







T + + + N







МАТЕРИАЛЫ

ХІV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке»

13–16 мая 2013 г. Томск Министерство образования и науки РФ Томский политехнический университет Институт природных ресурсов Институт физики высоких технологий Физико-технический институт

МАТЕРИАЛЫ

XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием

«Химия и химическая технология в XXI веке»

Tom 2

13–16 мая 2013 г. Томск Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Том 2. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 323 с.

В сборнике представлены материалы XIV Всероссийской научнопрактической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «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

> Статьи распределены по секциям и упорядочены в алфавитном порядке по фамилии первого автора. Авторский указатель и содержание расположены в конце каждого из двух томов

Оргкомитет конференции: 634050, г. Томск, просп. Ленина, 43а, ТПУ, корпус 2, ИПР, каф. XTT orgcom13@chemstud.tpu.ru

© Авторы

© Томский политехнический университет

Секция IV.

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки природных энергоносителей

Исследование углей месторождения Шарынгол (Северная Монголия)

Ф.С. Абакарова

Научный руководитель— к.х.н., доцент С.Г. Маслов Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, fara-abakarova@mail.ru

Монголия обладает уникальными угольными ресурсами. По разным оценкам здесь сосредоточено до 136 млн. тонн угля.

Методом нейтронно-активационного анализа, было исследовано 35 проб угля, отобранных из пласта Шарынгольского месторождения, расположенного в Северной Монголии. Период образования месторождения - Юрский, эпоха J2 (средняя). В углях и зольных остатках определялось содержание 28 элементов. Показано высокое содержание элементов-примесей в зоне окисления угольного пласта. Рекомендовано проводить послойную разработку месторождения. Для отобранных проб углей был проведен технический анализ, включающий определение влажности по ГОСТ 27314-91 и зольности по ГОСТ 11022-95. Интервал опробования составил 20,2 метра.

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

Используя анализ данных в MS Office Excel, провели описательную статистику. Получили: среднее значение; стандартное отклонение (значение, на которое изменится среднее, при переносе результатов на генеральную совокупность, по которому можно определить интервал разброса; медиану (значение признака, которое делит упорядоченное множество данных пополам так, что одна половина всех значений оказывается меньше медианы, а другая – больше); максимальные и минимальные значения, а также нашли стандартную ошибку и сумму. Содержание As составляет 2826,7 г/т, что в 9 раз превышает порог «токсичности» содержания малых элементов в товарных углях. Содержа-

ние Се в углях превышает в 79 раз промышленно значимую концентрацию (1 г/т), а в золе окисленного угля содержание Се составляет 575,3 г/т, что превышает промышленно значимую концентрацию (5 г/т) в 115 раз. Содержание Сг 264 г/т превышает в 2 раза, а Со в 1,3 раза — 133,4 г/т. Ѕг в окисленном угле- 2928 г/т (минимальное значение 2000 г/т), Та 1,3 г/т (0,3 г/т), Ѕв 13,0 г/т (6 г/т), Zn 284,8 г/т (200 г/т) Кроме того, неокисленные угли содержат небольшое количество U 26,89г/т, который является токсичным элементом.

По данным технического анализа, зольность исследуемых углей колеблется от 5,5 до 85,5 %, большая часть из них являются высокозольными и требует обогащения. В странах с высокоразвитым энергопроизводством используют угли постоянного состава и качества с $A^d = 5-15$ %. В соответствии с мировыми стандартами зольность углей для большой энергетики не должна превышать 12-15 %, для коммунально-бытового сектора 6-8 %. 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).

Представленные выше данные могут свидетельствовать о том, что аналитическая влажность углей Шарынгольского месторождения имеет невысокие показатели, которые колеблются в пределах от 0,9 до 9,1%. Исходя из полученных данных и требований к различным направлениям использования, такие угли подходят для топок со слоевым сжиганием, для топок кипящего слоя, полукоксования, производства ферросплавов и для коксования.

Таким образом, потенциал углей Шарынгольского месторождения, 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 Ge, Ce, Cr, Co, Sr, Ta, Sb и Zn.

Технология получения дорожного битума из каменноугольных смол — отходов коксохимических производств Центрального Казахстана

<u>А.А. Айнабаев</u>, А.К. Айтымов, Р.З. Касенов, С.А. Блялев, Д.А. Кайкенов

Научный руководитель — д.х.н. Е.С. Мустафин Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова ул. Университетская, 28,edigemus@mail.ru

Каменноугольная смола представляет собой смесь преимущественно би- и полициклических ароматических углеводородов, а также полициклических систем с гетероатомами в кольцах. Такие вещества составляют около 95 % компонентов каменноугольной смолы. Рассмотрение ее как физико-химической системы открывает новые возможности для изучения свойств и совершенствования технологии ее переработки [1].

В связи с существующей проблемой утилизации и переработки отходов коксохимического производства в высококачественные дорожно-строительные материалы на территории Казахстана целью данного исследования является изучение состава каменноугольной смолы Шубаркольского разреза ТОО «Сары Арка спецкокс» и разработка технологии получения из нее дорожного битума. Для установления состава каменноугольной смолы использовался газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C [2].

Исследования фракционного состава каменноугольной смолы и количественного содержания проводились методом прямой перегонки.

В табл. 1 указаны выходы и характеристики фракций исходного сырья.

Таблица 1. Выход и характеристика фракций каменноугольной смолы

Наименование фракций	Пределы отбора, °С	Выход, %	Состав
Водная	98-200	5-6%	Вода, бензол и его гомологи
Фенольная	205-220	5-7%	Производные фенола, пиридиновые основания
Нафталиновая	220-230	5-6%	Производные нафталина, тио- нафтены
Тяжелая	250-300	30-33%	Метилнафталины, аценафтены
Антраценовая	300-325	14-16%	Антрацен, фенантрацен, кар- базол и др.
Пек	>325	36-38%	Тяжелые углеводороды

После определения состава каменноугольной смолы следующим этапом исследований явилась разработка технологии получения до-

рожного битума. Так для проведения укрупненных лабораторных испытаний был собран реактор рабочей емкостью 6 литров.

Таким образом, по проведению лабораторных испытании было получено комплексное органическое вяжущее для получения асфальтобетона. Полученный продукт прошел испытание в АО «КазДорНИИ». Физико-механические свойства дорожного битума приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства дорожного битума

Наименование показателя	Нормы для битума	Метод испытания
Глубина проникания иглы, х 0,1 мм, при 25 °C, не менее при 0 °C, не менее	35-60 9	CT PK 1226-2003
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	47	CT PK 1227-2003
Растяжимость, см, не менее при 25 °C	100	CT PK 1374-2005
Температура вспышки, °С, не ниже	160	СТ РК 1804-2008

Список литературы

- 1. Павлович О.Н. // Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. –Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 41 с.
- 2. Мустафин Е.С., Пудов А.М., Касенов Р.З., Халенов О.С, Давренбеков С.Ж. // Определение содержания различных фракций каменноугольной смолы из углей Шубаркольского угольного разреза методом хромато-масс спектроскопии. 2009. Польша. Междунар. интернет- конф. «Динамика научных исследований».

Полифункциональный массивный сульфидный катализатор гидрогенолиза. Подходы к регулированию свойств

А.С. Акимов

Научный руководитель— научный сотрудник, к.х.н. Т.А. Федущак Институт химии нефти СО РАН

634021, Россия, Томск, проспект Академический, 4, zerobox70@mail.ru

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекают твердофазные способы синтеза массивных каталитических систем гидроочистки, которые, по сравнению с технологиями получения нанесенных катализаторов, выгодно отличаются экологическим аспектом. Известные способы получения катализаторов гидроочистки без носителей предполагают наличие стадии сульфидирования оксидных прекурсоров активного компонента.

Целью данной работы являлся прямой синтез массивного сульфидного катализатора методом механохимической активации и исследование его активности в процессе гидроочистки дизельной фракции.

Катализаторы готовили механическим смешиванием компонентов в вертикальной вибрационной мельнице в инертной среде из крупнодисперсного дисульфида молибдена, порошка кобальта (микронного размера). В качестве структурирующих модификаторов, которые препятствуют спеканию частиц активной фазы, использовали нановолокнистый псевдобемит, полученный из электровзрывного нитрида алюминия, детонационный наноразмерный алмаз (НА), карбид молибдена. Активность катализаторов оценивали по содержанию остаточной серы в гидродесульфуризатах прямогонной дизельной фракции (исходное содержание серы в ней составляет 2,18 %) в процессе её гидрогенолиза на лабораторной установке высокого давления, а также в герметичном реакторе на модельной реакции гидродесульфирования дибензотиофена. Рабочие параметры лабораторной установки с проточным реактором и неподвижным слоем катализатора: рабочий диапозон температур – 340–390 °C; давление H₂ – 3,5 МПа; отношение H_2 : сырьё = 400 : 1; скорость подачи $H_2 - 1.5$ мл/с; объёмная скорость подачи сырья 3 ч⁻¹; масса катализатора 4.0 г. Исследования выполняли с привлечением методов электронной микроскопи (JEM-100-CXII), дифференциальной сканирующей калориметрии (система синхронного термического анализа NETZSCH Jupiter STA 449C с масс-спектрометром Aeolos II). Изменение содержания ароматических углеводородов контролировали методом ЯМР ¹Н по изменению доли ароматических протонов в гидродесульфуризатах относительно исходной дизельной фракции. Элементное содержание серы определяли рентгенофлуоресцентным и ламповым методами (анализатор серы OXFORD Instruments Lab - X 3500 SCL; ANTEK 9000 NST).

В соответствии с результатами магнитных измерений, было обнаружено, что в ходе механообработки исходной твердой смеси $MoS_2 + Co + HA$ происходит не только нанофрагментация крупнодисперсных компонентов, но, частично, и реакция пересульфидирования порошка-промотора, о чем свидетельствует обнаруженный дефицит намагниченности в конечных каталитических смесях. Также было найдено, что наноалмазы обладают собственной гидродесульфирующей способностью, что позволяет снизить содержание серы в гидродесульфуризате по сравнению с исходной дизельной фракцией с 2,08% до 1,38% масс.

В последние годы рядом авторов [1] было установлено, что карбиды Мо в реакциях гидрирования и изомеризации обладают необы-

чайно высокой каталитической активностью, которая приближается к платине, а прочность их структурных единиц превосходит наноалмазы. Предварительные результаты показали, что введение карбида молибдена в состав сульфидного катализатора $MoS_2 + Co + MoC$ повышает его гидрирующую способность, на фоне проявления других функциональных свойств. В частности, в катализатах увеличивается доля концевых метильных групп, а также метиленовых и метиновых протонов, по сравнению с собственно сульфидным катализатором, что соответствует повышению его крекирующей и изомеризующей функций. Кроме того, в ИК- спектрах гидродесульфуризатов исчезают частотные полосы в области 1710 cm^{-1} , что позволяет предполагать деоксигенирующие свойства MoC.

Таким образом, продолжение экспериментального поиска по конструированию высокоэффективных катализаторов с заданными полифункциональными свойствами посредством твердофазного сочетания различных компонентов актуально и востребовано.

Список литературы

Sandra Chouzier. HDS and HDN activity of (Ni, Co) Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes // Applied Catalysis A: General. – 2011. –V. 400. – P. 82–90.

Технология переработки тяжелого остатка процесса каталитического риформинга

Т.Р. Аминев, А.Г. Осипенко, А.В. Ахметов

Научный руководитель — д.т.н., профессор А.Ф. Ахметов Уфимский государственный нефтяной технический университет 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,petroleum@ro.ru

Каталитический риформинг традиционно занимает важное место в современных схемах переработки нефти как одно из основных многотоннажных производств высокооктановых компонентов автомобильных топлив, индивидуальных ароматических углеводородов и технического водорода.

Процесс каталитического риформинга в варианте «платформинг» используется в мировой нефтепереработке уже 50 лет [1]. Его мощности в структуре мирового нефтеперерабатывающего комплекса составляют 12,5 % от первичной перегонки нефти [2], т.е. вся нативная бензиновая фракция 85-180 °С подвергается риформингу. В России доля каталитического риформирования составляет примерно 10 % [1].

Производство индивидуальных ароматических углеводородов включает в себя каталитический риформинг узких бензиновых фракций и последующую разгонку полученного катализата с выделением необходимых углеводородов [3]. Побочным продуктом такого процесса является тяжелый остаток риформинга (ТОР), который представляет собой концентрат высококипящих ароматических углеводородов различных структур. Одним из уникальных свойств ТОР является высокое содержание нафталиновых углеводородов и отсутствие содержания серы. Нафталиновые углеводороды, содержащиеся в ТОР, являются отличным сырьем для синтеза декалина и его гомологов, с последующим получением высокоплотного компонента для реактивных топлив [4].

На настоящий момент на заводах России ТОР в большинстве случаев используется как разбавитель котельного топлива, компонент товарных бензинов и дизельных топлив.

Целью работы является создание технологии утилизации и переработки ТОР с получением высокоплотных компонентов для реактивных топлив.

