВАД) является полуфабрикатом для производства лакокрасочных материалов и клеев. Выпуск воднодисперсионных красок на основе поливинилацетата и сополимеров винилацетата на протяжении нескольких десятилетий составляет в большинстве стран 75–95% от выпуска всех воднодисперсионных красок [1].

В промышленности ПВАД получают по непрерывной схеме, в каскаде реакторов преимущественно эмульсионным способом с использованием инициаторов (персульфаты окислительно-восстановительные системы), в водной среде в присутствии эмульгаторов [2, 3].

Недостатками (ПВАД) являются: осаждение полимерной фазы при хранении, недостаточная адгезия и низкая водостойкость, как самой дисперсии, так и продукции на её основе.

Для устранения перечисленных недостатков используется обработка ПВАД формальдегидом, мочевино- и карбамидо-формальдегидными смолами и т.д. [4, 5]. Большим недостатком при использовании формальдегида и поликонденсационных смол на его основе является эмиссия несвязанного формальдегида.

Модификация ПВАД глиоксалем [6] позволяет избежать выделения токсичных паров формальдегида в атмосферу при формировании полимерной плёнки и исключить нарушение санитарно-эпидемиологи-

ческих норм при применении ПВАД и эксплуатации лакокрасочных и клеевых материалов на её основе.

В данной работе описан способ приготовления воднодисперсионных лакокрасочных покрытий на основе модифицированной ПВАД глиоксалем (ПВАД_{ГО}) и исследование характеристик полученных образцов.

Образцы воднодисперсионных лакокрасочных покрытий получали в лабораторном реакторе, снабжённом механической мешалкой. Пигментную пасту (диоксид титана, мел, каолин) перед совмещением с плёнкообразующим диспергировали в водной фазе в бисерной мельнице. Свойства образцов лакокрасочных покрытий (табл.) определяли с использованием стандартных методик [7].

Таблица 1. Свойства образцов лакокрасочных покрытий на основе ПВАД_{ГО}

Показатель	Образец*			
	1	2	3	4**
Время высыхания до степени 3 при температуре (22±2), мин., не более	50	25	15	60
Адгезия, балл	2	1	1	2
Массовая доля нелетучих веществ, %	52±1	52±1	52±1	51±1
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-243 с диаметром сопла 4 мм, с	50	65	65	60
Осаждение при разбавлении, % не более	4	2	0,5	7

* Содержание глиоксала в ПВАД: образец №1 – 1,5 %; №2 – 3 %; №3 – 5 %;

**4 – краска ВД-ВА интерьерная (промышленный образец).

Результаты испытаний полученных образцов (табл.) свидетельствуют об улучшенных адгезионных характеристиках покрытий. У образцов, полученных с использованием ПВАД_{ГО}, сокращается время формирования покрытий, а также улучшается кинетическая устойчивость при хранении в сравнении со стандартным образцом краски.

Разработанные образцы лакокрасочных покрытий могут быть рекомендованы для отделки деревянных, гипсовых, кирпичных, поверхностей внутри производственных и жилых помещений.

В заключении следует отметить, что на основе ПВАД_{ГО} кроме лакокрасочных покрытий, можно изготавливать шпатлёвочные составы, грунты и пропитки.

Список литературы

1. Толмачёв И.А., Верхоланцев В.В. Новые воднодисперсионные краски.– Л: Химия, 1979.– 197 с.
2. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шода Л.Г. Химия и технология плёнкообразу-

- ющих веществ.– М.: Химия, 1989.– 480 с.
3. Коршак В.В. Технология пластических масс.– М.: Химия, 1985.– 520 с.
 4. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи.– М.: Химия, 1985.– С.82–83.
 5. Войтович В.А. Материал тысячи возможностей.– Волго-Вятское книжное издательство, 1969.– 78 с.
 6. Патент РФ на изобретение № 2494115 заявл. 12.07.2012; опубл. 27.09.2013, Бюл. № 27. 6 с.
 7. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок.– М.: Высшая школа, 1987.– 264 с.

Синтез гликолида

И.А. Прохода, В.Н. Глотова, Д.А. Смаглюк
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

Полимеры окружают нас буквально со всех сторон: из них состоят пакеты в супермаркетах и одноразовая посуда, корпуса телефонов и другой бытовой техники, автомобильные шины и оконные рамы. Это важнейший материал, из которого сделаны постоянно используемые нами предметы. Однако отходы изделий из этих крупнотоннажных полимеров надолго засоряют окружающую среду.

Биодеградируемые (биоразлагаемые) же полимеры – это полимерные материалы, разрушающиеся в результате естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов. Продуктами полного разложения в основном являются углекислый газ, вода и гумус [1].

Биополимеры применяют для изготовления упаковки пищевых продуктов и других изделий: одноразовая посуда, контейнеры, мешки для сбора и компостирования отходов и т.д. Кроме того, биодеградируемые полимеры находят широкое применение в медицине: рассасывающиеся хирургические шовные материалы, матриксы, эндопротезы, а в фармакологии в качестве оболочки для пролонгированных лекарственных средств [2].

Молочная и гликолевая кислоты являются наиболее распространенным сырьем для создания биоразлагаемых полимеров. Интерес вызван тем, что такие полимеры можно получать не только химическим путем, но и микробиологическим [3].

Самыми перспективными и распространенными биополимерами медицинского назначения являются полигликолид и полилактид, которые обычно получают полимеризацией гликолида и лактида, соответ-

ственно.

Существует несколько способов получения гликолида:

1. Из натриевой или калиевой соли монохлоруксусной кислоты [4].
2. Из гликолевой кислоты (ГК).

В промышленных условиях гликолид получают в основном из гликолевой кислоты.

Олигомер гликолевой кислоты можно получить по нескольким методикам:

1. На лабораторной установке для простой перегонки;
2. На роторно-вакуумном испарителе.

В качестве промежуточного продукта при синтезе гликолида-сырца выступает олигомер. Олигомер представляет собой смесь, достаточно вязкую на ощупь, но с течением времени она постепенно затвердевает, и становится хрупкой. Цвет зависит от используемого растворителя. В качестве катализатора использовали окись сурьмы.

Синтез гликолида-сырца идет при загрузке 30 мл гликолевой кислоты на установку для простой перегонки при температуре паров 180 °С и давлении 3–4 mbar. Полученный гликолид-сырец представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета. Обычно гликолид-сырец содержит так же гликолевую кислоту и олигомеры.

На роторно-вакуумном испарителе гликолид-сырец получают при температуре 150–180 °С и давлении 23–50 mbar. Он так же представляет собой маслянистое вещество желтого цвета.

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по гликолиду – сырцу, полученному на разных установках.

Таблица 1. Данные по синтезу гликолида-сырца

	Масса олигоме- ра, гр	Масса гликоли- да-сырца, гр	Тпл. гликолида сырца, °С
Методика 1	15	3,5	83
Методика 2	20,6	15,63	84

Полученные результаты свидетельствуют, что при использовании роторно-вакуумного испарителя качество олигомера, а соответственно, и выход гликолида выше, чем на установке для простой перегонки. Это объясняется тем, что на роторно-вакуумном испарителе создаются лучшие условия массо- и теплообмена при проведении олигомеризации ГК.

Список литературы

1. Тасекеев М.С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК / Тасекеев М.С., Еремеева. Аналит. Обзор.– Алматы: НЦ НТИ, 2009.– 200 с.
2. Волков А.А. Клеточная трансплантология и тканевая инженерия, 2005.– №2.– С.43.
3. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования: Учебное пособие.– М., 2001.– №2.– 42 с.
4. Адамов А.А. и др. Разработка метода получения олигомера гликолевой кислоты из монохлоруксусной кислоты / Синтез и технология полимеров: Сб. научн. тр. ВНИПИМ.– М.: НИИТЭХим, 1987.– С.45–50.

Фракционирование полипропилена

К.А. Самарова

Научные руководители – к.х.н, доцент О.В. Ротарь¹,
ведущий научный сотрудник Р.Р. Мубаракшин²

¹*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru*

²*Научно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим
634000, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270*

Производство пластических масс является наиболее быстро развивающейся отраслью химической и нефтехимической промышленности. Прогресс в этой области привел к возникновению большого числа разнообразных полимерных материалов и способов их получения, среди которых одним из наиболее популярных является полипропилен (ПП) [1].

ПП обладает достаточно высокими и стабильными в условиях эксплуатации физико-механическими и диэлектрическими показателями, износостойкостью и хорошей химической стойкостью. Благодаря широкому спектру свойств ПП нашел широкое применение в медицине, в автомобилестроении, машиностроении и других отраслях народного хозяйства, в пищевой промышленности (пленка для упаковки пищевых продуктов, изготовления контейнеров, посуды, в том числе одноразовой). Эти свойства обусловлены его молекулярной и надмолекулярной структурой. Полипропилен характеризуется более сложной молекулярной структурой, чем большинство производимых промышленностью полимеров, так как помимо химического состава элементарного звена, средней молекулярной массы, молекулярно-массового распределения на его структуру оказывает влияние пространственное расположение

боковых заместителей по отношению к главной цепи (изотактический, атактический, стереоблочный полипропилен) [2].

Изменяя стереорегулярный состав полипропилена и его молекулярно-массовые характеристики, возможно, получать полимер с широким интервалом эксплуатационных свойств для различных областей применения [3]. В связи с этим выявление закономерностей влияния условий полимеризации, каталитической системы на свойства полученного полипропилена является актуальной задачей. Для достижения этой цели необходимо применить метод фракционирования ПП и выявить количество низкомолекулярных веществ в получаемом продукте для построения более точной кривой ММР и нахождения молекулярной массы.