В качестве исходного сырья использовался ТОР с производства ароматических углеводородов завода «Уфанефтехим», г. Уфа. Для сырья был определен ряд физико-химических показателей:

- плотность при 20 °C − 914 кг/м³;
- содержание ароматических углеводородов 95 % масс.;
- содержание нафталиновых углеводородов 28 % масс.;
- пределы выкипания 180-300 °C;
- -- содержание серы -0 мг/кг.

С целью получения высокоплотного компонента для реактивных топлив ТОР был подвергнут гидрированию на проточной лабораторной установке.

Отсутствие содержания серы в ТОР позволило применить высокоактивный катализатор гидрирования на основе платины провести процесс при пониженных давлениях.

При давлении 4 МПа, температуре 275 °C был получен гидрогенизат со следующими свойствами:

- плотность при 20 °C − 830 кг/м³;
- содержание ароматических углеводородов 5 % масс.;
- содержание нафталиновых углеводородов 0 % масс.;
- пределы выкипания 160-280 °C;
- содержание серы 0 мг/кг.

Снижение плотности и облегчение фракционного состава гидрогенизата объясняется протеканием целевых реакций гидрирования – под

воздействием водорода непредельные связи ароматических углеводородов насыщаются и теряют свою полярность.

Таким образом, в результате работы был получен продукт гидрирования ТОР, который обладает высокими эксплуатационными и экологическими свойствами. Данный продукт может быть вовлечен в реактивные топлива марок ТС-1, РТ, Джет А-1 и Т-8В.

Список литературы

- Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. Совершенствование катализаторов риформинга и технологии процесса // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. № 6, 2003.- С. 3-12.
- 2. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке М.: Химия, 1979 220 с.
- Апостолов С.А., Бабаш С.Е. и др. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. І. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
- Дубовкин Н.Ф., Маланичева В.Г., Массур Ю.П., Федоров Е.П. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив: Справочник. М.: Химия. 1985 – 240 с.

Модернизация технологии переработки побочного продукта пиролиза угля — сырого коксохимического бензола

С.Э. Вагнер, С.Н. Дьяков, В.К. Фрицлер

Научный руководитель — д.х.н., профессор, Б.Г. Трясунов OAO «Кокс»

650021 г. Кемерово, ул. 1-я Стахановская, 6,Sergio-Pacinni@yandex.ru

Сырой бензол — это ценнейшее сырье для получения ароматических углеводородов и тиофена. Основу производства бензола составляет нефтехимические заводы. Однако наибольшим сырьевым потенциалом обладает углехимическая отрасль. Возможно, что исторически зародившееся на базе угольного сырья производство ароматических углеводородов в будущем снова будет ориентировано на переработку угля [1].

Основная цель работы создание технологии глубокой переработки сырого бензола с производством наукоемкой малотоннажной продукции: тиофена, бензола «для синтеза», толуола, смеси ксилолов.

Применяемые в настоящее время технологии сернокислотной очистки и каталитической гидроочистки приводят к разрушению ценных компонентов, в том числе тиофена. Другие ранее разработанные методы очистки сырого бензола не вышли за рамки лабораторных ис-

следований или нашли ограниченное применение в промышленности. В коксохимической промышленности в настоящее время можно получить 200 тонн тиофена в год (при 0,5 % в сыром бензоле) при переработке 4 млн. т угля.

Наиболее перспективным методом очистки бензола является метод жидкостной экстракции [2]. В процессе противоточной жидкостной экстракции двумя несмешивающимися растворителями (экстрагентом - полярным растворителем и промывным растворителем – неполярным углеводородом) важным показателем является селективность β . При выборе разделяющих растворителей для процессов экстракции наряду с селективностью важным показателем является емкость, или растворяющая способность растворителей $1/\gamma^0$. Данные показатели определены для растворителей (экстрагентов), представленных в таблице 1, при разделении смеси углеводородов «гексан-бензол» при температуре 60 °C и смеси «бензол-тиофен» при 30 °C.

Было проведено сравнительное исследование эффективности различных растворителей [3]. Для очистки сырого коксохимического бензола в качестве экстрагента применяли смесь растворителей, один из которых обладает высокой селективностью (диэтиленгликоль), а другой – большой емкостью (диметилсульфоксид).

Таблица 1. Избирательность и растворяющая способность растворителей

Растворители	$\frac{1}{\gamma^o_{_{\mathit{бензол}}}}$	β гексан/бензол	$\frac{1}{\gamma_{muo\phi e \mu}^{o}}$	β _{бензол/тиофен}
Этиленгликоль	0,04	13,7	0,04	1,53
Диэтиленгликоль	0,16	10,2	0,19	1,50
Триэтиленгликоль	0,23	9,5	0,32	1,49
Сульфолан	0,42	20,0	0,71	1,63
Диметилсульфоксид	0,31	12,2	-	-
N-метилпирролидон	0,78	9,1	1,22	1,61
Диметилформамид	0,68	8,8	0,88	1,50

Данная очистка позволяет снизить содержание алканов и циклоалканов на 90 % (до уровня, установленного ГОСТ 8448-78), при этом остается незначительное количество непредельных углеводородов и тиофена, и позволяет сконцентрировать в рафинате предельные и непредельные углеводороды и тиофен, не разрушая их. Это особенно важно, так как доказывает, что жидкостная экстракция позволяет очищать бензол от соединений различных классов, без разрушения ценных компонентов и без образования вредных отходов, так как метод в большей степени относится к физическим процессам. Для извлечения остаточного количества тиофена и непредельных из бензола предложена очистка на сильнокислом сульфокатионите и сорбционная очистка на цеолитах CaA и CaX (NiCaX), селективной к предельным углеводородам и тиофену соответственно,

Создается предпосылка создания нетрадиционной технологической схемы очистки сырого коксохимического бензола Б-1 экстрагированием из нее ароматических соединений растворителями с последующей доочисткой на сульфокатионите или цеолите, с получением бензола «для синтеза», толуола, смеси ксилолов и фракции тиофена с предельными и нафтеновыми углеводородами.

Список литературы

- Басалов С.Г. // Ароматика. 2009.
- 2. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
- 3. Вагнер С.Э., Трясунов Б.Г. // Вестник КузГТУ. 2010. № 4. С. 124-127.

Разработка модели сплиттера установки гидроочистки бензина

В.Г. Васковский

Научные руководители — ст.преп. Реутова О.А., Бородин Е.В. ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского» 644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-A, reutova@univer.omsk.su

Назначение установки гидроочистки бензина каталитического крекинга — снижение содержания серусодержащих соединений в бензиновой фракции за счет перераспределения серы в газовые и тяжелые продукты. При этом происходит снижение октанового числа (ОЧ) бензина от одного до трёх пунктов по исследовательскому методу.

Установка состоит из реактора и сплиттера - колонны разделения продуктовых потоков. Для анализа различных режимов работы сплиттера в пакете прикладных программ HYSYS построена компьютерная модель сплиттера.

Компьютерный эксперимент показал, что уменьшение содержания олефинов в тяжелом бензине каталитического крекинга (ТБКК) повлечёт за собой увеличение содержания серы в легком бензине (ЛБКК), при этом можно только уменьшить падение ОЧ, однако, его увеличение выше исходного значения для сырьевого потока, не представляется возможным. Следовательно, перенастройку режима работы сплиттера можно считать нецелесообразной.

Наиболее интересным вариантом является повышение ОЧ продуктового потока, используя потенциал ЛБКК, обусловленный наличием амиленов в его составе до 26 %.

Существует два возможных варианта повышения ОЧ в данном случае — это проведение этерификации с метанолом и гидратации с водой. В первом случае продуктом реакции будет являться эфир, или ВЭК (высокооктановый эфирный компонент) главным образом состоящий из ТАМЭ, а во втором — спирт, главным образом третамиловый. Применение третамилового спирта в качестве октаноповышающей добавки осложнено тем, что он образует азеотропную смесь с водой (содержание воды — 27,5% масс., $T_{\text{кип.}} = 87,35$ °C).

Технология получения ТАМЭ идентична с технологией получения МТБЭ, отличие заключается в использованных реагентах.

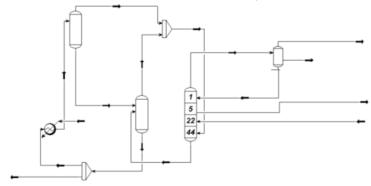


Рис. 1. Компьютерная модель сплиттера

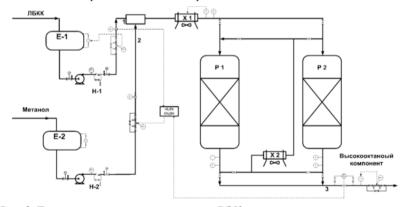


Рис. 2. Технологическая схема получения ВЭК

Список литературы

- 1. Гошкин В.П., Поздяев В.В., Дрогов С.В., Кузичкин Н.В. Моделирование смешения нефтепродуктов нефтепродуктов // Химическая промышленность. 2001. № 7. С. 49–52.
- Способ получения высокооктанового компонента бензина, содержащего метилтреталкиловые эфиры. Патент № С07С41/06. Заявка: 2008104581/04, 06.02.2008.
- Поздяев В.В., Сомов В.Е., Лисицын Н.В., Кузичкин Н.В. Оптимальное компаундирование бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.

Определение оптимальной подачи пара на установках фракционирования нефти

Н.С. Вдовушкина, А.В. Вольф

Научный руководитель— к.т.н. М.А. Самборская Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, Vdo scha@mail.ru

Одна из основных задач химической технологии в нефтепереработке сегодня — оптимизация работы ректификационных колонн, основным путем решения которой является исследование процессов на математических моделях. Оптимизация необходима для достижения следующих целей [1, 2]:

- повышение выходов дистиллятных фракций в полном соответствии с требованиями по номенклатуре и качеству;
- снижение энергопотребления на установке;
- обеспечение эффективной и устойчивой работы установки при изменении качества поступающего на завод сырья, при пониженной производительности, при изменении номенклатуры получаемых на установке продуктов.

Энергоэффективные схемы ректификации содержат частично или полностью интегрированные потоки, что усиливает взаимное влияние параметров, ухудшает управляемость и усложняет поиск оптимальных режимов работы установки [3].

Цель данной работы заключалась в определении оптимального расхода острого греющего пара в атмосферную колонну установки фракционирования нефти с частично интегрированными потоками.

В среде PRO/2 была разработана математическая модель установки с колонной отбензинивания и частично интегрированными потоками.

Были проведены исследования влияния расхода пара в куб колонны на выход и состав продуктов, нагрузку конденсаторов. Расход пара

изменяли в пределах от 2 до 5 % от массы мазута, отбираемого с установки.

Одновременно анализировалась нагрузка колонн по пару, профили давлений и температур.

Результаты расчетов позволили предложить оптимальный расход пара, обеспечивающий максимальный выход светлых дистиллятов заданного качества при минимуме энергопотребления.

Список литературы

- 1. Ямпольская М.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2003. № 6. С. 27-34.
- 2. Островский Г.М. // Доклады академии наук. 2010. Т. 431. № 6. С. 768-771.
- 3. Тимошенко А.В., Анохина Е.А. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 28-39.

Моделирование процесса разделения водонефтяной эмульсии в трехфазном сепараторе

С.Н. Гизатуллина

Научный руководитель: к.х.н, доцент Н.В. Ушева Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, sofia_gisatullina@mail.ru

Развитие промысловых технологий идет по пути модернизации процессов в соответствии с возрастающей значимостью углеводородного сырья в экономике страны и повышением требований к товарной нефти. Однако, многообразие характеристик продукции нефтяных и газоконденсатных промыслов ограничивает использование типовых технологических схем и аппаратов, что вызывает необходимость дифференцированного подхода для каждого конкретного случая [1].Для решения данных задач в настоящее время наиболее эффективным является применение математического моделирования. На кафедре химической технологии топлива ТПУ была разработана моделирующая система ДЛЯ расчета процессов промысловой подготовки нефти [2]. Данная моделирующая система позволяет рассчитывать процессы сепарации, каплеобразования и отстаивания. При разработке математического описания процесса каплеобразования процесс разрушения водонефтяных эмульсий рассматривался состоящим из двух этапов: массообмена и коалесценции. Математическое описание процесса отстаивания основывается на известных законах осаждения капель воды под действием сил тяжести.

Целью данной работы является исследование процесса отстаивания в трехфазном сепараторе (ТФС) установки промысловой подготовки нефти (УПН). При варьировании технологических параметров, таких

как температура, расход и обводненность водонефтяной эмульсии, были проведены расчеты содержания воды и солей в нефти на выходе из ТФС, полученные с применением моделирующей системы. Исследования проводились для нефти со следующими физико-химическими свойствами: плотность - $864,1 \text{ кг/m}^3$; вязкость - 5,1 мПа*c; молекулярная масса - 292 г/моль; содержание компонентов C_6^+ 68,6 %моль. Пример результатов расчетов представлен в таблице 1.

Исследование влияния температуры на диаметр капли воды в нефти показало, что при варьировании температуры в интервале от 5 до 25 °C наблюдается уменьшение размера капель воды в нефти до $5.48*10^{-2}$ м. При этом содержания воды в нефти уменьшается до 1.9 %.

Таблица 1. Результаты расчетов ($T=15\,^{\circ}\mathrm{C}$; $P=490000\,\Pi a$; содержание воды в нефти = $20\,\%$, масс.,расход = $182,6\,\mathrm{T/чac}$)

Параметры	Значения параметров
Время осаждения, мин	47.72
Диаметр массообменной секции, м	0.31
Плотность эмульсии на выходе, кг/м ³	840.9
Вязкость эмульсии на выходе, мПа*с	6.33
Максимальный размер капель, м	5.50951E ⁻⁰²
Обводненность на выходе, %масс.	2.48

При исследовании влияния расхода на остаточную обводненность в нефти было показано, что при увеличении расхода водонефтяной эмульсии до 220 кг/год наблюдается увеличение содержания воды в нефти до 2,95 % масс.

Исследование влияния обводненности на входе на обводненность нефти на выходе их ТФС показало, что при варьировании обводненности в интервале от 5% до 20% масс. наблюдается повышение содержания воды в нефти до 2.47% масс.

Таким образом, на основании проведенных исследований с применением моделирующей системы были выбраны оптимальные технологические режимы работы ТФС, которые позволяют получить нефть с минимальным содержанием воды.

Список литературы

- 1. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Бешагина Е.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Гавриков А.А. Технологические основы и моделирование процессов промысловой подготовки нефти и газа: учеб. пособие. ТПУ. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 126 с.
- 2. Ушева Н.В, Кравцов А.В, Мойзес О.Е, Кузьменко Е.А. // Известия томского политехнического Университета. 2005. Т. 308. № 4. С. 127-130.

Пространственно затрудненные фенолы нового поколения в качестве эффективных ингибиторов полимеризации для процессов переработки жидких продуктов пиролиза

А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, В.А. Соколенко, Н.М. Свирская, Дам Тхи Тхань Хай, Д.С. Руденко, И.В. Петерсон, А.И. Рубайло, В.К. Станкевич, О.И.Баранов

Иркутский институт химии СО РАН (ИрИХ); Petrovietnam University, Hanoi, Vietnam; Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ), Красноярск; Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет (НИ ИрГТУ),

ОАО Ангарский завод полимеров

Основным источником производства многих ценных мономеров, таких как этилена, является процесс пиролиза углеводородного сырья. Технологическими проблемами пиролиза является возникновение свободных радикалов, провоцирующих полимерообразование при переработке продуктов пиролиза. Полимеризация на поверхности рабочих частей тепло- и массообменного оборудования уменьшает эксплуатационный период работы оборудования.

необходимым Поэтому условием обеспечения высокой эффективности работы ректификационного теплообменного оборудования установок пиролиза является создание высокоэффективных более экономичных ингибиторов полимеризации [1].

Широкоизвестными ингибиторами термополимеризации являются затрудненные фенолы $(\Pi 3\Phi)$ пространственно третбутилпирокатехин (ТБПК), ингибирующая активность которых (на пироконденсате колонны К-27) составляет от 40 до 68 %. Однако такой высокоэффективный ингибитор как ТБПК в России не производится и закупается за рубежом.

Недавно нами предложено новое поколение фенольных ингибиторов полимеризации с объемными бициклическими заместителями ряда терпенофенолов [2,3]. Отдельные представители терпенофенолов показали высокую перспективу для использования как в области медицины, пищевой промышленности, так и в нефтехимической промышленности [4,5]. Структурный аналог ионола - диизоборнилкрезол (ДИБК) [2] и аналог третбутилпирокатехина (ТБПК) изоборнилпирокатехин (ИБПК) [3] проявили высокие ингибирующие свойства при испытаниях на пироконденсатах пиролизного производства, существенно превосходящие свойства ионола и ТБПК. Кроме того, ДИБК при минимальных расходах проявляет высокие ингибирующие свойства (>40%) в сравнении с ионолом, который не работает как ингибитор нежелательной полимеризации в области низких концентраций.

Однако синтез этого ряда ПЗФ осуществляется в присутствии алюминийорганических катализаторов и требует высокой степени очистки и выделения целевого продукта синтеза ввиду невысокого его выхода.

В развитие указанного направления в качестве фенольных ингибиторов были испытаны другие представители ПЗФ с объемными **трициклическими** заместителями - адамантил- и диадамантилфенолы, синтез которых в последнее десятилетие осуществляется в Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) вед.н.с. В.А.Соколенко и н.с. Н.М.Свирской [6,7]. Эти соединения можно получить из фракции ЦПД/ДЦПД пиролиза, т.е. из собственного сырья. Адамантилфенолы синтезируются в одну стадию в мягких условиях и с высоким выходом (~90%), что позволяет существенно упростить процесс синтеза целевого продукта [8,9].

Таким образом, экспериментально показано, что различные представители ПЗФ нового поколения - фенольных соединений с большеобъемными заместителями - показывают более высокую ингибирующую активность, чем широко известные ионол и ТБПК.

В настоящее время ведутся работы как по расширению ассортимента адамантилированных фенолов, так и по поиску других доступных заместителей для синтеза ПЗФ. Недавно [10] экспериментально определены оптимальные условия синтеза метилбензилированных фенолов, успешно испытанных в качестве ингибиторов полимеризации при дистилляции стирола.

Литература

- 1. Курбатов В.А., Лиакумович А.Г., Кирпичников П.А. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 1. С.118-120.
- 2. Пат. РФ № 2375342, 2009.
- 3. Пат. РФ № 2387631, 2010.
- Гоготов А.Ф., Батура И.И., Чукичева И.Ю. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2011, №1, С.27-31.
- Новаков И.А., Соловьева Ю.Д., Новопольцева О.М., Кучин А.В., Чукичева И.Ю. //Химическая промышленность сегодня, 2012, №12, С.25-33
- 6. Пат. РФ № 2460714, 2012.
- 7. Пат. РФ № 2460716, 2012.
- 8. Соколенко В.А., Свирская Н.М., Когай Т.И. и др. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 3. С. 524–525.
- 9. Пат. № 2458904 РФ, 2012.
- 10. Шалыминова Д.П.Синтез метилбензилированных фенолов в присутствии сульфокатионитов и их антиоксидантная эффективность. Автореф. дисс. канд.техн.наук, Казань, 2011, 24 с.

Оптимальное управление интегрированными установками фракционирования нефти на основе математического моделирования

И.А. Грязнова, А.В. Вольф

Научный руководитель – к.т.н., доц. М.А. Самборская Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, ingeborga 5@sibmail.com

Энерго- и ресурсосбережение можно рассматривать в узком смысле как оптимизацию материальных и энергетических потоков существующих технологических процессов [1].

Ректификация - широко используемый процесс разделения смесей органических продуктов на отдельные фракции, однако этот процесс обладает высокой энергоемкостью. Снижение энергоемкости подсистемы разделения требует применения комплексного подхода и совершенствования, как рабочих параметров действующих установок, так и структуры технологической схемы. Значительно снизить энергопотребление можно путем организации процесса с частично или полностью связанными тепловыми и материальными потоками [2].

Разработка сложных технологических схем и управление ими требует применения метода математического моделирования, который эффективен в процессе эксплуатации установок фракционирования нефти и нефтепродуктов, когда меняются параметры процесса: состав сырья, режимы работы, требования к качеству и выходам продуктов (переходы летний/зимний технологический режим); при модернизации может частично измениться оборудование и обвязка.

Цель работы состояла в анализе связи между управляющими технологическими параметрами и качеством получаемой продукции, на основе которого можно оптимизировать режимы работы действующей установки фракционирования нефти.

Цель оптимизации заключалась в достижении максимального выхода светлых дистиллятов при минимуме энергопотребления. Ограничениями служили требования к качеству получаемых продуктов.

Была разработана математическая модель действующей установки фракционирования нефти с двумя ректификационными колоннами и частично интегрированными потоками. На разработанной математической модели исследовано влияние ряда технологических параметров процесса на качество получаемой продукции, а также влияние температуры и места ввода промежуточного циркуляционного орошения (ПЦО) основной колонны на температурный профиль колонны и фракционный состав дизельного топлива (таблица 1).

Фракционный		Температу	ра ПЦО, °С	
состав ДТ	170	160	148	142,2
Тн.к., °С	157,8	156,7	155,2	156,6
T 10%, °C	202,4	201,4	200,0	202,4
T 50%, °C	237,6	236,8	235,5	235,7
T 90%, °C	299,6	298,6	297,2	294,3
Tp., °C	319,5	318,4	316,8	313,6

Таблица 1. Влияние температуры ПЦО на фракционный состав дизельного топлива (ДТ)

По результатам исследования установлены основные пути улучшения качества дизельного топлива:

- снижение температуры верха основной колонны (при одновременном увеличении давления),
- увеличение расходов орошения колонн,
- снижение температуры тарелки отбора ДТ,
- изменение места отбора/ подачи и снижение температуры ПЦО.

Полученные результаты использованы для целей оптимального управления и разработки энергосберегающих режимов работы установки.

Список литературы

- 1. Дмитриев Е.А., Кузнецова И.К. Введение в интеграцию основных процессов химической технологии, учебное пособие. Москва, 2005.
- Голованов М.Л. Разработка энергосберегающей технологии ректификации продуктов каталитического крекинга. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. тех. наук. Москва, 2007.

Разработка рекомендаций по поддержанию стабильной работы реактора алкилирования и колонны регенерации катализатора с использованием компьютерной моделирующей системы

И.О. Долганова, Е.Н. Ивашкина

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

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, dolganovaio@sibmail.com

Блок алкилирования бензола высшими олефинами является конечной стадией производства линейного алкилбензола — сырья для производства синтетических моющих средств [1, 2]. В целом химико-технологическая система состоит из ряда реакторов (дегидрирования, гидрирования, алкилирования), а также сопряженных с ними вспомога-

тельных аппаратов, значимость которых также не следует преуменьшать.

Одним из таких аппаратов является колонна регенерации НF-катализатора процесса алкилирования, которая предназначена для удаления высококипящих ненасыщенных продуктов — тяжелой ароматики (ТАР), накапливающихся в НF в силу высокой растворимости их в кислоте. Однако, работа колонны не стабильна: наблюдаются периодические сбои в режимах ее работы, которые выражаются в резком неконтролируемом повышении температуры в кубе и прекращении испарения HF. Это приводит к ухудшению качества целевого продукта за счет увеличения содержания в нем непредельных составляющих, а также к дезактивации катализатора.

Целью данного исследования является выработка рекомендаций по обеспечению стабильной работы системы «реактор-регенератор» с использованием компьютерной моделирующей системы.

Показано, что для поддержания активности HF-катализатора на постоянном уровне количество TAP в кислоте, отводимой на регенерацию, должно быть равно количеству TAP, образующемуся в результате протекания химических реакций и растворившегося в кислоте, то есть не входящего в состав продукта.

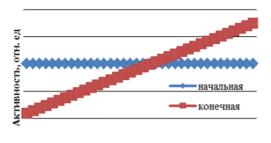
Соответственно, можно рекомендовать количество HF, отводимого на регенерацию, в зависимости от текущей активности катализатора (рис. 1).

Таким образом, для поддержания постоянного значения активности HF, равной 0.88 отн. ед., требуется отводить HF в колонну-регенератор со скоростью $5.5~{\rm m}^3/{\rm vac}$.

Исследуем зависимость оптимальной активности катализатора от состава сырья.

Основным параметром, определяющего динамику образования и накопления TAP в реакторе, и, соответственно, изменения активности катализатора, является мольное соотношение олефины/диолефины.

На рис. 2 представлена зависимость изменения оптимальной активности катализатора от мольного соотношения олефины/диолефины в сырье.



Расход НБ в колонну-регенератор, куб.м./час

Рис. 1. Зависимость активности катализатора от расхода HF на регенерацию

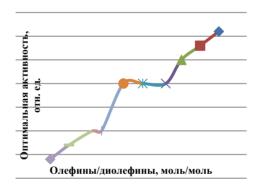


Рис. 2. Зависимость изменения оптимальной активности катализатора от мольного соотношения олефины/диолефины в сырье

Из рис. 2 следует, что оптимальная активность тем ниже, чем выше содержание диолефинов в сырье. Действительно, увеличение содержания диолефинов во входном потоке приводит к росту выхода ТАР. При постоянном расходе НF в колонну-регенератор происходит накопление этих веществ в реакторе. Поэтому для подавления реакции образования ТАР следует поддерживать более низкую активность катализатора.

Таким образом, с использованием разработанной компьютерной моделирующей системы можно рекомендовать технологические режимы для поддержания оптимально активности катализатора и обеспечения бесперебойной работы системы в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Список литературы

- 1. Л.Ф. Олбрайт, А.Р. Голдсби. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса.— М.: Химия. 1982. 336 с.
- 2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М: ЦНИИТЭнефтехим. 2001. 625 с.

Работа поддержана грантом Президента РФ.