На данный момент известны 8 методов фракционирования. Согласно литературным данным для полипропилена характерны методы дробного растворения и осаждения, а также наиболее распространенный в наше время хромато графический метод [4, 5]. Более детально был изучен метод экстракции из коацервата, для которого подбирались методика фракционирования, а также был разработан способ экстракции при различных температурах 25 °С, 90 °С, 135 °С. Аппаратурой служит стеклянный реактор с фильтром (0,25 мм) и штуцерами для постоянной подачи растворителя в систему. Циркуляция полимера в растворителе для полного растворения поддерживается насосом. При этом методика кажется довольно простой: 5 г полипропилена растворяют в 150 мл ксилола, сначала при 135 °С, затем начинают понижать температуру, но, не смотря на довольно несложный процесс, выделение самых узких фракций требует много времени и длительного анализа, т.к. нет четкой границы выделения данной фракции при конкретной температуре.

Можно сделать вывод, что для фракционирования и дальнейшего исследования нужен правильный подбор системы растворитель/полимер. Также важное значение имеет правильный подбор времени экстракции и гранулометрический состав полимера, которые непосредственно влияют на процесс.

Список литературы

1. Белокурова А.П., Агеева Т.А. Химия и технология получения полиолефинов. Учебное пособие.– Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011.– 126 с.
2. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебов И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.– М.: Издательство академии наук СССР, 1963.– 330 с.
3. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров.– М.: Химия, 1989.– 432 с.

4. Барский М.Д. Фракционирование порошков.– М.: Недра, 1980.– 327 с.
5. W. Holtrup, Zur Fraktionierung von Polymeren durch Direktextraktion, Zentralbereich Forschung und Entwicklung der Chemische Werke Hills AG, 4370 Marl, BRD.

Новые сополимеры на основе полипропиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами

А.Ж. Сарсенбекова, Е.А. Жортарова, Г.Н. Сыздыкбаева,
А.С. Давренбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.Ж. Буркеев

*Карагандинский государственный университет
100028, Республика Казахстан, Караганда, ул. Университетская 28,
chem_akmaral@mail.ru*

Гетеро или карбоцепные термореактивные олигомеры и полимеры на основе ненасыщенных полиэфирных смол находят широкое применение в качестве конструкционных материалов [1].

Ненасыщенные полиэфирные смолы хорошо совмещаются с различными пигментами, красителями, пластификаторами и сухими сыпучими наполнителями (мел, тальк, песок, каолин и т.д.). Для практического применения ненасыщенные смолы дешевле и удобнее, чем эпоксидные. Они менее вязки, легко наносятся, менее чувствительны к точности дозировки отвердителя и быстро отверждаются при обычных условиях [2]. Основными мономерами для синтеза является малеиновые и фумаровые кислоты и гликоли, в качестве отвердителя используются стиролы и акрилаты [3].

Одной из наиболее перспективных с точки зрения простоты получения и контроля реакции является сополимеризация ненасыщенных полиэфирных смол с виниловыми мономерами [4].

Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения по сополимеризации полипропиленгликольмалеината с ненасыщенными карбоновыми кислотами.

В этой связи для получения сополимеров с разнообразными практически важными свойствами является актуальным изучение кинетики и определение констант и параметров сополимеризации полипропиленгликольмалеината (п-ППМ) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами.

Сополимеризацию п-ППМ с АК, МАК проводили в растворе диоксиана при температуре 333 К с использованием инициатора перекись

бензоила (ПБ).

Кинетика сополимеризации п-ПГМ (M_1) с АК, МАК (M_2) изучалась дилатометрическим методом [5]. Реакция проводилась при различных мольных соотношениях сомономеров.

С использованием интегрального уравнения Майо-Льюиса при глубоких степенях превращения найдены относительные активности сомономеров (табл. 1).

Таблица 1. Константы и параметры сополимеризации п-ПГМ (M_1) с АК и МАК (M_2)

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
АК	0,97	1,14	1,11	1,03	0,88	0,79	0,83	0,77	1,15
МАК	0,93	1,17	1,09	1,08	0,85	0,17	3,58	0,52	3,87

Как видно из таблицы 1, значения r_1 для всех сополимеризующихся систем меньше 1, а r_2 – больше. Большие значения $1/r_1$ по сравнению $1/r_2$ свидетельствуют о том, что радикал ненасыщенных кислот охотнее соединяется со «своим» мономером, чем с «чужим», по-видимому, это объясняет его высокую активность в реакции сополимеризации, а при этом фактор резонансной стабилизации Q ниже, чем у п-ПГМ. Произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2 > 1$ для двух систем больше единицы, что указывает на тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере. Данный факт скорее обусловлен реакциями разветвления звеньев ненасыщенных карбоновых кислот в матрицах полипропиленгликольмалеината.

Установлено увеличение скорости сополимеризации с увеличением мольной доли АК и МАК в исходной смеси, что хорошо согласуется с теорией радикальных процессов.

Таким образом, впервые получены пространственно-сшитые сополимеры п-ПГМ с АК и МАК с достаточно хорошим выходом. При этом установлено, что набухаемость синтезированных сополимеров несколько ниже раннее полученных при массовых соотношениях исходной смеси [6].

Список литературы

1. Loch K.P. Ненасыщенные полиэфирные смолы // Ungesattigte Poliesterharra (UR) – Kunststoffe, 1995.– Vol.85.– №10.– P.1622–1630.
2. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфирсы.– М.: Химия, 1977.
3. Lorenzo A.V. // Ann. Chem. Phys., 1863.– Vol.67.– №3.– P.293.
4. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Сугралина Л.М., Жапарова

- Л.Ж. Гидрогели сополимеров β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты с ненасыщенными карбоновыми кислотами // Высокомолекулярные соединения, 2007.– Т.49.– №11.– С.1999–2003.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.– М.: Химия, 1972.– С.119–127.
6. Буркеев М.Ж., Сарсенбекова А.Ж., Хамитова Т.О., Тажбаев Е.М. // Вестник КарГУ, 2013.– №7.– С.26–30.

Свойства эпоксицированной нефтеполимерной смолы на основе широкой фракции углеводородов C_{5-9}

К.С. Старцева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Томский политехнический университет

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

С целью расширения ассортимента нефтеполимерных смол (НПС) и для более полного удовлетворения требований различных отраслей промышленности в настоящее время одним из перспективных направлений утилизации побочных продуктов нефтехимических производств является разработка и внедрение новых видов смол, и прежде всего, модифицированных.

Одним из методов модификации смол является эпоксицирование. Чаще всего нефтеполимерные смолы используются как компоненты лакокрасочных покрытий, а также как адгезионные агенты в клее или качестве основы в клеях-расплавах и т.д. [1].

Целью данной работы является модификация нефтеполимерной смолы на основе широкой фракции C_{5-9} , и исследование свойств, полученных образцов смол.

Эпоксицирование проводили окислительной системой, содержащей пероксид водорода и уксусную кислоту в соотношении 1:1 по методу Прилежаева. Окисление по этому методу имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими методами окисления по двойной связи. Реакцию можно проводить с очень высокими выходами в мягких температурных условиях в среде самых разнообразных растворителей и легко контролировать по расходу надкислот [2].

Модификацию нефтеполимерных смол проводили окислением 30% растворов смолы в толуоле или растворов НПС в непрореагировавших углеводородах исходной фракции (олифы) окислительной системой, вносимой дозировано при температуре 50–55 °С в присутствии

H_2SO_4 . Далее температуру повышали до 75°C , процесс вели в течение трех часов. По окончании реакции осуществляли многократную промывку реакционной массы водой до нейтральной среды, отделяли органический слой (раствор НПС) от водного, отгоняли растворитель на роторном испарителе Heidolph.

Полученные эпоксицированные нефтеполимерные смолы (ЭНПС) хорошо растворяются в четыреххлористом углероде, хлороформе, толуоле, бензоле и не растворяются в спиртах и алифатических углеводородах.

Температура размягчения, найденная по методу кольца и шара (КиШ), эпоксицированных смол выше, чем у исходных НПС, и находится в интервале $90\text{--}120^\circ\text{C}$.

Подвергается изменению и молекулярная масса. Исследование проводилось с помощью гель-проникающей хроматографии. Полученные эпоксицированные нефтеполимерные смолы являются олигомерами с молекулярной массой в интервале от 620 до 780 г/моль и достаточно узким молекулярно-массовым распределением (дисперсность 5,1–8,0).

Прохождение процесса эпоксицирования подтверждается спектральными методами.

В ЯМР ^1H -спектрах замечено снижение содержания олефиновых протонов (4,5–6,7 м.д.) от 5,2 до 4,4% при одновременном росте количества метиновых протонов, связанных с кислородом эпоксидной группы или ароматическим кольцом (2,5–4,5 м.д.), от 7,8 до 11,2%.

В ИК-спектрах исходной НПС присутствуют полосы поглощения при 1641 см^{-1} , соответствующие колебаниям олефиновых связей $\text{C}=\text{C}$, и ряд полос малой интенсивности при $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ («гребенка»), соответствующие валентным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей (полистирольные блоки). Полосы средней интенсивности в области 1375 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям групп CH_2 , свидетельствуют о наличии в молекулах смолы алифатических фрагментов. В спектрах окисленных образцов появляются полосы поглощения в областях 3440 см^{-1} и 1700 см^{-1} , относящихся к колебаниям гидроксильной и карбонильной групп. Также отмечено появление полос поглощения в области 1240 см^{-1} и 1070 см^{-1} , соответствующих колебаниям эпоксидного кольца и асимметричным валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ связи соответственно.

В ходе проведения модификации НПС было замечено и далее подтверждено экспериментально, что свойства ЭНПС, модифицированной на основе олифы, практически не отличаются от свойств ЭНПС эпоксицированной на основе НПС, выделенной из реакционной массы смолы

в растворе.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что стадию выделения смолы из реакционной массы раствора можно исключить.