Разработка моделирующей системы для расчета процесса гидратонакопления в газопроводе

К.В. Дубровская

Научный руководитель — к.х.н., доцент, Е.В. Бешагина Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, vin-charos@inbox.ru

Одной из значимых проблем, связанных с транспортировкой влажного углеводородного газа, является образование газовых гидратов, при условиях высоких давлениях и низких температурах [1]. Они создают существенные проблемы при эксплуатации и безопасности в трубопроводах: нарушение стабильности внутрипромыслового сбора продукции скважин; затраты на ингибиторы гидратообразования; необходимость выбора рациональных конструктивных и технологических решений с целью предотвращения гидратообразования [2-4].

Для решения проблемы необходима разработка такой технологии, при которой бы гидраты не образовывались в скважинах и оборудовании. Поэтому, в настоящее время, актуальным является создание компьютерных моделирующих систем, способных рассчитывать потери при движении определенного количества газа по трубопроводу, распределение давления по его длине, а также оценки распределения температуры, определения места возможного образования гидратов и необходимое количество ингибитора.

Математическая модель образования слоя гидрата основана на методике, описанной в работе Буца В.В. [5] и принята, как квазиустановившейся режим для газового потока.

В качестве математической модели движения газового потока в трубопроводе использовали систему нелинейных дифференциальных уравнений, построенных на основе трех законов: сохранения массы, импульса и энергии. Поступающий в систему ингибитор гидратообразования расходуется для насыщения газовой фазы и растворяется в водном и углеводородном конденсатах, образовавшихся при изменении термодинамических параметров системы, поэтому необходимый

объем ингибитора для предупреждения гидратообразования определяли по формуле:

$$G = g_{xx} + g_{r} + g_{xx},$$

где $g_{\rm ж}$ — количество ингибитора, необходимого для насыщения жидкой фазы, кг/1000 м³; $g_{\rm r}$ — количество ингибитора, необходимого для насыщения газовой фазы, кг/1000 м³; $g_{\rm k}$ — количество ингибитора, растворенного в жидкой углеводородной фазе, выделяемой из 1000 м³ газа, кг.

В результате использования описанных ранее методов математического моделирования был проведен расчет процесса гидратообразования и получены следующие зависимости для газа с плотностью $0,630 \text{ г/m}^3$: влияние температуры и давления на количество гидратов, на расстояние, на котором они образуются в газопроводе, а так же на количество (рис. 1) и концентрацию метанола.

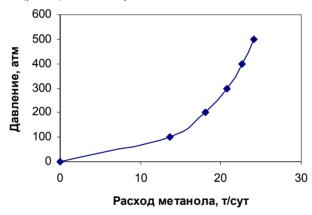


Рисунок 1. Зависимость расхода метанола от давления при T = 6 °C

Установлено, что с увеличением давления газа проиходит увеличение расхода метанола, необходимого для предотвращения гидратообразования. Такая тенденция объясняется тем, что влагоемкость газа снижается, и он становится перенасыщенным при заданной температуре, поэтому происходит конденсация водяных паров, выпадение капельной влаги и начинается процесс гидратообразования.

Список литературы

- 1. Брилл Дж. П., Мукерджи Х. Многофазный поток в скважинах. М. Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2006. 384 с.
- Sloan E.D. Natural Gas Clathrate Hydrates. New York: Marcel Dekker, 1998.
 628 pp.

- 3. Ахмед Т., МакКинни П.Д. Разработка перспективных месторождений. М.: OOO «Премиум Инжиниринг», 2010. 537 с.
- 4. Sloan E.D. Hydrates Engineering. SPE Monograph, 2000. 89 pp.
- 5. Буц В.В. Дисс. Математическое моделирование процесса ингибирования образования гидратов в газопроводах с оптимизацией расхода ингибитора. канд. хим. наук. Саратов: «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», 2012. 154 с.

Исследование действия присадки на свойства нефти Т.В. Иванова

Научный руководитель — к.х.н., доцент Е.В. Бешагина Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, tatyana viv@mail.ru

Тяжелые нефти в условиях истощения традиционных энергетических ресурсов приобретают все большее значение в мировой экономике [1].

В настоящее время для улучшения транспортных свойств тяжелых нефтей активно применяются химические реагенты различного действия, в основном это полимерные вещества, препятствующие образованию пространственной кристаллической решетки парафинов в объеме нефти, и как следствие, снижающие температуру застывания и реологические параметры данного вида нефтей [2, 3].

Исследование реологических параметров нефтей производится на ротационных вискозиметрах. Построение графика зависимости напряжения сдвига от скорости дает кривую течения нефти, характеризующую реологические параметры жидкости. Для высокопарафинистых нефтей на низких температурах кривые течения, полученные постепенным нагружением системы и последующим снятием нагрузки, не совпадают, при этом образуется петля гистерезиса [4, 5].

Депрессорные присадки представляют собой растворы активного вещества непосредственно обеспечивающего депрессорные свойства в органическом (обычно углеводородном) растворителе.

В работе исследовали реологические свойства высокопарафинистых нефтей с помощью реагента сополимера этилена с винилацетатом концентрациями от 0,005 до 0,1 % мас. Для определения и изменения под действием депрессорной присадки на реологические свойства, была выбрана высокопарафинистая нефть Верхне-Салатского месторождения (Парафиновые углеводороды – 12,4 %мас., смолы – 1 %мас., асфальтены отсутствуют, температура застывания – +18 °C).

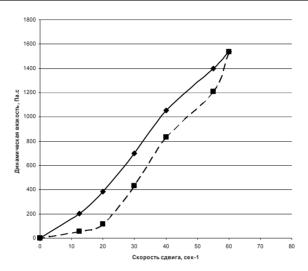


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига без присадки

Анализ результатов показал, что при увеличении скорости сдвига происходит постепенное разрушение структуру, образованной кристаллами парафинов в нефтяной среде, снижается неравновесность системы, постепенно она переходит в равновесную при больших значениях скоростей сдвига. Обратное снижение скорости сдвига на полностью разрушенной структуре дает равновесную кривую течения, характеризующую стационарное движение жидкости по трубопроводу. При увеличении скорости сдвига разница между прямым и обратным ходом снижается.

Введение реагента сополимера этилена с винилацетатом, с повышением температуры, уменьшает петлю гистерезиса, неравновесность системы снижается, нефть постепенно приобретает ньютоновские свойства и переходит в равновесное состояние. Депрессорные присадки при добавлении в высокопарафинистые нефти, препятствуют образованию прочной кристаллической структуры парафинов, образуя локальные центры кристаллизации, слабо связанные между собой.

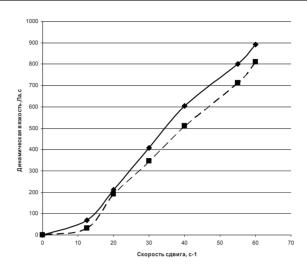


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига с присадкой

Список литературы

- Данилова Е. Тяжелые нефти России. // The Chemical Journal. 2008. № 12. с. 34 – 37.
- А.И. Алиева Исследования реологических свойств высокопарафинистых нефтей. Известия Академии Наук Азербайджана, № 3, 2003, стр. 88-93.
- 3. Williams B. Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply. Oil &Gas Journal, July 28, 2003.
- 4. Щепалов А.А. Тяжелые нефти. Газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья: Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 93 с., 26 рис., 13 табл., 29 ист.
- 5. Интернет pecypc http://anchemistry.ru /ref/yly23eni9_reologi2eskih.html

Формирование неравновесной модели реакционной ректификации <u>Е.В. Индыгашева</u>, О.Е. Митянина

Научный руководитель — к.т.н., доцент Самборская М.А. Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, katya19900406@mail.ru

Современные экологические требования к бензину и топливам подразумевают необходимость повышения октанового числа не за счет ароматических соединений, а за счет добавления октаноповышающих добавок, наиболее эффективными из которых являются простые эфиры (МТБЭ, ТАМЭ, ЭТБЭ).

При этом перспективным и наиболее экономически выгодным способом синтеза кислородсодержащих высокооктановых добавок является реакционная ректификация.

Существующие методы анализа совмещенных процессов реализуются с помощью метода математического моделирования. Таким образом, формирование адекватной математической модели, отражающей физико-химические свойства реакционно-ректификационного процесса, является актуальной задачей.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была создана равновесная модель реакционной ректификации [1], основным допущением которой являлось фазовое равновесие между жидкостью и паром. С помощью данной модели был проведен анализ множественности стационарных состояний процесса. Верификация данной модели показала хорошие результаты [1].

Опыт использования равновесных моделей показывает, что они адекватно описывают процессы, протекающие в азеотропных полистационарных системах, однако, среди ученых существует также точка зрения, согласно которой качественный расчет процессов массо- и теплопереноса играет определяющую роль при моделировании процессов такого рода [2].

Различные осложнения, препятствующие, установлению фазового равновесия, могут учитываться с помощью расчета эффективности контактного устройства либо по диффузионным моделям, которые выражаются уравнением Максвелла-Стефана или законом Фика [3]:

$$N_{k}^{L} = C_{ij}^{L} k^{V} (x_{lk} - x_{k}) + x_{k} \sum_{i=1}^{C} N_{i,k}^{L};$$

$$N_{k}^{V} = C_{ij}^{V} k^{L} (y_{k} - y_{lk}) + y_{k} \sum_{i=1}^{C} N_{i,k}^{V}$$
(1)

 $N_k^{\ L},\ N_k^{\ V}$ — векторы потока массообмена жидкости и пара, моль/м²*с; $N_{i,k}^{\ L},\ N_{i,k}^{\ V}$ — массоперенос потоков жидкости и пара для і-го компонента на k-ой тарелке, моль/м²*с; $x_{lk},\ y_{lk}$ - межфазные мольные доли жидкости и пара і-го компонента на k-ой тарелке; $C_{ij}^{\ L},\ C_{ij}^{\ V}$ - суммарная концентрация жидкости и пара на k-й тарелке, моль/м3; $k_L,\ k_V$ — коэффициенты переноса в жидкой и паровой фазе в матричной форме, м/с.

В соответствии с ней можно записать два уравнения массоотдачи, которые выражают поток низкокипящего компонента в пределах каждой фазы:

$$dM = \beta_x dF(x - x_{zp});$$

$$dM = \beta_y dF(y - y_{zp})$$
(2)

где dM — поток компонента из фазы в фазу, кмоль/с; dF — поверхность контакта фаз, м²; x, y, x_{zp} , y_{zp} — концентрации компонента в ядре потока и на границе раздела фаз, мол. доли; β_{X} , β_{Y} — коэффициенты масоотдачи в жидкой и паровой фазах, кмоль/м²с [4].

Для определения количества вещества за счет массопереноса необходимо определить коэффициенты диффузии, рассчитать коэффициент массопереноса, рассчитать площадь поверхности контакта фаз, рассчитать градиент концентрации.

В настоящей работе приводится подход к формированию неравновесной модели совмещенного процесса, приводится сравнительный анализ равновесной и неравновесной моделей.

Список литературы

- 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 .Т. 319. № 3. С. 90-95.
- 2. Katariya A.M., et al., Non-equilibrium stage modeling and non-linear dynamic effects in the synthesis of TAME by reactive distillation // Computers and Chemical Engineering. 2008. № 13. C. 1 13.
- Higler A.P., Taylor R., Krishna R. Nonequilibrium modeling of reactive distillation: Multiple steady states in MTBE synthesis // Chemical Engineering Science. 1999. № 54. C. 1389 – 1395.
- Ульянов Б.А., Бадеников В.Я., Ликучев В.Г. Процессы и аппараты химической технологии в примерах и задачах. Ангарск: Издательство ангарской государственной технической академии, 2006. 285 с.

Экстракционная деароматизация катализата риформинга Н.Б. Капизова

Научный руководитель— д.т.н., профессор О.Н. Каратун Астраханский государственный технический университет 414025, г. Астрахань, ул. Татищева, 16, naliya.kapizova@gmail.com

Для извлечения низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы) из катализата риформинга в промышленности применяется процесс экстракции различными экстрагентами. В качестве экстрагентов применяются этиленгликоль, диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), сульфолан, N-метилпирроли-

дон (NMП), N-формилморфолин (N Φ M), ацетонитрил, пентан, ацетон и т.д. [1-4].

Целью данной работы был поиск эффективного экстрагента, применение которого в процессе экстракции позволило бы извлечь максимальное количество ароматических углеводородов из катализата риформинга и при этом получить экстракт с высоким их содержанием. Для этого исследовался процесс экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга (фракция 62-180 °C), полученного на установке У-1.734 «Установка риформинга» ООО «Газпром добыча Астрахань», содержащего 61,03 % (масс.) ароматических углеводородов. В качестве экстрагентов были использованы N-метилпирролидон, триэтиленгликоль и их смеси.

Многоступенчатая экстракция проводилась в системе циклов однократных экстракций, имитирующей работу полной экстракционной колонны. Групповой химический состав сырья и продуктов экстракции определялся методами газовой хроматографии. Условия проведения эксперимента: температура – 45 °C; массовое отношение растворителя к сырью – 1,3:1; концентрация воды – 7% (масс.), продолжительность – 45 минут.