Список литературы

1. Гринишин В., Братичак М., Криницкий В., Дончак В. // Chemistry & Chemical Tehnology, 2008.– №1.– С.48–53.
2. Прилежаева Е.И. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление.– М.: Наука, 1974.– 333 с.

Исследование зависимости физико-механических свойств полидициклопентадиена от температуры полимеризации

К.К. Та, Д.М. Русаков

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, langtutimhoa32@yahoo.com

Открытие реакции метатезиса является одним из значимых событий химии XX века. Частным случаем реакции метатезиса является ROMP-полимеризация – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла под действием рутениевых катализаторов Граббса [1]. Реакция протекает в результате обмена циклической олефиновой связи с карбеновой связью катализатора. При этом «новый» олефин, который создается в результате метатезиса, остается прикрепленным к катализатору как часть растущей полимерной цепи. Одним из перспективных мономеров для получения новых полимерных материалов является дициклопентадиен (ДЦПД). ДЦПД представляет собой побочный продукт нефтепереработки. Полимеризация дициклопентадиена является одним из хорошо известных примеров реакции метатезиса с раскрытием цикла. Дициклопентадиен является привлекательным мономером для производства полимеров, поскольку он дешев, а образующиеся полимерные продукты обладают хорошими физико-механическими показателями, устойчивостью к низким и высоким температурам, стабильностью к кислороду воздуха [2, 3].

Данная работа посвящена исследованию зависимости физико-механических показателей полидициклопентадиена от температуры полимеризации. Методика эксперимента заключалась в следующем: Бе-

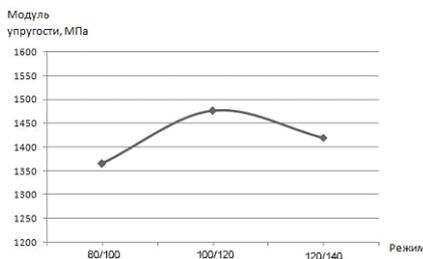


Рис. 1. Зависимость модуля упругости от температуры при изгибе

меризации проводят по 3 режимам, которые обозначаются как $T_{\text{верх}}/T_{\text{ниж}}$. Где $T_{\text{верх}}$ – это температура верхней части формы, а $T_{\text{ниж}}$ – нижней.

После полимеризации, образцы с формой охлаждают до комнатной температуры. Для 3 полученных образцов проводят испытания на изгиб и растяжение.

Из графиков можно сделать вывод, что оптимальным температурным режимом для полимеризации дициклопентациена является режим 100/120 так как он позволяет получить образцы из ПДЦПД с самыми высокими показателями не только на изгибе, но и на растяжении.

рут 300 г мономера (чистый ДЦПД) и добавляем катализатор Граббса второго поколения (концентрация 0,01 г/мл в толуоле) в соотношении 1:15000. Смесь помешивают палочкой и заливают в алюминиевую форму. С помощью термостата, устанавливают разные температуры верхней и нижней частей формы. Процесс пои-

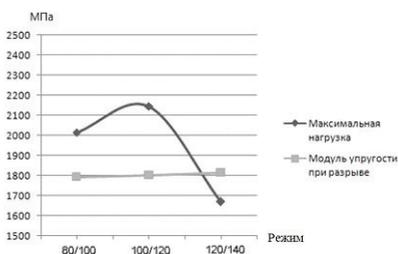


Рис. 2. Зависимость максимальной нагрузки и модуля упругости от температуры при разрыве

Список литературы

1. France M.B., Uffelman E.S. Ring-Opening Metathesis Polymerization with a Well-Defined Ruthenium Carbene Complex. // J. Chem. Educ., 1999.– V.76.– №5.– P.661–665.
2. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis. // J. Mol. Catal. A. Chemical, 2004.– V.213.– P.39–45.
3. Vervacke D. An introduction to PDCPD.– Waarschoot: Product Rescue, 2008.– 129 p.

Замедлители горения для резин на основе фосфорорганических соединений

Г.Т. Хасенова, Е.К. Тайшибекова, А.К. Шibaева,
А.А. Жортарова, С.Ю. Панышина, Р.М. Жакупов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева

*Карагандинский государственный университет
100028, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28,
electrochemistry99@mail.ru*

Широчайшее применение резиновых изделий различного профиля обусловлено целым комплексом достоинств резины как конструкционного материала. Тем не менее к недостаткам резины можно отнести относительно низкую устойчивость к термической деструкции. Целью исследования является поиск фосфорорганических замедлителей горения, которые обладают не только способностью увеличивать огнестойкость резин, но и положительно сказываются на физико-механических свойствах.

Цель данного исследования заключалась в целенаправленном поиске эффективных замедлителей горения для резин с целью использования их в качестве лент конвейерных резинотканевых трудновоспламеняющихся и трудногорючих, а также изучении влияния предлагаемых огнезащитных добавок на физико-механические свойства.

Оценка горючести по скорости горения защищенных ППУ показала, что при добавлении даже 3–5 масс. ч. оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) устойчивость к горению уменьшается в 3–3,5 раза [1]. Присутствие азотсодержащих соединений в фосфорсодержащих полимерах облегчает образование полифосфорной кислоты, которая является дегидратирующим, фосфорилирующим агентом и катализатором процесса коксования [2].

Первая рецептура содержала в себе тройную синергическую смесь антипиренов, а именно, 15 масс. ч. хлорпарафина-70 (ХП-70), 5 масс. ч. трехоксида сурьмы и 10 масс. ч. аммонийной соли ОЭДФ. Было зафиксировано время затухания пламени на каждом образце (6 образцов-колец): 2,8 с, 3,6 с, 3,6 с, 2,6 с, 2,2 с, 2,4 с – 17,2 с (3,6 с – max.).

Было проведено испытание на огнестойкость образцов резины, содержащей ОЭДФ в 10 масс. ч., а также 15 масс. ч. ХП-70 и 8 масс. ч. триоксида сурьмы, замерено время гашения пламени: 1,6 с, 1,6 с, 1,2 с, 1,6 с, 1,6 с, 1,4 с – 9 с (1,6 с – max.) для всех образцов.

Учитывая известные литературные данные о повышении огнестойкости резиновых изделий в случае использования различных антипиренов, способных образовывать прочные химические связи [3], нами был

использован широко известный мономер – стирилфосфоновая кислота.

При добавлении 0,8 масс. ч. стирилфосфоновой кислоты, 8 масс. ч. триоксида сурьмы и 25 масс. ч. хлорпарафина-70 в резиновую смесь, улучшаются огнестойкие характеристики – общее время горения всех шести образцов резины составляет: 1,4 с; 2,0; 2,0; 1,8; 2,2; 1,8; 2,2; 2,4 – 11,8 с (2,4 с – max), наблюдается улучшение целого ряда физико-механических свойств резины.

Результатом данной исследовательской работы явилось:

- впервые в качестве антипиренов для резин были предложены оксиэтилидендифосфоновая кислота и ее аммонийная соль, стирилфосфоновая кислота. Создан ряд рецептур резин, в которые вошли предложенные замедлители горения;
- изучено влияние данных огнезащитных добавок на физико-механические механические свойства резин, а именно упруго-прочностные свойства при растяжении, сопротивление истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности, твердость по Шору А, кинетика вулканизации по реометру «Монсанто»;
- исследована огнестойкость полученных образцов резины на основе СКИ-3 и СКД.

Список литературы

1. Халтуринский Н.А., Лалаян В.М., Берлин А.А. Особенности горения полимерных композиционных материалов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1989.– Т.34.– №5.– С.560–566.
2. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др. Полимерные материалы с пониженной горючестью.– М.: Химия, 1988.– 224 с.
3. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести.– Л.: Химия, 1989.– 184 с.

Влияние мольных соотношений Si/Ti при полимеризации пропилена на конечные характеристики продукта

П.А. Хахулин, Р.Р. Мубаракшин

Научные руководители – к.х.н., старший преподаватель Е.П. Фитерер¹,
к.х.н., заведующий лабораторией О.В. Барнягина²

¹*Томский политехнический университет*

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fiterer2000@yandex.ru

²*Научно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим
634000, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр.270*

Полипропилен (ПП), наряду с полиэтиленом, относится к наиболее крупнотоннажным полимерам с мировым объемом выпуска более 70 миллионов тонн в год [1]. Обладая ценным сочетанием свойств, такими как гибкость, не токсичность, повышенная жесткость и ударопрочность, низкая износостойкость и влагопоглощение, высокая стойкость к действию кислот, щелочей, растворам солей и других неорганических и органических агрессивных сред. ПП характеризуется хорошими электроизоляционными свойствами в широком диапазоне температур и легкой перерабатываемостью и, что очень важно, относительно низкой себестоимостью [2].

ПП быстро проник во многие отрасли промышленности и находит широкое применение в электронике (трубы для электросетей, межпроводные перегородки), машиностроении (изготовление деталей работающих на изгиб и трение), автомобилестроении (изготовление корпусных деталей), приборостроении, товары народного потребления (упаковка пищевых и не пищевых продуктов, тара, контейнеры, пленочные этикетки, клейкие ленты, посуда), транспорт, строительство (трубы канализационные, горячего и холодного водоснабжения, изоляционные материалы), медицина и многое другое [3].

В связи с этим, выявление закономерностей влияния различных каталитических систем на свойства ПП и факторов, влияющих на активность катализатора в процессе полимеризации является актуальной задачей [4].