Результаты одно- и пятиступенчатой экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга представлены в табл.

Очевидно, что при применении смешанных экстрагентов, содержащих 20-30 % (масс.) NMП, можно получить не только экстракты с высоким содержанием ароматических углеводородов, но также увеличить степень их извлечения. Наилучшие результаты были достигнуты при проведении пятиступенчатой противоточной экстракции экстрагентом, содержащим 25 % (масс.) NMП в смеси с ТЭГ. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что смешанный экстрагент NMП-ТЭГ обладает лучшими экстракционными свойствами по сравнению с индивидуальными экстрагентами.

Таблица - Результаты одно- и пятиступенчатой экстракции

Ступени экс-	Степень из- влечения	Содержані % (м		Выход от сырья, % (масс.)		
тракции	Ар.УВ, % (масс.)	Экстракт Рафинат		Экстракт	Рафинат	
—————————————————————————————————————						
1	50,50	54,50	30,21	56,55	43,45	
5	64,04	75,00	21,95	52,11	47,89	
ΝΜΠ						
1	53,00	58,11	28,68	55,67	44,33	
5	67,25	78,15	19,99	52,51	47,49	

Ступени экс-	Степень из- влечения	Содержані % (ма		Выход от сырья, % (масс.)		
тракции	Ар.УВ, % (масс.)	Экстракт Рафинат		Экстракт	Рафинат	
	20% (мас	c.) NMП + 80	% (масс.) Т	ЭГ		
1	65,35	81,86	21,15	48,72	51,28	
5	85,70	94,00 8,72		55,65	44,35	
	25% (мас	c.) NMП + 75	% (масс.) Т	ЭГ		
1	65,70	82,55	20,93	48,58	51,42	
5	86,29	94,35	8,37	53,65	46,35	
30% (масс.) NMΠ + 70% (масс.) ТЭΓ						
1	65,36	82,05	21,14	48,62	51,38	
5	85,98	93,57	8,56	56,08	43,92	

Можно предположить, что дальнейшее использование смешанного экстрагента NMП-ТЭГ в промышленных условия позволит снизить эксплуатационные затраты при производстве ароматических углеводородов. Также перевод существующих установок на смешанный экстрагент не потребует их существенной реконструкции.

Список литературы

- 1. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
- Graczova E., Oveckova J. // Collect. czech. chem. commun. 1989. № 11. -P. 2856 - 2862.
- 3. Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Гафур Н.Н., Семенов Л.В., Варшавский О.М., Федянин Н.П., Кайфаджян Е.А. // Химия и технология топлив и масел. 2004. № 3. С. 10-13.
- Короткова Е.В., Афанасенко Л.Д., Матвиенко В.Г., Калиниченко В.П. // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. - № 1. - С. 159-162.

Влияние радикал образующих добавок на направление термических превращений высокомолекулярных соединений гудрона

Ю.О. Карпов, Е.Б. Кривцов, А.К. Головко

Научный руководитель — д. х. н. А.К. Головко Институт химии нефти СО РАН 634055, пр. Академический, 4, г. Томск, Najika@sibmail.com

К сырью, глубокая переработка которого становится актуальна в условиях постепенного истощения запасов легких нефтей относятся тяжелые нефтяные остатки (мазут, гудрон и т.д.) [1]. Одним из возможных способов перерабоки такого сырья являются термические

превращения высокомолекулярных компонентов в присутствии радикалобразующих добавок. Особенностью этих процессов является возможность целенаправленно влиять на протекающие радикально-цепные реакции крекинга высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья, инициированных добавками [2].

Цель данной работы – сравнение изменений количества высокомолекулярных компонентов гудрона, подвергнутого термообработке в присутствии радикалобразующих добавок при различной температуре.

В качестве объекта исследования был выбран гудрон Новокуйбышевского НПЗ, который содержит относительно высокое количество масел - 62,7 %, высокое содержание смол - 31,6 % и асфальтенов - 5,7 % мас. Гудрон Новокуйбышевского НПЗ — это высокосернистый тяжелый нефтяной остаток ($S_{\rm общ}$ 3,95 % мас.). Так же объект исследования характеризуются низким содержанием фракций, выкипающих до 360 °C (1,4 % мас.). Крекинг с радикалобразующими добавками проводился в реакторах объемом 12 мл в течение 1 часа при температурах 450 °C и 500 °C. В качестве добавок использовали: ди-третбутилпероксид (ДТБП), пероксид бензоила (ПБ). Их количество составляло 1-5 % мас.

При температурах термолиза гудрона ниже 450 °C количественное изменение компонентов незначительное: увеличивается количество смол, появляются небольшие количества кокса и газа в продуктах (табл. 1). При температурах выше 450 °C преобладают реакции образования газа, масел и кокса, при этом уменьшается содержание смол и возрастает количество асфальтенов.

Введение добавок в реакционную среду значительно снижает концентрацию смол, что сказывается на инициирование радикалобразующими добавкими процессов крекинга высокомолекулярных компонентов тяжелого углеводородного сырья с образованием более низкомолекулярных соединений. Необходимо отметить, что одновременно с процессом крекинга смол возрастают выходы кокса и газа, что, возможно, связано с инициированием добавками параллельно проходящих реакций образования асфальтенов. Использование добавки БП при температуре крекинга 450 °C приводит к увеличению выхода кокса в два раза, с почти полным отсутствием газа (по сравнению с крекингом гудрона без добавки). При температуре 500 °C происходит небольшое ухудшение свойств продуктов крекинга. Значительно облегчается процесс крекинга высокомолекулярных компонентов гудрона до более легких веществ, о чем свидетельствует возрастание выхода масел (на 20 % мас.), уменьшение количества смол, значительно возрастает выход газов (в случае БП – на 8 % ДТБП – на 18 % мас.) и кокса.

Таблица 1. Изменения количества компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ в процессе термолиза с введением радикалобразующих добавок

Добавка, % мас.	Выход, % мас.					
добавка, 76 мас.	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Кокс	
Гудрон исх	0	62,8	31,6	5,7	0	
Гудрон 450 °С	2,1	40,9	46,2	9,4	1,4	
Гудрон+ ДТБП 3 %	2,4	66,0	20,5	10,1	1,0	
Гудрон + БП 5 %	0,1	72,1	17,2	10,7	2,9	
Гудрон 500 °C	13,6	46,5	13,1	12,0	14,9	
Гудрон + ДТБП 3 %	20,8	53,0	15,5	8,9	1,8	
Гудрон + БП 5 %	10,0	60,0	14,3	8,9	6,8	

Показано влияние радикалобразующих добавок на термические превращения высокомолекулярных соединений гудрона. Добавки позволяют увеличить степень деструкции смолистых компонентов, что, приводит к снижению содержания смолисто-асфальтеновых веществ в продуктах крекинга, увеличению выхода легких углеводородов, а также уменьшение образования кокса.

Литература

- 1. B. Joshi, Aniruddha B. Pandit et. al. Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review // Ind. Eng. Chem. Res., 2008. 47 (23). 8960-8988.
- Fatima A. Ali, Narjes Ghaloum, Andre Hauser. Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils // Energy & Fuels, 2006, 20, 231-238.

Применение модульного принципа для построения математической модели трехфазного сепаратора

С.Ф. Ким, Н.В. Ушева

Научный руководитель - к.т.н., доцент М.А. Самборская Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, kimstas88@gmail.com

В ходе разработки и эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений наблюдается изменение состава и расхода пластовой смеси, возрастает обводненность нефти [1], что требует разработки моделирующих систем, учитывающих все многообразие процессов промысловой подготовки нефти.

В данной работе рассмотрено применение модульного принципа построения математической модели трехфазного сепаратора (ТФС), основу которой составляют три модуля, каждый из которых описывает

определенный процесс подготовки нефти: каплеобразование в подводящем трубопроводе, сепарация газа от нефти, отстаивание водонефтяной эмульсии [2].

При разработке модуля процесса каплеобразования были использованы методики, в которых предложено рассматривать процесс разрушения водонефтяных эмульсий, состоящим из двух этапов: массообмена и коалеспенции.

В математическом описании процесса сепарации использовались уравнения, характеризующие фазовое равновесие в системах газ-жидкость.

Модуль процесса отстаивания основывается на законах осаждения капель воды под действием силы тяжести и эмпирических, полуэмпирических уравнениях, описывающих физико-химические свойства материальных потоков как функции технологических параметров процесса обезвоживания нефти [3].



Рисунок 1. Блок-схема формирования моделей аппаратов

В качестве исходных данных при проведении расчетов использована информация о расходах потоков, параметрах работы аппаратов, составе и характеристиках нефти и газа установки подготовки нефти Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения (УПН-1 ВЧНГКМ).

Первоначально была рассчитана пластовая смесь, поступающая на вход сепараторов первой ступени (C-1). Далее проведен расчет аппаратов C-1 с использованием модуля сепарации и получением состава нефтяного потока на вход ТФС.

Математическая модель ТФС учитывает диаметр подводящего трубопровода, объем и радиус аппарата, высоту рабочего уровня раздела фаз, что являются существенными факторами эффективности процесса обезвоживания нефти.

Результаты расчета ТФС при различных технологических режимах работы приведены в таблице 1.

т	Относи-					
	, ,	Температура,	Обводненность, % мас Эксп. Расч.		тельная по- грешность, %	
режим	Па	·C				
1	482917	13,2	2,16	2,25	4,3	
2	478056	13,7	2,52	2,23	11,6	
3	495000	13,3	2,63	2,24	14,9	
4	507778	13,0	2,37	2,24	5,3	
5	472778	12,7	2,52	2,30	8,8	
	9,0					

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных обводненности нефти на выходе ТФС

Значение средней относительной погрешности позволяет сделать вывод об удовлетворительном соответствии расчетных и экспериментальных данных.

Таким образом, модульный принцип построения математических моделей позволяет рассчитывать аппараты промысловой подготовки нефти путем комбинирования модулей отдельных процессов, что в итоге дает возможность оптимизировать технологический режим работы подобных установок при изменении состава и обводненности пластовой смеси.

Список литературы

- 1. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. Казань: ФЭН, 2000. 416 с.
- 2. Ушева Н.В., Кравцов А.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. Моделирование технологии промысловой подготовки нефти // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308 № 4. С. 127-130.
- 3. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды: учебник для вузов. М.: Альянс, 2005. 319 с.

Исследование влияния состава сырья на эффективность процесса дегидрирования

С.В. Киселёва

Научный руководитель — к.т.н. Е.В. Францина Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, svk2207@sibmail.com

Процессы дегидрирования углеводородов занимают важное место в нефтехимической промышленности и входят в число самых крупнотоннажных. Дегидрированием получают непредельные углеводороды, являющиеся ценным сырьем для производства таких продуктов как,

синтетический каучук, пластмассы, моющие средства и высокооктановые компоненты бензина [1].

Процесс дегидрирования высших парафинов С9-С14 до соответствующих олефинов является одной из стадий получения линейных алкилбензолов (ЛАБ) и алкилбензолсульфонатов, служащих сырьем для получения синтетических биоразлагаемых моющих средств. В промышленности этот процесс осуществляется при температуре 460...520 °С и давлении 0,2 МПа в присутствии нанесенного платинового катализатора. Помимо целевой реакции при дегидрировании алканов С9-С14 возможно протекание большого числа побочных реакций: дегидроциклизации, ароматизации, изомеризации, крекинга и коксообразования, которые приводят к образованию диенов и триенов с различным расположением двойных связей в молекуле, изоалкенов, циклоалканов и аренов. Поликонденсацией аренов и полиенов образуются коксогенные структуры [3].

Исследование проводилось на компьютерной моделирующей системе, разработанной на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета. В основу модели положены физико-химические зависимости протекания реакций на платиновом катализаторе. Так, в модели учитываются гидродинамический режим потоков вещества в реакторе и состав исходного сырья, в том числе и покомпонентный состав парафиновой составляющей [2].

В ходе данной работы был проведён анализ влияния состава сырья на эффективность процесса дегидрирования. Был произведён прогнозный расчет работы реактора дегидрирования на сырье различного состава (сырьё 1-5).

В результате данного исследования было показано, что состав сырья влияет на срок службы и селективность катализатора, выход ЛАБ и выход ароматических соединений, являющихся побочным продуктом.

При работе на сырье 1 срок службы катализатора наибольший и составляет 458 дней, концентрация ароматических соединений наименьшая (0,73 % масс.), что положительно влияет на выход ЛАБ, но вместе с тем селективность катализатора невысокая (70,45 %), поэтому прогнозный выход ЛАБ ниже, чем при работе на другом сырье.

Наименьшая длительность работы катализатора наблюдается на сырье 2 и составляет 288 дней, селективность катализатора также наименьшая (69,22 %), но прогнозный выход ЛАБ достаточно высокий, что может быть связано с высокой селективностью катализатора.