На различные свойства титан-магниевого каталитической системы $TiCl_4/D_1/MgCl_2 + AlEt_3 + D_2$ каждый из компонентов влияет в определенной степени: на активность или стереоспецифичность, гранулометрию или стереоизомерный состав синтезируемого порошка полипропилена, распределение мономерных звеньев в синтезируемых сополимерах, а в конечном итоге и на свойства производимой продукции [5].

В связи с вышесказанным актуальной задачей является исследова-

ние влияния внешнего на процесс полимеризации пропилена.

В данной работе проводятся исследования по изучению зависимости (предела текучести расплава) ПТР полимера от концентрации водорода в газовой фазе реактора и мольного соотношения Si/Ti в каталитической системе. Для этого рассчитывают мольные доли компонентов, а именно отношение Si/Ti (мольная доля Ti к мольной доле внешнего донора) и изменяем объемную долю водорода в газовой фазе реактора.

Полученные результаты эксперимента свидетельствуют о возможности производства высокоиндексных марок ПП с регулируемым содержанием ксилоластворимых фракций (при различном соотношении Si/Ti), получать продукты с высокими показателями ПТР, что положительно скажется на качестве товарного порошка и позволит использовать различные технологии переработки ПП.

В заключении следует отметить, что использование каталитической системы на основе титан-магниевого катализатора позволяет более гибко регулировать свойства полипропилена, в частности, в широких интервалах показателей текучести расплава и изотактичности.

Список литературы

1. Пилиповский В.И., Ярцев И.К. Полипропилен.– Изд. «Химия», Ленинградское отделение, 1967.– 150 с.
2. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации.– М.: Наука, 1985.– 534 с.
3. Ермизин К.В., Ионов А.Р., Зыков В.В. и др. Промышленные испытания титанмагниевого катализатора ИК-8-21 на производстве полипропилена. Химическая промышленность, 2009.– №7.– 348 с.
4. Дудченко В.К., Шабалин Е.Ю., Аркатов О.Л. и др. Экспериментальная оценка возможностей суспензионной технологии производства полипропилена с использованием катализаторов Циглера-Натта различных поколений. Химическая промышленность, 2009.– Т.86.– №7.– 342 с.
5. Корнеев Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений.– М.: Химия, 1979.– 330 с.

Сравнение методов получения олигомеров молочной кислоты

А.Л. Храмцова, В.Н. Глотова, А.А. Шкарин
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

*Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, ул. Ленина 30, stasek57@mail.ru*

Сегодня на фоне ухудшения экологической ситуации в мире, а также энерго- и трудозатратности процессов утилизации и переработки традиционных видов пластмасс, были разработаны новые материалы, по своим свойствам не уступающие обычным пластикам, но являющиеся биоразлагаемыми в природных условиях. Их производство достаточно стремительно развивается во многих странах.

Существует две основные сферы жизнедеятельности человека, которые нуждаются в применении биodeградируемых полимеров – это охрана окружающей среды и медицина [1].

Основную массу биополимеров получают на основе гидроксикарбоновых кислот (гликолевой, молочной (МК), оксимасляной, оксивалериановой и оксикапроновой кислот).

Синтез биоразлагаемых полимеров на основе молочной кислоты включает следующие стадии:

1. Концентрирование раствора кислоты;
2. Получение олигомеров молочной кислоты с использованием катализаторов (окиси цинка);
3. Получение лактида-сырца и его очистка;
4. Полимеризация лактида [2].

Предварительное концентрирование МК позволяет достигать более высокого качества лактида. Использовали 80% L-молочную кислоту фирмы PURAC объемом 30 мл. Концентрирование раствора МК можно осуществить двумя способами: на лабораторной установке простой перегонки и на ротационном испарителе [3].

По способу 1 концентрирование МК проводили на лабораторной установке для простой перегонки, нагрев осуществляли на магнитной мешалке. В круглодонную колбу загружают 30 мл МК (80% L-МК фирмы PURAC). Когда вода перестает отгоняться, устанавливается вакуум 800–1200 мбар для получения олигомера путем поликонденсации МК в течении 90 минут. Полученный олигомер представляет собой вязкую массу от желтого до темно-коричневого цвета, которая очень быстро затвердевает при охлаждении.

По способу 2 концентрирование МК проводили на роторно-вакуум-

ном испарителе Heidolph Nei-VAP. Подачу вакуума осуществляли сразу. Олигомеризацию МК проводили в присутствии катализатора (ZnO), который загружали в количестве 1,5% от массы концентрированной МК. Олигомеризация МК проводилась при температуре 150 °С и скорости вращения коблы 60 об./мин. В таблице 1 представлены экспериментальные данные процесса олигомеризации МК на различных установках.

Таблица 1. Экспериментальные данные

Способ	m (олигомера), г	V (H ₂ O), мл	Время реакции, мин
1	16,1	13,5	300
2	22,3	13	240

Полученные экспериментальные данные показывают, что использование ротационного испарителя существенно сокращает время концентрирования и олигомеризации МК за счет улучшения условий массо- и теплообмена реакции.

Список литературы

1. Новые химические технологии. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1164&cat_id=&sword.
2. Яркова А.В., Глотова В.Н., Новиков В.Т. Синтез гликолида // Химия и химическая технология в XXI веке, 2012.– Т.2.– С.267–268.
3. Глотова В.Н., Яркова А.В., Новиков В.Т., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Концентрирование растворов молочной кислоты для получения лактида. Фундаментальные исследования, 2013.– №8.– 580–584 с.
4. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования: Учебное пособие.– М., 2001.– №2.– 42 с.
5. Тасекеев М.С.. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК / Тасекеев М.С., Еремеева. Аналит. Обзор.– Алматы: НЦ НТИ, 2009.– 200 с.
6. Коржан А., Биоразлагаемые полимеры и пластики. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.plastice.org/fileadmin/files/ RU_Biorazgradljiva_plastika_in_polimeri_Krzan.pdf.
7. Патент US 5319107 А. Method to produce cyclic esters.

Получение резиновой смеси повышенной теплостойкости для изоляции токопроводящих жил

Т.А. Шелезенко

Научный руководитель – к.х.н., ассистент А.А. Троян

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anhel1.00@mail.ru

В настоящее время в качестве изоляции токопроводящих жил кабельей управления используются поливинилхлоридные пластикаты, полиэтилен высокой плотности, сополимер этилена и тетрафторэтилена (фторопласт-40111), а также резиновые смеси на основе кремнийорганических и этилен-пропиленовых каучуков [1]. Температурные пределы практического использования кабельных резин во многом определяются их стойкостью к различным видам старения, в том числе и к действию высоких температур.

Этилен-пропиленовые каучуки – одни из самых универсальных и перспективных типов синтетических каучуков. Сопротивление высоким температурам, окислению, действию озона и погодному старению, обеспечивает перспективное использование данных каучуков в кабельной промышленности [2]. Расширение температурных режимов эксплуатации резин на основе этилен-пропиленовых каучуков возможно за счет

Таблица 1. Состав резиновых смесей типа РТЭПИ-1 на основе этилен-пропиленового каучука

Компоненты резиновой смеси	Содержание компонентов, %		
	Номер рецепта смеси		
	1	2	3
Натуральный каучук	9,0	9,0	9,0
Каучук DUTRAL	36,0	36,0	36,0
Сера	–	0,18	0,18
Ренофит TRIMIS	0,28	–	–
Модификатор Пента 1010	0,96	0,96	0,96
LAPEROX F-40	0,3	0,3	0,3
Белила цинковые	4,5	4,5	4,5
Ацетонанил-Н	0,88	0,88	0,88
Стеарин	0,45	0,45	0,45
Мягчитель ПП	2,8	2,8	2,8
Белая сажа БС-50	9,0	9,0	–
Мел природный обогащенный	32,09	32,19	–
Каолин дегидратированный	–	–	42,39

Таблица 2. Физико-механические характеристики резиновых смесей типа РТЭПИ-1 на основе этилен-пропиленового каучука

Характеристики	Номер рецепта смеси			
	1	2	3	Допустимое значение
Пластичность по Карреру: – исходная	0,52	0,50	0,49	Не менее 45
– после нагрева при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении: 30 минут	0,57	0,56	0,56	Не менее 50
50 минут	0,57	0,58	0,55	Не менее 50
Прочность при растяжении, кгс/см ²	64	74	68	Не менее 38
Относительное удлинение при разрыве, %	360	620	540	Не менее 300
Относительная остаточная деформация, %	13	34	36	–
После термического старения при температуре 125 °С и 168 ч: – снижение %-прочности (K1)	2	16	4	Не более 50
– относительное удлинение (K2)	17	3	65	Не более 60
После термического старения при температуре 135 °С и 168 ч: – снижение %-прочности (K1)	8	28	10	Не более 30
– относительное удлинение (K2)	0	26	91	Не более 30
Морозостойкость, °С	–53	–50	–56	Не более –55

повышения термостойкости эластомерных материалов путем введения различных активных добавок и наполнителей [3].

Целью работы являлось исследование влияния наполнителей (белая сажа, каолин) на стойкость к термическому старению резины типа РТЭПИ-1, полученной на основе этилен-пропиленового каучука марки DUTRAL TER 4044. Резиновые смеси (табл. 1) изготавливались на лабораторных вальцах, при температуре 70 °С.

Оценка технологических свойств резиновых смесей, представленных в табл. 2, осуществлялась стандартными методами (ГОСТ 270-75, ГОСТ 23016-78, ГОСТ 263-75, ГОСТ 6950-73).

Из представленных результатов видно, что резиновая смесь, содержащая в качестве наполнителя белую сажу (рецепт 1), в процессе термического старения обладает более высокими показателями, а именно коэффициентами термического старения K1 и K2.

Список литературы

1. Григорьян А.Г., Дикерман Д.Н. Технология производства кабелей и проводов с применением пластмасс и резин.– М.: Машиностроение, 2011.– 367 с.
2. Генкина Ю.М. Этилен-пропиленовые каучуки KELTAN – новые технологии, отвечающие современным требованиям // Каучук и резина, 2010.– №2.– С.8–11.
3. Глупушкин П.М. Кабельные резины.– М.: Энергия, 1986.– 352 с.

Влияние катализаторов на выход лактида

А.А. Шкарин, А.В. Яркова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет

634050, Россия, Томск, пр. Ленина 30, sanya.sh.nu@yandex.ru

Лактид – циклический эфир молочной кислоты (МК), который является исходным веществом для синтеза полилактида, и от его качества во многом зависят физико-химические параметры получаемого биодegradуемого полимера [1].

Синтез лактида включает следующие стадии: концентрирование молочной кислоты; процесс олигомеризации МК; синтез лактида-сырца; очистка лактида-сырца. Одной из стадий в процессе получения лактида является олигомеризация МК, от которой зависит выход и степень чистоты лактида. Для синтеза олигомера молочной кислоты и лактида используют различные катализаторы, такие как металлы (олово, цинк), оксиды (цинка, сурьмы, алюминия, олова), соли и комплексы металлов, и многие другие [2, 3].

Целью данной работы являлось изучение влияния различных катализаторов на выход и степень чистоты лактида-сырца.

В работе использовали 80% L-молочную кислоту фирмы PURAC. Концентрирование раствора МК объемом 30 мл осуществляли на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP, так как в ходе этого процесса в колбе образуется вязкая масса с плохой массо- и теплопроводностью, в результате чего возникают местные перегревы, что затрудняет проведение этой химической реакции. Олигомеризацию МК проводили в присутствии различных катализаторов, которые загружали в количестве 1,5% от массы концентрированной МК. Этот процесс проходил при температуре 150 °С, вакууме 30–50 мбар и скорости вращения колбы 60 об/мин. Время процесса составило 240 минут [4].

Синтез лактида-сырца осуществляли на стандартной лабораторной установке для вакуумной перегонки при температуре 190–220 °С и

разрежении 10–20 мбар. Очистку лактида-сырца до литературной точки плавления осуществляли трехкратной перекристаллизацией из этилацетата.

Контроль реакции и идентификация сырья и продуктов осуществлялся с помощью дифференциально-термического анализа (2ТГ/ДСК/ДТА), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) и температурой плавления (Melting Point M-560).

В таблице приведены экспериментальные данные синтеза олигомера МК с различными катализаторами и соответствующие выходы лактида-сырца, а также температуры его плавления, которые характеризуют степень чистоты продукта.

Таблица 1. Выход лактида-сырца при использовании различных катализаторов

Катализатор	Выход лактида-сырца %	Тпл лактида-сырца, °С
Окись цинка	67	87–89
Паратолуолсульфокислота	16	86–88
Цинковая пыль	56	86–88
Закись олова	65	88–90
Окись алюминия	60	87–89
Трехокись сурьмы	55	82–84

Из данных таблицы видно, что наиболее высокий выход и чистота лактида-сырца наблюдается при использовании в качестве катализаторов окиси цинка, цинковой пыли и закиси олова.

При использовании паратолуолсульфокислоты для синтеза лактида в реакционной колбе наблюдалось образование очень вязкой массы, что в свою очередь привело к значительному снижению выхода лактида-сырца, который представляет собой вещество темного цвета с плохо кристаллической жидкостью.

Вывод: На процесс олигомеризации МК и, соответственно, на процесс получения лактида-сырца катализаторы оказывают существенное влияние. Наилучшим для этой цели оказался катализатор – закись олова.

Список литературы

1. Кушнер В.П. Биополимеры. – М.: Наука, 1965. – 148 с.
2. Глотова В.Н., Новиков В.Т., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. // Фундаментальные исследования, 2013. – №8. – С.580–584.
3. Nagarajan S., Reddy D.S.R. Bioabsorbable polymers in implantation. An overview. J. Sci. Ind. Res., 2009. – Vol.68. – P.993–1009.

4. Шкарин А.А., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Лукьянов А.Е., Новиков В.Т. Синтез олигомеров молочной кислоты // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием. – Новочебоксарск, 2013. – С.264.

Процесс олигомеризации молочной кислоты

А.В. Яркова, А.А. Шкарин, Я.С. Боровикова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

Одним из самых перспективных биопластиков для применения в упаковке считается полилактид – полимер, легко и полностью разлагаемый бактериями, а потому безвредный для окружающей среды [1].

Важной стадией в процессе получения биополимера является олигомеризация молочной кислоты (МК), от которой зависит выход и степень чистоты лактида-сырца, что в свою очередь определяет его потери при очистке.

Целью данной работы являлось исследование процесса получения олигомеров молочной кислоты и выбор оптимальных условий этой стадии с целью увеличения выхода лактида-сырца.

Лактид в настоящее время получают следующими способами:

1. из олигомера МК;
2. через эфиры МК;
3. газофазным процессом дегидратации раствора МК [2].

В работе использовалась 80%-ая молочная кислота производства PURAC (Испания).

Концентрирование и получение олигомеров молочной кислоты объемом 50 мл проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Nei-VAP с продолжительностью 2, 4, 6 часов, т.к. использование роторно-вакуумного испарителя сокращает время получения олигомера относительно стандартной лабораторной установки в 1,5–2 раза.

Условия получения олигомеров МК: температура 160 °С, скорость вращения колбы 60 об/мин, разрежение 30–50 мбар, причем вакуум создается сразу. Через 1,5 часа в реакционную массу добавлялся катализатор (ZnO) в количестве 1,5% от массы олигомера.

Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки с использованием электромагнитной мешалки ИКА С-MAG HS 7 при температуре 190–220 °С и разрежении 8–16 мбар [3].

Молекулярную массу олигомера МК определяли на гель – проникающем хроматографе (AGILENT TECHN. 1200, калиброванный по стандартным образцам полистирола). Пробы из реакционной массы отбирали через каждый час в течение 6 часов.

Анализ сырья и идентификация продуктов осуществлялся с помощью дифференциально-термического анализа (2ТГ/ДСК/ДТА), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) и по температуре плавления (Melting Point M-560).

Полученный лактид-сырец был очищен методом перекристаллизации из осушенного этилацетата и высушен при 45–50 °С с применением неглубокого вакуума 300 mbar в вакуум-сушильном шкафу (Memmert VO) [4].

Таблица 1. Зависимость молекулярной массы олигомера МК от времени реакции олигомеризации МК

Время синтеза олигомера МК, мин	Молекулярная масса олигомера МК, г/моль	Дисперсность
180	930	1,131
240	1155	1,039
300	1210	1,080
360	1475	1,073

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, видно, что за время реакции при вакуумной отгонке воды молекулярная масса олигомера возрастает в интервале от 300 до 1500 г/моль, дисперсность от 1,030 до 1,130.

Также было выявлено, что оптимальная молекулярная масса олигомера для получения лактида с высоким выходом и чистотой находится в интервале 1000–1200 г/моль.

Список литературы

1. Naitove M.H. Plast. Technol., 1995.– Vol.41.– №3.– P.15–17.
2. WO1992000292 A1. Harold Edward Bellis, Kamlesh Kumar Bhatia Continuous catalyzed vapor phase dimeric cyclic ester process.
3. Яркова А.В., Глотова В.Н., Иженбина Т.Н. // Материалы VII всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам.– СПб. : Издательство Соло, 2013.– С.293–295.
4. Иженбина Т.Н., Глотова В.Н., Яркова А.В. // Сборник научных трудов X Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».– Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.318–320.

Авторский указатель

Абакарова Ф.С.	8	Вольф А.В.	30
Абрамов А.О.	10	Вторушина О.О.	163
Акимов А.С.	75	Ганджа Т.В.	71
Аманбаев Д.Д.	111	Гвоздков Е.Л.	266, 268
Аникин В.В.	284	Герман Д.Ю.	284
Ануфриева А.В.	113	Гизатулина С.Н.	26
Апалькова Е.В.	115	Глик П.А.	28
Аринова А.Б.	117	Глотова В.Н.	276, 292, 306
Архипов А.А.	290	Грязнова Е.А.	179
Архипов Г.С.	12	Грязнова И.А.	30
Багнюков А.Э.	56	Давренбекова А.С.	296
Баклушин М.О.	122	Данг Нян Тхонг	32
Басюрина И.С.	14	Дегтярев Д.Н.	270
Батурина К.С.	28	Долганов И.М.	79
Бахтина Е.С.	16	Дорошенко О.В.	165
Белинская Н.С.	18, 46	Дубов А.Г.	124
Белозерцева Н.Е.	256	Дьячкова С.Г.	60
Бестужева Д.В.	258	Екименко А.С.	63
Бетц С.А.	163	Елемесова З.С.	167
Бижанова Л.Н.	42	Епифанова И.А.	77
Билялов А.А.	260	Жакупов Р.М.	302
Болдырева К.В.	20	Жантуаров С.Р.	181
Боровикова Я.С.	312	Жерин И.И.	147
Бочкарева О.В.	22	Житникович А.Ю.	34
Буйновский А.С.	113, 151	Жортарова А.А.	302
Букетаев А.С.	42	Жортарова Е.А.	296
Булименко Е.В.	120, 133	Завгородний В.А.	126
Васковский В.Г.	52	Загоруйко А.Н.	3
Васькина А.М.	262	Задорожная Е.И.	272
Вдовушкина Н.С.	24	Зайцева Е.В.	36
Видяев Д.Г.	129	Заманова М.К.	276
Вихарева Е.В.	262	Зангиева Е.В.	169
Власова Н.В.	264	Зенкова Е.В.	274
Войтенко М.Ю.	122	Зулхарнай Р.Н.	42