При работе на сырье 3 наблюдается самая высокая селективность катализатора (76,14 %), но выход ароматических соединений больше, чем на сырье 2 и составляет 1,6 % масс., поэтому срок службы катализатора и прогнозный выход ЛАБ уменьшается.

Выход ароматических соединений на сырье 4 меньше, чем на сырье 2, 3 и 5; селективность катализатора достаточно высока (75,4 %), что является причиной достаточно большого срока службы катализатора и выхода ЛАБ.

При работе на сырье 5 наблюдается наибольший выход ароматических соединений, селективность катализатора более низкая, чем при работе на сырье 3 и 4, срок службы катализатора также ниже, но выход ЛАБ остается лостаточно высоким.

Список литературы

- Булкатов А.Н. Применение процессов дегидрирования для переработки углеводородного сырья в продукты нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 10. с. 30-36.
- 2. Волин Ю.М., Островский Г.М. Три этапа компьютерного моделирования химико-технологических систем // Теор. осн. хим. техн. 2006. Т. 40. № 3. С. 302-312.
- 3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. С. 456-495.

Формирование комплексной системы приготовления товарных бензинов

В.В. Куртуков

Научный руководитель — к.т.н., доцент, Н.В. Чеканцев Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

В настоящее время одним из основных источников прибыли большинства нефтеперерабатывающих предприятий является производство и реализация моторных топлив, в том числе высокооктановых бензинов. Их получают в результате процесса компаундирования — смешения различных материальных потоков компонентов: прямогонных бензинов, продуктов процессов вторичной переработки нефти (каталитического риформинга, изомеризации, крекинга, алкилирования и проч.), а также различных высокооктановых добавок и антидетонационных присадок, призванных увеличить показатели полученных товарных бензинов.

Многие предприятия при планировании выпуска товарных бензинов используют специальные компьютерные моделирующие системы,

предназначенные для решения широкого спектра задач. Однако существенным недостатком подобных программ является то, что практически ни одна из них не учитывает то, что детонационная стойкость (одно из основных эксплуатационных свойств топлив), или ее численный эквивалент — октановое число, не является аддитивным свойством, то есть октановые числа потоков не равняются взвешенной сумме октановых чисел компонентов, их составляющих. Это может привести к отличию прогнозируемого октанового числа товарного бензина от реального. Причиной этих отклонений являются межмолекулярные взаимодействия углеводородов, входящих в состав бензинов. Было установлено, что силы межмолекулярного взаимодействия определяющим образом зависят от полярности молекул углеводородов.

Полярность молекулы в свою очередь может быть охарактеризована величиной дипольного момента, т.к. по величине дипольного момента можно судить о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле, а детонационная стойкость является интегральной характеристикой реакционной способности, напрямую зависящей от структуры молекул.

На кафедре Химической Технологии и Химической Кибернетики Томского Политехнического Университета была разработана моделирующая система приготовления товарных бензинов, включающая в себя стадии получения базовых компонентов моторных топлив – процессов изомеризации и риформинга.

Исходными данными для данной моделирующей системы являются данные хроматографического анализа направляемых на компаундирование потоков. Система позволяет рассчитывать параметры как отдельных потоков, так и их смесей, содержащих, кроме всего прочего, специальные присадки и добавки. Разработанный программный продукт позволяет рассчитать оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения бензина заданной марки, отвечающего требованиям экологических стандартов. Также в системе учитываются требования стандартов к содержанию определенных компонентов (например, бензола, олефинов), плотности, давлению насыщенных паров в товарном бензине. Выработанная комплексная моделирующая система является легко интегрируемой в общезаводскую базу данных, что позволяет проводить расчеты и выдавать рекомендации в режиме реального времени.

Эта система учитывает как неаддитивность смешения потоков в зависимости от характеристик сырья, так и влияние состава и объема перерабатываемого сырья, а также изменение активности катализатора и влияние антидетонационных присадок.

При проведении расчетов с использованием полученных моделей было отмечено, что средняя абсолютная погрешность при сравнении расчетных и экспериментальных данных не превышает 5 %, это сопоставимо с погрешностью хроматографического анализа, что доказывает адекватность полученных моделей.

Применение комплексной моделирующей системы позволит снизить риск получения некондиционных партий бензинов, перерасход дорогостоящих высококачественных компонентов, оптимизировать распределение сырья между технологическими установками завода.

Разработка компьютерной модели установки МТБЭ с целью получения Фэтерола

$\mathbf{\Pi}$.Б. $\mathbf{\Pi}$ итвинова 1

Научный руководитель - ст. преподаватель Реутова O.A.²
¹Омский государственный технический университет
²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

Применение оксигенатов в качестве компонентов топлив позволяет улучшить некоторые эксплуатационные свойства, а также показатели экологической безопасности автомобильных топлив. В качестве оксигенатов используются диалкиловые эфиры: ЭТБЭэфиры этил-трет-бутиловый, МТБЭ, ТАЭ, ЭТАЭ, метил-втор-пентиловый эфир, спирты метанол, этанол, изопропиловый спирт, трет-бутиловый спирт, втор-бутиловый спирт и Фэтерол (МТБЭ и третбутанол в соотношении 70/30).

Для расчета технологической схемы с использованием пакета программ необходимо задать только вводные потоки. В процессе построения схемы также появятся потоки дистиллята и кубового продукта. Остальные материальные потоки, которые идут от одного аппарата к другому программа рассчитывает самостоятельно при расчете очередной операции, а значит, не требует дополнительного вмешательства, за исключением случаев, когда требуется дополнительная параметризация.

Включение оборудования в схему ведется с использованием норм технологического режима, используемых на производстве. Данные технологические нормы дают возможность параметризации оборудования (ввод давления, температуры, удельных расходных норм сырья и вспомогательных материалов и т.п.).

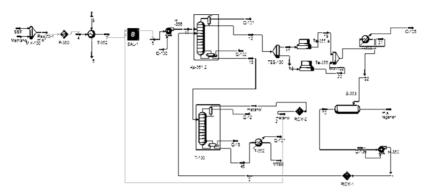


Рис. 1. Компьютерная модель блока производства МТБЭ, перепрофилирована по производства Фэтерола

Реакторно-реакционный блок на установке производства МТБЭ, представлен сдвоенной колонной, разделенной глухой тарелкой, на экпериментальной схеме представляем в вид двух последовательно работающих колонн.

После задания всех необходимых данных модель в UniSim Design рассчитывает все свойства потока, согласно выбранному пакету свойств. Смесь подается в реактор P-350, который на схеме выражен балансом. После реактора, смесь проходит теплообменник T-352, нагреваясь пароконденсатом до $T=80\,^{\circ}\text{C}$, проходит реактор P-351. Смесь проходит через нефтяной насос, давление повышается до $13\,\,\mathrm{kr/cm^2}$, на входе в колонну.

При расчете насосного оборудования необходимо задать поток питания и сопротивление. Для задания колонны и дальнейшего ее расчета необходимо подключить поток питания и создать отходящие потоки: газа и жидкость. Также задается расход сырья, взятый из регламента, количество тарелок, давление верха и низа колонны. Расчет кожухотрубчатых теплообменников аналогичен расчету ABO. Так же необходимо задать поток питания, как в кожух, так и в трубное пространство, задаются конфигурации трубного и межтрубного пространства, гидравлическое сопротивления. Емкость E-353, предназначенная для разделения отработанного ББФ и метанола, рассчитывается при задании потоков питания и отношения потоков.

Результатом является полностью рассчитанная в среде UniSim Design модель блока производства МТБЭ. Модель представлена на рис. 1. Относительная ошибка моделирования по материальному балансу — 0 %, по тепловому - 18,5 %.

Список литературы

- 1. Ларина И.Я. Вероятные последствия вывода МТБЭ из состава модифицированного бензина в США. [Текст] / И.Я. Ларина // Переработка нефти и газа за рубежом.- 2005. № 5.- С. 109-112.
- Липкин Г.И. Взгляд на альтернативные топлива. [Текст] / Г.И. Липкин // Химия и технология топлив и масел.- 2006.- № 8.- С. 31-35.
- 3. Овсянников В.П., Разработка нового процесса производства МТБЭ. [Текст] / В.П. Овсянников, О.П. Юрченко // Перспективные процессы и катализаторы нефтепереработки и нефтехимии: сб. науч. трудов / Под ред. Гроз-НИИ.- М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990.- С. 46-51.
- 4. Сотникова Т.А. Опыт проектирования установок по производству метилтрет-бутилового эфира. [Текст] / Т.А. Сотникова // Химия и технология топлив и масел. 2004. № 2. С. 42-48.

Модернизация конструкции трубчатой печи в условиях реализации схемы индукционного обогрева змеевика

С.Ю. Ляшонок, С.Г. Дьячкова, Г.В. Боженков

Научный руководитель — д.х.н., проф. С.Г. Дьячкова Иркутский государственный технический университет 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Ximik235@yandex.ru

Для обогрева реакционных трубчатых печей, в промышленности в большинстве случаев используется жидкое или газообразное топливо. Большинство печей строятся по схеме, которая состоит из двух основных секций: радиационной и конвективной. В этом случае при сжигании топлива, тепловое излучение обогревает поверхность радиационного змеевика, отдавая ему большую часть тепла (около 70–80 %), необходимого для нагрева сырья, а дымовые газы, выходящие из камеры радиации в камеру конвекции, отдают оставшееся, необходимое для нагрева сырья тепло, через трубы конвективного змеевика. Далее нагретые дымовые газы идут в котёл-утилизатор, на рециркуляцию либо просто выбрасываются в атмосферу. Так как КПД большинства печей находится на уровне 80 % и если тепло не используется, то 20 % процентов тепла и более просто обогревают воздух над территорией завола.

Ещё одной проблемой является малые возможности контроля нагрева труб. Расчёт теплообмена в трубчатой печи ведётся для целого пучка труб и возможные локальные перегревы труб или перегревы целых труб не учитываются, но в перегретых мечтах откладывается больше кокса, что негативно сказывается на теплообмене и гидравлике в трубах змеевика.

С целью разработки системы нагрева реакционных труб под слоем теплоизоляции для минимизации тепловых потерь с поверхности труб для повышения КПД установки; уменьшения количества перегретых участков труб для уменьшения количества коксовых отложений; упрощения конструкции системы КИПиА и упрощения конструкции трубчатой печи для уменьшения количества капитальных затрат и затрат на обслуживание системы, проведены расчёты теплового режима и сравнительных характеристик нагрева индукционным током и классического огневого [1-3]. Нами получены данные о тепловом режиме работы системы нагрева трубы, при котором реакционные трубы змеевика нагреваются под слоем теплоизоляции. Разработана принципиальная схема трубчатой печи с применением системы индукционного нагрева, с учетом возможных изменений конструкции трубчатой печи.

Список литературы

- 1. Ляшонок С.Ю., Книжник А.В., Дьячкова С.Г. Оптимизация конструкции трубчатых печей. Уменьшение поверхности оребрения труб. // Иркутск: Вестник ИрГТУ. 2011. № 12. С. 170-174.
- 2. Слухоцкий А.Е.. Индукторы. Ленинград, 1989. С. 68.
- Кузнецов А.М., Ляшонок С.Ю., Книжник А.В., Дьячкова С.Г. Влияние толщины коксовых отложений на теплопередачу и температуру стенки змеевика трубчатой печи. // Мир нефтепродуктов. 2012. Вып. 7., С. 38.

Разработка рецептур смешения бензинов на Ачинском НПЗ <u>М.В. Майлин,</u> М.В. Киргина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, maylin max@mail.ru

В настоящее время использование высокооктановых бензинов, которые отвечают не только эксплуатационным, но и экологическим требованиям, является одной из основных задач современной химической технологии. Большая роль в решение этой задачи отводится процессу компаундирования — смешению различных потоков первичной и вторичной переработок нефти. Однако вовлечение большого числа потоков в значительной степени усложняет процесс компаундирования. Вопрос разработки рецептур смешения компонентов для получения бензинов требуемых марок и заданного качества является актуальным для любого нефтеперерабатывающего завода (НПЗ).

Для решения подобных проблем на Ачинском НПЗ, нами были проведены расчеты рецептур смешения бензинов с использованием разработанной на кафедре ХТТ и ХК ИПР ТПУ компьютерной моде-

лирующей системы «Compounding», позволяющей рассчитывать детонационную стойкость как отдельных потоков, так и смешение их с присадками и добавками.

В ходе работы были рассчитаны октановые числа легких и тяжелых риформатов, а также рецептуры смешения для бензина марки АИ-92 (табл. 1). В ходе расчетов было установлено, что в тяжелых риформатах преобладают ароматические углеводороды, тогда как в легких риформатах — парафины. Таким образом, на конечное октановое число бензина оказывает влияние состав исходного сырья.