Ивлев С.И.	147	Мишунина А.С.	73
Иженбина Т.Н.	276	Мишустин А.В.	131
Иконникова К.В.	175	Мойзес О.Е.	65
Искрижицкая Д.В. .	171, 173, 278	Моисеева А.Ю.	120, 133
Канашевич Д.А.	38	Молоков П.Б.	113
Каплунова А.С.	40	Морозов М.А.	75
Касенова Ж.М.	42	Мубаракшин Р.Р.	304
Кацнельсон Л.М.	151	Нго Куок Кхань	100
Кербель Б.М.	151	Нгуен Суан Тьук	286
Ким С.Ф.	26	Нечаев Л.В.	183
Киргина М.В.	87	Николаев А.Е.	139
Кириллов А.В.	44	Новосёлов А.Б.	135
Киселёва С.В.	46	Нурмаканова А.Е.	84
Клименко В.В.	48	Обмуч К.В.	137, 159
Колобова Е.Н.	199	Орешина А.А.	171, 278
Колтунова Е.А.	175	Осокин В.М.	193
Корнеев Д.С.	50	Осокин Г.Е.	185
Короленко М.В.	52	Оствальд Р.В.	147
Корольков В.В.	54	Паньшина С.Ю.	302
Костюченко М.А.	280	Петрова А.М.	139
Кошешарова А.Н.	282	Печенов Е.Е.	77
Крайнов А.И.	56	Пименова А.С.	173, 278
Кузьминых Б.А.	127	Писарев М.О.	48, 79
Куколь Е.В.	58	Пихновский И.Н.	288
Курченко Е.И.	124	Пичугина К.И.	40
Кухленкова Н.О.	284	Платонов В.В.	28
Лемякин А.Э.	129	Плотников Е.В.	181
Литвинец И.В.	63	Полонская М.С.	82
Ляшонок С.Ю.	60	Похарукова Ю.Е.	290
Максимова А.В.	63	Прокудин И.А.	197
Малютин Л.Н.	177	Прохода И.А.	292
Маринин С.А.	179	Пушкарева К.И.	193
Мартемьянов Д.В.	181, 185	Радченко В.Б.	149
Мартынова Е.И.	187	Реминный Р.А.	42
Мархаева К.Е.	65	Рихванов Л.П.	113
Матвеева Т.Ю.	67	Рудых Е.Н.	187
Мацеля В.И.	115	Русаков Д.М.	300
Машина В.В.	69	Рустамов М.К.	191
Минин И.С.	115	Рыбаков А.В.	141
Митянина О.Е.	71	Рычанков В.В.	185

Савельева А.В.	65	Храмцова А.Л.	306
Садеева Н.И.	197	Цой О.Н.	95
Салищева А.А.	84	Чалая А.Д.	96
Самарова К.А.	270, 294	Чалов С.А.	159
Самборская М.А.	69	Чеканцев Н.В.	100
Сапрыкин Ф.Е.	179	Чудинова А.А.	84
Сарсенбекова А.Ж.	296	Чузлов В.А.	102
Сахневич Б.В.	87	Чучковская М.С.	106
Святенко А.Н.	143	Шагалов В.В.	147
Силко Г.Ю.	18	Шарабурова Е.В.	104
Слюсар Ю.Р.	288	Шарафутдинов Р.Р.	161
Смаглюк Д.А.	292	Шелезенко Т.А.	308
Смирнова З.А.	256	Шемерянкина А.В.	199
Смирнова Т.В.	46, 89	Шиббаева А.К.	302
Смольянова Ю.А.	91	Шкарин А.А.	306, 310, 312
Смороков А.А.	145	Шумилов Д.В.	115
Соболев В.И. ..	120, 133, 147, 149	Ядревская Н.Н.	106
Старцева К.С.	298	Якимова В.А.	256
Субботина Д.А.	163	Яковлева Я.С.	266, 268
Супруненко В.Д.	149	Якупова И.В.	108
Сыздыкбаева Г.Н.	296	Яркова А.В.	310, 312
Тайшибекова Е.К.	302	Apalkov G.A.	203
Та К.К.	300	Belinskay N.S.	244
Таракановская А.Н.	266, 268	Bobrovnikova A.A.	205
Тарновская О.Д.	266, 268	Borovikova Ya.S.	207
Татаркина А.И.	189	Cherkashina K.Y.	217
Терещенко Е.В.	151	Danilenko N.V.	209
Тимербаева Э.Р.	191	Efremov I.G.	203
Тимонина А.В.	193	Glotova V.N.	225
Тихонов М.А.	153	Govorova L.P.	210
Файзуллаев Д.Ш.	155	Khudyakova L.I.	215
Федин А.С.	127	Kirgina M.V.	248
Федорова О.Ю.	195, 197	Kluykova Y.I.	217
Филиппова М.Ю.	256	Klyuchenko M.A.	220
Филиппова Т.В.	93	Kovyazina A.E.	223
Харченко Д.А.	157	Krutas D.S.	225
Хасенова Г.Т.	302	Kuksenok V.Y.	209
Хахулин П.А.	304	Kurchenko E.I.	227
Хачковский А.В.	256	Mashina V.V.	229
Хомидов И.Ш.	122	Maylin M.V.	231

Mingazheva L.K.	233	Soldatova N.S.	246
Novoseltseva E.A.	235	Sviridova E.V.	248
Poharukova Y.E.	207	Tokareva A.Y.	210
Poharukova Y.E.	237	Ustimenko J.P.	250
Poltoranina A.P.	217	Vorobev A.	201
Samborskaya M.A.	229	Yakupova Inna V.	251
Sarsenbekova A.J.	239	Yarkova A.V.	207
Ses K.V.	241	Zangieva E.V.	253
Shkarin A.A.	207	Zhabin A.Y.	203
Silko G.Y.	244	Zhortarova E.A.	239
Smirnov S.I.	203		

Содержание

Секция 4. Технология и моделирование процессов подготовки и переработки природных энергоносителей	3
Математическое моделирование процесса риформинга бензиновых фракций на основе термодинамически содержательных кинетических моделей (<i>ключевой доклад</i>) А.Н. Загоруйко	3
Исследование углей месторождения Шивэ-Ово (Монголия) Ф.С. Абакарова.....	8
О влиянии порошка железа на состав нефти А.О. Абрамов.....	10
Учет влияния расхода деэмульгатора на процесс обезвоживания и обессоливания нефти в электрическом поле Г.С. Архипов.....	12
Моделирование комплексной подготовки газа с учетом процесса дросселирования И.С. Басюрина.....	14
О возможности получения сланцевой нефти в Томской области Е.С. Бахтина	16
Повышение ресурсоэффективности процесса гидродепарафинизации дизельных топлив с применением стратегии системного анализа Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко	18
Исследование эксплуатационных свойств трансформаторных масел К.В. Болдырева	20
Технологические потери в процессе подготовки нефти О.В. Бочкарева.....	22
Параметрическая чувствительность установки фракционирования нефти к расходу греющего пара Н.С. Вдовушкина	24

Исследование влияния технологических параметров на процессы обезвоживания и обессоливания нефти С.Н. Гизатуллина, С.Ф. Ким.....	26
Управление длительностью цикла работы платиносодержащего катализатора дегидрирования на установке получения олефинов П.А. Глик, В.В. Платонов, К.С. Батурина.....	28
Влияние параметров перегретого водяного пара на извлечение светлых нефтепродуктов И.А. Грязнова, А.В. Вольф.....	30
Разработка компьютерной программы контроля работы промышленных установок каталитического риформинга с использованием объектно-ориентированного языка Delphi Данг Нян Тхонг.....	32
Формирование математической модели установки предварительного сброса воды А.Ю. Житникович.....	34
Исследование искусственного жидкого топлива, полученного путем термоллиза отходов животноводства Е.В. Зайцева.....	36
Исследование процесса превращения n-октана на цеолитах, модифицированных нанопорошками различных металлов Д.А. Канашевич.....	38
Исследование влияния механоактивации на групповой состав торфа А.С. Каплунова, К.И. Пичугина.....	40
Исследование процесса паровоздушной газификации Майкубенского угля с использованием карбоната калия Ж.М. Касенова, Р.А. Реминный, Р.Н. Зулхарнай, А.С. Букетаев, Л.Н. Бижанова.....	42
Цеолитсодержащий катализатор облагораживания утяжеленных бензиновых фракций А.В. Кириллов.....	44
Моделирование процессов глубокой переработки нефти С.В. Киселёва, Т.В. Смирнова, Н.С. Белинская.....	46
Исследование процесса промышленной подготовки газа с применением информационно-моделирующей системы «Газовый промысел» В.В. Клименко, М.О. Писарев.....	48

Влияние соотношения смол и асфальтенов на выход светлых продуктов термолитиза тяжелых нефтей Д.С. Корнеев.....	50
Повышение операционной эффективности нефтепереработки с помощью комплексного подхода к моделированию технологических процессов и планированию производства М.В. Короленко, В.Г. Васковский.....	52
Моделирование установки каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора в среде Aspen HYSYS В.В. Корольков.....	54
Влияние условий образования водонефтяных эмульсий на ее дисперсность А.И. Крайнов, А.Э. Багнюков.....	56
Моделирование и оптимизация процесса ректификации метанола-сырца Е.В. Куколь.....	58
Новые подходы к совершенствованию технологических параметров печей для нефтяной и химической промышленности С.Ю. Ляшонок, С.Г. Дьячкова.....	60
Влияние ингибирующих присадок на процесс образования парафиновых отложений газоконденсата Уренгойского месторождения А.В. Максимова, А.С. Екименко, И.В. Литвинец.....	63
Влияние механоактивации гуминовых кислот на общую кислотность К.Е. Мархаева, А.В. Савельева, О.Е. Мойзес.....	65
Преимущества схем фракционирования нефти с частичной интеграцией тепловых и материальных потоков Т.Ю. Матвеева.....	67
Моделирование оптимального режима получения товарного продукта процесса цеоформинга В.В. Машина, М.А. Самборская.....	69
Формирование модели реакционной ректификации в формате метода компонентных цепей О.Е. Митянина, Т.В. Ганджа.....	71

Разработка технологии утилизации жидких отходов бурения нефтяных и газовых скважин с получением бактериальных удобрений для сельского хозяйства А.С. Мишунина	73
Исследование влияния состава массивных бикомпонентных сульфидных композитов на их каталитическую активность в модельной реакции гидрогенолиза дибензтиофена М.А. Морозов, А.С. Акимов.....	75
Очистка нефтеразливов биохимическим методом Е.Е. Печенов, И.А. Епифанова.....	77
Моделирование работы аппаратов установки подготовки газа и газового конденсата в технологии низкотемпературной сепарации М.О. Писарев, И.М. Долганов.....	79
Расчет процесса отстаивания на Сладковско-Морозовском месторождении М.С. Полонская	82
Моделирование промышленного процесса алкилирования бензола пропиленом А.А. Салищева, А.А. Чудинова, А.Е. Нурмаканова.....	84
Компьютерная моделирующая система как инструмент повышения ресурсоэффективности производства бензинов Б.В. Сахневич, М.В. Киргина	87
Использование информационных систем в производстве современного дизельного топлива Т.В. Смирнова.....	89
Анализ работы катализаторов установок риформинга Л-35-11/1000 и ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования Ю.А. Смольянова	91
Учет влияния концентрации деэмульгаторов при разрушении водонефтяной эмульсии Т.В. Филиппова	93
Получение кускового топлива из твердого остатка термолитических отходов животноводства О.Н. Цой.....	95
Опыт апробации автоматизированной системы календарного планирования и оптимизации смешения нефтепродуктов на НПЗ А.Д. Чалая.....	96

Математическое моделирование физико-химических свойств дизельного топлива Н.В. Чеканцев, Нго Куок Кхань	100
Оптимизация работы установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием метода математического моделирования В.А. Чузлов	102
Расчет абсорбера в блоке абсорбционной осушки нефтяного газа 0 и 1 ступени сепарации с регенерацией диэтиленгликоля для Сладковско-Морозовской группы месторождений Е.В. Шарабурова	104
Изучение эффективности присадок-депрессоров для высокопарафинистых нефтей Н.Н. Ядревская, М.С. Чучковская	106
Применение метода математического моделирования при мониторинге промышленной установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ И.В. Якупова	108
Секция 5. Химическая технология редких элементов	111
Сорбция и десорбция вольфрамат-иона на анионите АВ-17-8 Д.Д. Аманбаев	111
Разработка технологии вскрытия РЗМ-содержащих руд А.В. Ануфриева, А.С. Буйновский, П.Б. Молоков, Л.П. Рихванов	113
Ионоселективная очистка САО на Горно-химическом комбинате Е.В. Апалькова, В.И. Мацеля, Д.В. Шумилов, И.С. Минин	115
Разработка способа определения фторид-ионов в глубокообессоленных водах ТЭС и АЭС А.Б. Аринова	117
Исследование процесса бромирования п-нитротолуола тетрафтороброматом бария $Ba(BrF_4)_2$ Е.В. Булименко, В.И. Соболев, А.Ю. Моисеева	120
Комплексная переработка отходов радиоэлектронной промышленности М.Ю. Войтенко, М.О. Баклушин, И.Ш. Хомидов	122

Исследование сублемационных свойств гексафторотитаната аммония А.Г. Дубов, Е.И. Курченко	124
Хлорирование пиритных огарков В.А. Завгородний.....	126
Исследование скорости сублимации очищенного гексафторосиликата аммония Б.А. Кузьминых, А.С. Федин	127
Определение основных параметров обменной колонны А.Э. Лемякин, Д.Г. Видяев	129
Извлечение золота из пиритного огарка А.В. Мишустин	131
Исследование процесса бромирования н-гексана тетрафтороброматом бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ А.Ю. Моисеева, В.И. Соболев, Е.В. Булименко.....	133
Получение, очистка и исследование свойств стабильных изотопов серы А.Б. Новосёлов.....	135
Перспективы развития ториевого ядерного цикла К.В. Обмуч	137
Экстракция золота(III) из модельных и технологических растворов октанолами различного строения А.М. Петрова, А.Е. Николаев.....	139
Исследование продуктов взаимодействия тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с благородными металлами А.В. Рыбаков.....	141
Исследование закономерностей изменения растворимости фторидов щелочных металлов в трифториде брома А.Н. Святенко	143
Исследование сорбции золота на угле фирмы «Blücher» А.А. Смороков	145
Синтез бария фторобромата(III) с применением жидкого трифторида брома и исследование его основных физико-химических свойств В.И. Соболев, Р.В. Оствальд, С.И. Ивлев, В.В. Шагалов, И.И. Жерин	147

Применение фторгалогенатов щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе В.Д. Супруненко, В.Б. Радченко, В.И. Соболев	149
Синтез порошков оксидной керамики по непрерывной твердофазной технологии Е.В. Терещенко, Г.А. Лунько, А.С. Буйновский, Б.М. Кербель, Л.М. Кацнельсон	151
Проблемы улавливания аммиака и пыли при фторировании минерального сырья фторидом и гидродифторидом аммония М.А. Тихонов	153
Получение диоксида титана рутильной формы из фтористых солей титана Д.Ш. Файзуллаев	155
Окислительное потенциометрическое титрование урана в водных растворах Д.А. Харченко	157
Сернокислотное вскрытие монацитового концентрата в присутствии бифторида аммония С.А. Чалов, К.В. Обмуч	159
Комплексная переработка пиритного огарка Р.Р. Шарафутдинов	161
Секция 6. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов	163
Получение сорбентов из отходов растениеводства О.О. Вторушина, Д.А. Субботина, С.А. Бетц	163
Сравнительный анализ экологического и природоохранного законодательства России и Германии О.В. Дорошенко	165
Современные тенденции в обезвреживании некондиционных пестицидов З.С. Елемесова	167
Исследование промежуточных продуктов деструкции фенола электрогенерируемым окислителем Е.В. Зангиева	169
Изучение адсорбционной активности сорбента мха <i>Sphagnum Dill</i> Д.В. Искрижицкая, А.А. Орешина	171

Химическая модификация сорбента мха <i>Sphagnum Dill</i> Д.В. Искрижицкая, А.С. Пименова	173
Использование вторичных продуктов водоподготовки для дактилоскопии Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова	175
Исследование процесса предварительного окислительного обжига фторсодержащих отходов алюминиевого производства при серноокислотной переработке отходов Л.Н. Малютин.....	177
Накопление азотных соединений при обработке воды импульсным коронным разрядом С.А. Маринин, Ф.Е. Сапрыкин, Е.А. Грязнова	179
Модификация макропористых материалов с целью придания им дополнительных сорбционных свойств Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников, С.Р. Жантуаров.....	181
Исследование микроокружения нафталина в растворах гуминовых кислот Л.В. Нечаев.....	183
Определение характеристик природных цеолитов в процессах водоочистки Г.Е. Осокин, Д.В. Мартемьянов, В.В. Рычанков	185
Перспективный способ переработки отходов полимерной промышленности Е.Н. Рудых, Е.И. Мартынова	187
Экологически безопасная переработка прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые бензины А.И. Татаркина.....	189
Синтез и исследование физико-химических свойств полиамфолитов Э.Р. Тимербаева, М.К. Рустамов	191
Получение сорбентов для очистки воды из отходов переработки подсолнечника А.В. Тимонина, К.И. Пушкарева, В.М. Осокин	193
Влияние концентрации персульфата аммония на выход экологически чистых окислителей, генерированных in situ в серноокислотной среде О.Ю. Федорова.....	195
Деструкция фенола в серноокислотной среде в присутствии серебра О.Ю. Федорова, И.А. Прокудин, Н.И. Садеева	197

Влияние различных факторов на каталитическую активность Ag-содержащих цеолитных катализаторов А.В. Шемерянкина, Е.Н. Колобова.....	199
Секция 7. Химия и химическая технология (на иностранном языке)	201
Thermo- and hydrodynamic evolution of liquid/ liquid binary mixtures (<i>key lecture</i>) A. Vorobev	201
Heterogeneous catalytic processes in radioactive effluent reprocessing G.A. Apalkov, I.G. Efremov, S.I. Smirnov, A.Y. Zhabin.....	203
Preparation and structure of double complex compound [Ln(HMPA) ₄ (NO ₃) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] A.A. Bobrovnikova	205
Obtaining of polylactic acid Ya.S. Borovikova, A.V. Yarkova, A.A. Shkarin, Y.E. Poharukova.....	207
Getting benzhydrlamine by reduction reaction of benzophenone oxime N.V. Danilenko, V.Y. Kuksenok	209
Dunites from the Kytlym massif as perspective raw materials for ceramic proppants production L.P. Govorova, A.Y. Tokareva.....	210
Ash and slag as man-caused raw materials Y.V. Khlupin, P.V. Menshov	212
Probiotic bacteria characterization (Based on active yoghurt cultures) L.I. Khudyakova	215
Study of physical and mechanical properties of Kuzbass coal ash for utilization Y.I. Kluykova, A.P. Poltoranina, K.Y. Cherkashina	217
Salicyic alcohol esters synthesis for aglycones of natural phenolglycosides M.A. Klyuchenko.....	220
Nepheline sludge is a feedstock for building materials A.E. Kovyazina	223
Lactide polymerization D.S. Krutas, V.N. Glotova	225