Таблица 1. Расчет существующих рецептур приготовления бензина АИ-92 на Ачинском НПЗ

на Ачинском IIII										
П	Рецептура приготовления бензина, мас. %									
Поток	N	2 1	N:	2 2	№ 3		№ 4			
Изомеризат	43	3,1	55,4		47,4		43,1			
Тяжелый риформат	44	1,4	44,6		44		44			
Легкий риформат	7	,1)	5	,6	(0		
н-С4	5	,4	(0	2	,9	0			
		Xaj	рактерис	тики бе	нзина					
Состав риформата	1	2	1	2	1	2	1	2		
ОЧИ	92,5	90,9	93,5	91,9	92,6	91	94,1	92,5		
ОЧМ	84,7	83	85,6	84,2	84,8	83,2	85,6	83,9		
ДНП, кПа	68,05	66,98	56,24	56,18	62,46	61,61	50,52	50,46		
бензол, мас. %	0,39	0,3	0,03	0,01	0,31	0,24	0,03	0,01		
ароматика, мас. %	32	30,2	31,15	29,16	31,54	29,72	35,29	33,03		

Как видно из табл. 1, имеющиеся рецептуры при использовании риформатов состава 1 дают недостаточное октановое число бензина, при использовании риформатов состава 2 — наоборот, идет перерасход материала или превышено допустимое количество ароматики.

Таким образом, существующие рецептуры нуждаются в корректировке с учетом состава используемых потоков. Корректировка рецептур проводилась также с целью сокращения использования дорогостоящих потоков и присадок. С использованием программы были разработаны оптимальные рецептуры смешения бензина марки АИ-92, соответствующие экологическим и техническим стандартам (табл. 2).

а Ачинском н113							
П	Рецептура приготовления бензина, мас. %						
Поток	№ 1	N	<u>°</u> 2	№ 3	№ 4		
Изомеризат	41	45	47	41	44		
Тяжелый риформат	52	47	51	52	47		
Легкий риформат	4	8	2	4	9		
н-С4	3	0	0	3	0		
	Характер	оистики бе	ензина				
Состав риформата	2	1	2	2	1		
ОЧИ	92,1	92,3	92,2	92,1	92,2		
ОЧМ	83,2	84,2	83,52	83,2	83,2		
ДНП, кПа	54,89	51,43	49,08	54,89	51,12		
бензол, мас. %	0,18	0,44	0,09	0,18	0,49		
ароматика, мас. %	34,67	33,94	33,07	34,67	34,08		

Таблица 2. Скорректированные рецептуры приготовления бензина АИ-92 на Ачинском НПЗ

Таким образом, с помощью разработанной компьютерной моделирующей системы «Compounding» можно не только рассчитывать, но и составлять любые рецептуры любого состава с учетом всех экологических и технических стандартов, что еще раз подтверждает практическую значимость программы, и возможность ее использования в качестве основы для расчетов рецептур приготовления бензинов на НПЗ с целью повышения качества продукции и увеличения конкурентоспособности отечественного рынка.

Применение метода математического моделирования в решении проблемы очистки сточных вод производства этилбензола

<u>Е.Ю. Мартемьянова</u>¹, Н.С. Белинская¹, В.В. Ткачев²

Научный руководитель — д.т.н., доцент Е.Н. Ивашкина 1 Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30 2 ОАО «Ангарский завод полимеров»

Основой актуальной проблемой, возникающей, при эксплуатации установок получения этилбензола, использующих в качестве катализатора хлорид алюминия, является образование большого количества загрязненных катионами алюминия сточных вод. Концентрация катионов алюминия в сточных водах составляет 5–15 г/дм³ при норме 0,4 мг/дм³.

В решении различных задач нефтепереработки и нефтехимии хорошо зарекомендовал себя метод математического моделирования,

который является действенным инструментом для повышения эффективности работы установок алкилирования.

Таким образом, целью работы является оценка целесообразности проведения реконструкции смесительного устройства в технологии алкилирования с использованием экспериментальных данных с промышленной установки и разработанной на кафедре ХТТ ТПУ математической модели процесса алкилирования бензола этиленом.

Решение проблемы снижения концентрации катионов алюминия в сточных водах возможно осуществить путем реконструкции оборудования с целью интенсификации процесса смешения, которое приведет, в свою очередь, к более эффективному протеканию реакции алкилирования и снижению расхода катализаторного комплекса.

Так, в 2012 году на промышленной установке получения этилбензола была произведена реконструкция смесительной камеры перед реактором алкилирования. До реконструкции установки смешение реагентов с катализаторным комплексом осуществлялось в несколько этапов: на первом этапе свежий и регенерированный катализаторный комплекс смешивались в камере, установленной перед реактором, далее этот поток поступал в реактор алкилирования, оборудованный барботажным устройством, через которое подавался этилен. Таким образом, этилен смешивался с потоком бензола и катализаторного комплекса.

Анализ экспериментальных данных, полученных с установки алкилирования, показал, что после реконструкции смесительного устройства, уменьшился расход хлорида алюминия с 6,4 до 6,2 кг/т, что повлекло за собой понижение катионов алюминия в сточных водах, при этом активность катализаторного комплекса, а также выход конечного продукта не уменьшились. Это дает возможность предполагать что, после завершения модернизации узла смешения (т.е. ввода в смесительную камеру этилена), будут получены положительные результаты.

Реконструкция смесительной камеры предполагает дооборудование ее новыми смесительными устройствами фирмы Zulzer, представляющие собой металлические стержни, установленные непосредственно в камере смешения по ходу движения реакционных потоков, через которые планируется организовать подачу не только катализаторного комплекса, бензола, но и этилена. В настоящее время подвод этилена через смесители Zulzer не осуществлен.

Сопоставительный анализ производственных данных, полученных на ОАО «Ангарский завод полимеров», проведен за 2 периода работы установки: период до реконструкции смесительной камеры (01.07.2010 г.–30.09.2012 г.) и после (01.10.2012 г.–18.12.2012 г.).

Расчеты на модели показателей процесса и анализ имеющихся экспериментальных данных показал, что после установления смесительных стержней процесс алкилирования интенсифицировался, о чем косвенно можно судить по увеличению температуры на выходе из реактора (рис. 1).

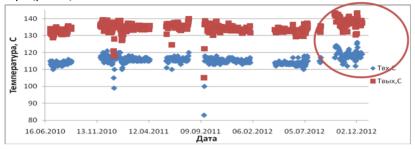


Рис. 1. Анализ изменения температуры в реакторе алкилирования до и после реконструкции

Как видно из рис. 1, температура на входе в реактор после реконструкции производства в среднем увеличилась на 3,7 °C, а температура на выходе из реактора в среднем увеличилась на 4,0 °C.

Кроме того, анализ экспериментальных данных показал, что, после ремонта установки расход этилбензола в среднем увеличился на 6–13 %.

Разработанная математическая модель процесса получения этилбензола позволяет также оценить влияние различных технологических параметров на его эффективность.

В дальнейшем планируется провести расчеты с оценкой эффективности при организации подвода газообразного этилена через новое смесительное устройство.

Расчет эксплуатационных свойств моторных топлив В.В. Машина

Научный руководитель – к. т. н., М.А. Самборская Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, sunvachen@mail.ru

На сегодняшний день определение эксплуатационных свойств топлив проводится с применением экспериментальных методов, которые в большинстве случаев являются трудоемкими и дорогостоящими. В связи с этим поиск и разработка математических методов расчета свойств дизельного топлива является актуальной проблемой, так как

позволяют значительно быстрее и дешевле определять основные показатели качества получаемых фракций и использовать их для целей оперативного контроля и управления технологическими процессами.

До настоящего времени в стандартах нормировалась только температура вспышки и замерзания дизельного топлива, но в связи с переходом на более высокоэкологические марки EURO 4, EURO 5, стало необходимым исследовать также температуры фильтруемости и помутнения.

Целью работы является поиск расчетных методов температур вспышки, замерзания, фильтруемости, помутнения и исследование влияния на них плотности и фракционного состава как исходных данных.

По [1], экспериментально было установлено, что температура вспышки дизельного топлива линейно зависит от цетанового числа. Температуру вспышки, °C, рассчитывают по формуле:

$$T = 0.675 \cdot A + 30.8 \tag{1}$$

где А – цетановое число, вычисленное по формуле (2 - 6):

$$A = 263-254 \cdot \rho_4^{20} \tag{2}$$

$$A = 305, 2-297, 5 \cdot \rho_4^{20} \tag{3}$$

$$A = 368,3-367,4 \cdot \rho_4^{20} \tag{4}$$

$$A = 52-324 \cdot (\rho_4^{20} - 0.83)$$
 (5)

$$A = 51,4-378 \cdot (\rho_4^{20} - 0,85)$$
 (6)

По коэффициенту достоверности аппроксимации R^2 графической зависимости цетановое число — температура вспышки, принимаем формулу (2) как самую достоверную.

По данным [2], температура вспышки связывается с температурой начала кипения топлива; температура помутнения с температурой конца кипения и разницей в температурах отгона фракций 10 и 90 %; и температура фильтруемости связывается с температурой конца кипения, разницей в температурах отгона фракций 10 и 50 %.

В работе выполнена проверка данных зависимостей на адекватность экспериментальным данным. На рисунке 1 представлена графическая зависимость температуры фильтруемости (T_{ϕ}) от разницы в температурах отгона фракций 10 и 50 % и получен ряд уравнений аппроксимации.

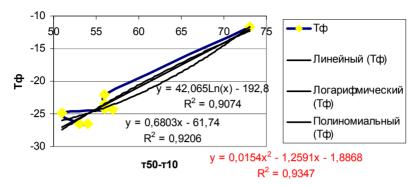


Рисунок 1. Зависимость T_{\varPhi} от разницы в температурах отгона фракций 10 и 50 %

Наиболее близок к единице коэффициент достоверности аппроксимации R^2 полинома второй степени, что позволяет принять в качестве расчётной данную формулу.

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

- 1) погрешность определения температуры по найденной формуле и в эксперименте колеблется в пределах от 0,3 до 30,6 %;
- 2) существует статистически достоверная связь плотности дизельного топлива и цетанового числа;
- 3) температура вспышки линейно зависит от цетанового числа;
- 4) связь температуры фильтруемости и разницы в температурах отгона фракций 10 и 50 % удовлетворительно описывается полиномом второй степени;
- 5) использование большего количества экспериментальных данных для получения зависимости повысит достоверность получаемых расчетных формул, что позволит использовать их для экспресс-методов определения эксплуатационных свойств моторных топлив.

Список литературы

- Черепица С.В., Бычков С.М., Коваленко А.Н. и др. Определение инспектируемых параметров дизельного топлива методом газовой хроматографии, [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.inp.bsu.by/results/pubs/cherepitsa1.pdf., свободный. Загл. с экрана.
- 2. Clariant [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.clariant.com., свободный. Загл. с экрана.

Изучение влияния магнитного поля на процесс осадкообразования и вязкостно- температурные свойства нефтегазоконденсатной смеси

<u>Т.В. Новикова¹</u>, Ю.В. Лоскутова²

Научный руководитель — доцент, к.т.н., О.Е. Мойзес ¹ Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30 ²Институт химии нефти СО РАН

пр. Академический, 4, г. Томск, 634021, NovikovaTV@sibmail.com

Важнейшая проблема, стоящая перед газовой отраслью России — развитие мощностей по переработке газовых конденсатов (ГК) — ценнейшего углеводородного сырья для нефтехимии. Вопросы транспортировки нефтегазоконденсатных смесей (НГКС) стали особенно актуальны в связи со значительным увеличением в них доли высоковязких и высокозастывающих ГК и нефтей [1].

Изучение влияние магнитного поля на кинетику процесса осадкообразования проводили на модельных смесях газовых конденсатов с добавкой нефти. Модельные смеси были получены из образцов месторождений Томской области — парафинистых газоконденсатов ГК1 и ГК2, а также парафинистой нефти (Н). Все пробы образцов являются нативными (характеризуются номерами добывающих скважин, периодом перфорации, местом и временем отбора).

Исследование структурно-реологических свойств образцов ГК1, ГК2, Н и их смесей при пониженных температурах, а именно, температуры застывания Тз и эффективной вязкости μ проводили с помощью измерителя низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН «Кристалл», количество парафинового осадка — методом «холодного стержня» в стационарном режиме в интервале температур «стенки» (или поверхности трубы) 0 °С и при температуре среды НГКС +20 °С и микроструктуры осадков — на микроскопе Axio Lab.A1 (Carl Zeiss) в проходящем свете при увеличении в 800 раз.

Влияние МО на реологические свойства и процесс осадкообразования в НГКС исследовали с использованием устройства проточного типа на основе постоянных магнитов Ne-Fe-B серии МАУТ (ООО ПКФ «Экси-Кей», г. Томск). В ходе эксперимента ГК и НГКС по тефлоновой трубке диаметром 5 мм пропускались с помощью насоса через магнитную систему устройства МАУТ при 20 °C со скоростью 7,5 см³/мин.

Исследование протекания процесса осадкообразования в ГК и НГКС показало, что смешение ГК в различных соотношениях суще-

ственно влияет на количество образующегося осадка, но менее значительно на температуру застывания смеси.