Research Kinetics of Sublimation of Ammonium Hexafluoridtetanate E.I. Kurchenko	227
Optimal code modeling for extraction of zeoforming commercial product V.V. Mashina, M.A. Samborskaya	229
Optimization gasoline production taking into account composition of flows M.V. Maylin	231
In vitro biological activity of some Populus tremula bark glycosides L.K. Mingazheva	233
Efficiency Analysis of Crude Oil Treatment Technology E.A. Novoseltseva	235
Modification of polyvinyl acetate dispersion with glyoxal Y.E. Poharukova	237
Molecular masses and characteristics of unsaturated polyester resins A.J. Sarsenbekova, E.A. Zhortarova	239
Characteristics of the chemical composition bog waters (The right bank of the river Tom) K.V. Ses	241
Investigation of Cold-flow Properties of Diesel Fuel G.Y. Silko, N.S. Belinskay	244
Interaction between aromatic diazonium salt and aliphatic diazo-compounds N.S. Soldatova	246
Optimal recipes of trade gasoline blending development by using computer model system "Compounding" E.V. Sviridova, M.V. Kirgina	248
Effect of structure on the properties of bitumen modifier material J.P. Ustimenko	250
Mathematical modelling method application for catalytic reforming installation control of Achinsk oil refinery Inna V. Yakupova	251
The Study of Intermediates of Electrochemical Liquid Phase Phenol Oxidation E.V. Zangieva	253

**Секция 8. Химическая технология
полимерных материалов..... 256**

Синтез нефтеполимерных смол на основе фракций жидких продуктов пиролиза Н.Е. Белозерцева, М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, А.В. Хачковский, З.А. Смирнова	256
Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза под действием $TiCl_4$ и $Ti(ORCl)Cl_3$ Д.В. Бестужева	258
Применение 2-NSA, 1,5-NDSA и Na-Naphtionate в качестве флуоресцентных индикаторов А.А. Билялов.....	260
Суспензионная полимеризация винилацетата в присутствии альдегидов Е.В. Вихарева, А.М. Васькина	262
Получение пигментированных масляно-смоляных композиций на основе нефтеполимерных смол Н.В. Власова.....	264
Полимеризация дициклопентадиена в растворе под действием различных каталитических систем Е.Л. Гвоздков, А.Н. Тарakanовская, О.Д. Тарновская, Я.С. Яковлева	266
Процессы окисления и структурирования тонких пленок полидициклопентадиена Е.Л. Гвоздков, А.Н. Тарakanовская, О.Д. Тарновская, Я.С. Яковлева	268
Химическая модификация атактического полипропилена Д.Н. Дегтярев, К.А. Самарова	270
Синтез пленкообразующих с использованием $Ti(O\text{-изо-}C_4H_9)Cl_3$ Е.И. Задорожная	272
Оптимизация состава полимерной матрицы для сорбции родамина Е.В. Зенкова	274
Перекристаллизация лактида Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, М.К. Заманова.....	276
Изучение процесса водопоглощения природными сорбентами Д.В. Искрижицкая, А.А. Орешина, А.С. Пименова.....	278

Полимерная композиция на основе полиамида-6 для производства электротехнических изделий М.А. Костюченко.....	280
Изучение процесса эпоксидирования ароматических нефтеполимерных смол А.Н. Кошеварова.....	282
Исследование процесса каталитической димеризации циклопентадиена в условиях реакции Дильса- Альдера с винилтриэтоксисиланом Н.О. Кухленкова, Д.Ю. Герман, В.В. Аникин.....	284
Антифрикционный материал на основе СВМПЭ при добавлении MoS_2 Нгуен Суан Тьук.....	286
Получение нефтеполимерных смол и изучение их свойств И.Н. Пихновский, Ю.Р. Слюсар.....	288
Модифицированные дисперсии на основе винилацетата в технологии получения лакокрасочных покрытий Ю.Е. Похарукова, А.А. Архипов.....	290
Синтез гликолида И.А. Прохода, В.Н. Глотова, Д.А. Смаглюк.....	292
Фракционирование полипропилена К.А. Самарова.....	294
Новые сополимеры на основе полипропиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами А.Ж. Сарсенбекова, Е.А. Жортарова, Г.Н. Сыздыкбаева, А.С. Давренбекова.....	296
Свойства эпоксидированной нефтеполимерной смолы на основе широкой фракции углеводов C_{5-9} К.С. Старцева.....	298
Исследование зависимости физико-механических свойств полидициклопентадиена от температуры полимеризации К.К. Та, Д.М. Русаков.....	300
Замедлители горения для резин на основе фосфорорганических соединений Г.Т. Хасенова, Е.К. Тайшибекова, А.К. Шибаетова, А.А. Жортарова, С.Ю. Паньшина, Р.М. Жакупов.....	302

Влияние мольных соотношений Si/Ti при полимеризации пропилена на конечные характеристики продукта П.А. Хахулин, Р.Р. Мубаракшин	304
Сравнение методов получения олигомеров молочной кислоты А.Л. Храмцова, В.Н. Глотова, А.А. Шкарин	306
Получение резиновой смеси повышенной теплостойкости для изоляции токопроводящих жил Т.А. Шелезенко	308
Влияние катализаторов на выход лактида А.А. Шкарин, А.В. Яркова	310
Процесс олигомеризации молочной кислоты А.В. Яркова, А.А. Шкарин, Я.С. Боровикова	312
Авторский указатель	314

Научное издание

«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ»

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

Том 2

г. Томск, 26–29 мая 2014 г.

Редактор *Ивашкина Е.Н.*
Компьютерная верстка *Жуков В.В.*
Дизайн обложки *Юрьев Е.М.*

Отпечатано в издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru

СИБУР

объявляет о проведении

V-го Международного конкурса идей

6 НОМИНАЦИЙ
в различных областях



6 МИЛЛИОНОВ
рублей призового фонда

решения в области
производства и применения
полиэтилена высокого
давления и полипропилена

решения в области
газопереработки
и газофракционирования

решения в области
производства
и применения пластиков

решения в области
производства мономеров

решения в области
производства и применения
синтетических каучуков

решения в области
экологических проблем,
связанных с производством
и утилизацией
нефтехимических продуктов

I место – 500 000

II место – 300 000

III место – 200 000

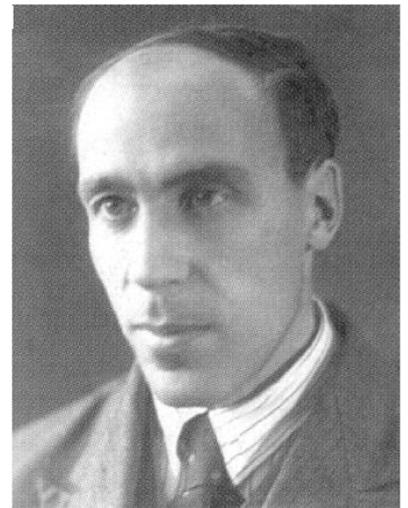
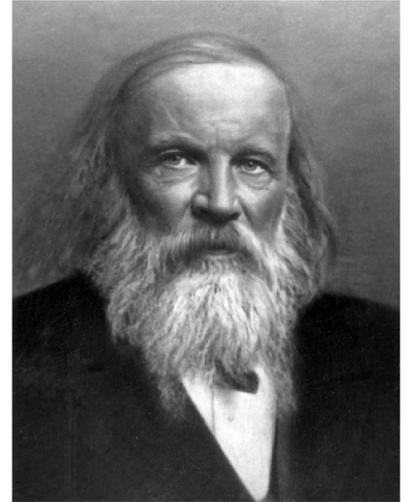
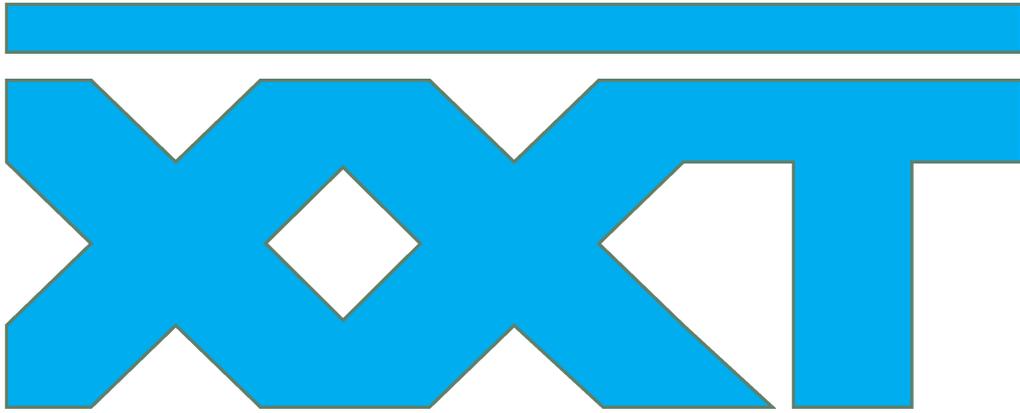
Прием заявок - до 31 октября 2014

Узнать подробнее о конкурсе
и скачать заявку на участие Вы можете
на сайте компании в разделе Конкурс идей

По всем вопросам конкурса можно обращаться к Елене Сергиенко (495) 777-55-00
sergienkoea@sibur.ru



www.sibur.ru/idei



При поддержке:

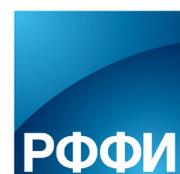
Министерство образования и науки РФ
Томский политехнический университет

СИБУР

V Международный конкурс идей



Институт природных ресурсов
Институт физики высоких технологий
Физико-технический институт



РОССИЙСКИЙ
ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