Установлено, что магнитная обработка (МО) также снижает количество образующегося осадка, при этом скорость осадкообразования снижается на 30 % для ГК1, практически на 50 % для ГК2. Однако обработка смесей ГК (9:1), (7:3) и (1:1), напротив, приводит к увеличению количества парафинового осадка. Лишь МО НГКС (1:1) с до-

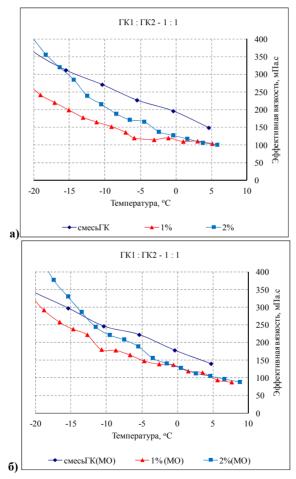


Рисунок 1. Изменение эффективной вязкости смеси Γ K1 : Γ K2 (5 : 5) с добавкой 1 и 2 %мас. нефти H до (а) и после (б) магнитного воздействия

бавкой 1 % мас. нефти H снижает скорость осадкообразования на 20 %. На рисунке 1 представлены данные по изменению эффективной вязкости смеси ГК1 : ГК2 (1 : 1) с добавкой 1 и 2 % мас. нефти H до и после MO.

С помощью микроскопического метода было изучено влияние МО на кристаллическую парафиновую структуру осадков, выделенных из ГК и НГКС.

Так, например,в структуре осадка ГК (5:5) наряду с мелкими дендритными образованиями присутствуют крупные (порядка 100-150 мкм) пластинчатые кристаллические образования разветвленной структуры. После добавки в смесь 1 и 2 %мас. нефти в структуре осадка не наблюдается крупных парафиновых агрегатов, лишь более мелкие агрегаты пластинчатой структуры размером 20-25 мкм.

После МО смеси ГК (5:5) крупные разветвленные парафиновые структуры разрушаются на ряд мелких, более рыхлых со множеством мелких пластинчатых кристаллов. При обработке НГКС структура осадка изменяется незначительно.

Список литературы

1. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 192 с.

Анализ влияния технологических параметров на эффективность процессов промысловой подготовки нефти

<u>Е.А. Новосельцева</u>, А.Ю. Житникович

Научный руководитель — к.х.н, доцент Н.В Ушева Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, tyaka4242@gmail.com

В последнее десятилетие проблема экономии ресурсов относится к задачам, требуемым незамедлительного решения. Обострению этой проблемы способствовало поднятие цен на нефть и газ международными нефтяными компаниями, поэтому сегодня как никогда встает вопрос об экономии ресурсов с рациональным их использованием во всех областях человеческой жизни.

Основными параметрами эффективности технологического процесса являются выход продукта и его качество. В соответствии с ГОСТ Р 51858-2002 нефти, поставляемые с промыслов на НПЗ по содержанию хлористых солей и воды делятся на три группы, при этом содержание воды в нефти не должно превышать 0,5 % мас.

Характерными чертами современного развития технологии является её математическое моделирование с использованием специализированных моделирующих систем. Математическое моделирование является необходимым этапом при решении задач анализа, оптимизации, повышения эффективности действующих установок подготовки нефти (УПН) и разработки систем автоматизированного проектирования.

Однако построение математической модели невозможно без экспериментальных данных. Нами были обработаны экспериментальные данные (таблица 1) УПН месторождения Восточной Сибири.

Таблица 1. Технологические параметры основных аппаратов УПН

Аппарат	Температура, °С	Давление, кгс/см ²
Сепаратор	0—2	2—3
Хитер-тритер	30—50	7—10
Трехфазный сепаратор	10—20	4—5
Концевой сепаратор	20—35	0,1—0,2
Электродегидратор	25—35	2,5—3,5

На входе УПН обводненность нефти составляет 20 % мас. Например, обводненность нефти на выходе из трехфазного сепаратора составляет 2,5 % мас., из электродегидратора 1 % мас., из хитера — тритера 0,1 % мас.

На основании данных, полученных в производственных условиях, был составлен материальный баланс УПН, при этом определялись расходы нефти, газа и подтоварной воды.

Таблица 2. Материальный баланс трехфазного сепаратора ТФС

Поток	Расход, т/час
Входной	182,6
Газ на выходе	1
Нефть на выходе	148,1
Вода на выходе	33,5

На основании полученных экспериментальных данных проверена на адекватность математическая модель ТФС, разработанная на кафедре XTT и проведены исследования процессов промысловой подготовки нефти.

При проведении исследований по влиянию на процесс обезвоживания таких технологических параметров, как температура и давление, было установлено, что с увеличением температуры обводненность уменьшилась, а давление не оказывает существенного влияния на процесс обезвоживания нефти. Проведенные исследования позволяют выбрать оптимальные режимы работы установок подготовки нефти.

Список литературы

- 1. Верчжинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицин С.А, Химия и технология нефти и газа М.: 2009.
- 2. Ушева Н.В., Кравцов А.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. Моделирование технологии промысловой подготовки нефти // Известия ТПУ. 2005. № 4. с. 127-131.
- Тарасов М.Ю., Зырянов А.Б., Зобнин А.А., Промысловые исследования обезвоживания нефти в нефтегазоводоразделителях с подогревом продукции // Нефтяное хозяйство. - 2012. - № 5. - с. 96-98.

Влияние технологических режимов на энергопотребление установки фракционирования нефти

В.В. Норин, А.В. Вольф

Научный руководитель — к.т.н., доцент М.А. Самборская Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, norin.vladislav@yandex.ru

В связи с широкой распространённостью процессов первичной переработки нефти остро стоит проблема энергосбережения. Учитывая высокие энергозатраты на фракционирование нефти и относительно низкий КПД процесса, перед проектировщиками и персоналом установки стоит задача снижения энергозатрат без потери качества продукта. Фактически, это задач оптимального проектирования и оптимальной эксплуатации установки. Проблема решается путём создания математической модели установки в одной из сред математического моделирования и проведения численного эксперимента, направленного на разработку оптимальной технологической схемы и/или оптимального технологического режима. Самыми распространенными средами математического моделирования подобных процессов являются Pro II и HYSYS.

Цель работы - выполнить анализ затрат энергии на фракционирование нефти и дать рекомендации по организации энергосберегающих режимов эксплуатации с использованием математической модели установки.

Существует ряд способов повышения энергоэффективности процесса ректификации, связанных с оптимизацией технологической схемы, основанных на приведении данного процесса к гипотетически обратимому.

К таким подходам относится, например, распределённый подвод тепла к исчерпывающей и отвод тепла от укрепляющей частей колонны. Данный подход возможно реализовать в виде колонн с внутренней теплоинтеграцией типа HLDiC [1].

Другой особенностью обратимой ректификации является разделение по первому классу фракционирования с полностью распределенными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью. Для реализации данной особенности предложены два решения, а именно, использование комплексов с полностью (FTCDS) или же частично (PTCDS) связанными тепловыми и материальными потоками. Подобное конструктивное оформление позволяет снизить энергозатраты до 30 %, по сравнению с классическими схемами ректификации [2].

В процессах фракционирования нефти широко распространены схемы с колонной отбензинивания и основной атмосферной колонной, с промежуточными отборами и циркуляционными орошениями.

Математическая модель такой установки мощностью 100 тыс.т./год

была разработана авторами в среде Pro II (рис. 1).

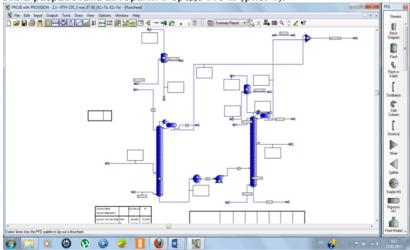


Рис. 1. Технологическая схема установки фракционирования нефти

На математической модели выполнен численный эксперимент по организации энергосберегающих режимов эксплуатации.

План эксперимента, предусматривал варьирование флегмововых чисел колонн в пределах 5 % от их рабочего значения и расхода греющего пара, подающегося на колонну K-2, в пределах 2-5 % от массового расхода мазута.

В качестве целевой функции были приняты суммарные затраты энергии на подогрев потоков питания, создание потока пара и отвод тепла в конденсаторах колонн. Отыскивался минимум целевой функции при ограничениях на качество и выход продуктов.

В результате работы сделаны выводы о наборе технологических параметров, обеспечивающих энергосберегающий режим работы установки.

Список литературы

- Тимошенко А.В., Анохина Е.А. // Ползуновский вестник. 2010. Вып. 3. С. 134-136.
- 2. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тациевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. // Вестник МИТХТ. Т. 6. Вып. 4. С. 28-36.

Реологические свойства деасфальтизатов висбрекинг-остатка западносибирской нефти

А.М. Петров

Научный руководитель — к.т.н., доцент С.В. Дезорцев Уфимский нефтяной государственный технический университет

Процессы деасфальтизации нефтяных остатков с применением в качестве растворителей н-алканов C_3 - C_5 являются эффективным решением для дополнительного отбора дистиллятных фракций из вторичных остатков нефти [1, 2]. Известно, что в области вязкого течения поведение многокомпонентных органических систем (в том числе НДС) может быть описано уравнением Френкеля для кинетической теории течения жидкостей [3-5]:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{(\Delta Ea/RT)} \tag{1}$$

где η - вязкость динамическая; ΔEa - энергия активации вязкого течения; T - абсолютная температура; η_0 - предэкспонента уравнения Френкеля, R - универсальная газовая постоянная.

Основной задачей работы является изучение влияния углеводородных растворителей C_5 - C_7 на динамическую вязкость деасфальтизатов (ДА) тяжелого остатка висбрекинга (ВБО) гудрона 3CH.

Исследовались ДА, полученные в лабораторных условиях по способу Гольде [2] однократной деасфальтизацией углеводородными растворителями висбрекинг-остатка 3СН (исходное сырье — гудрон). Остатки растворителей удаляли испарением в воздушном термостате при температуре, на 20 °С превышающей температуру кипения растворителя. Использовались н-алканы от C_5 - C_7 (марки ч.д.а.) и петролейный эфир фракции 40/70 (содержание н-гексана 21,2 % масс.).

Реологические характеристики ДА и ВБО измерялись на ротационном вискозиметре Brookfield модели DV-II+ Рго в интервале температур от 293 K до 433 K с шагом 20 K. Значения энергии активации вязкого течения E_a и $Ln\eta_0$ получены из полулогарифмических зависимостей динамической вязкости от обратной температуры. Обработку

данных проводили методом наименьших квадратов. Материальный баланс деасфальтизации ВБО гудрона ЗСН приведен в таблице 1. Наибольший выход ДА наблюдается при деасфальтизации ВБО гудрона ЗСН н-гептаном, наименьший — н-гексаном. Результаты расчета E_a и $Ln\eta_0$ для полученных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 1. Материальный баланс процесса деасфальтизации ВБО ЗСН

углеводородными растворителями

Взято/получено			Растворители							
		Н-пентан		Н-гексан		Н-гептан		ПЭ 40/70		
		Γ	%	Γ	%	Γ	%	Γ	%	
	Сырье	30,73	100,00	21,58	100,00	32,36	100,00	32,36	100,00	
ВБО	CAB	6,86	22,33	5,10	23,64	5,52	17,06	6,89	20,70	
3CH	ДА	23,87	77,67	16,48	76,36	26,84	82,94	25,47	79,30	
	Итого	30,73	100,00	21,58	100,00	32,36	100,00	32,36	100,00	

Таблица 2. Значения E_a и Lnn₀ деасфальтизатов

	Коэффициенты в уравнении Френкеля (1)					
Образец	Еа, кДж/моль	Ln η ₀ (Πa·c)	Коэффициент корреляции			
ВБО ЗСН	83,73987	-25,619	≈0,99			
Пентановый деасфальтизат	70,083216	-23,626	≈0,99			
Гексановый деасфальтизат	70,816989	-24,265	≈0,99			
Гептановый деасфальтизат	62,400621	-21,975	≈0,99			
Деасфальтизат ПЭ	57,87915	-21,23	≈0,99			

Наименьшими абсолютными значениями E_a и $Ln\eta_0$ обладает \overline{AA} ВБО 3CH, полученный с использованием ПЭ. Наибольшие абсолютные значения E_a и $Ln\eta_0$ имеет исходный ВБО. Для всех рассмотренных полулогарифмических линейных зависимостей коэффициенты корреляции имеют значение $R\approx 0.99$. Таким образом, реологические свойства ДА, полученных из ВБО 3CH с применением легкокипящих углеводородных растворителей, могут быть адекватно описаны уравнением (1) Френкеля для кинетической теории течения жидкостей.

Литература

- 1. Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Теляшев Э.Г. Современные процессы сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. 208 с. Серия «Библиотека нефтепереработчика».
- 2. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Химия, 1980. - 179 с.
- 3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 589 с.
- Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288 с.

 Доломатов М.Ю., Ишкинин А.А. Закономерности вязкотекучего состояния пеков различной природы // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. № 3. – с. 92-94.

Классификация палеозойских нефтей Юго-востока Западной Сибири с помощью кластерного анализа

М.И. Пикалова

Научные руководители— д.г.-м.н. И.В. Гончаров, к.т.н. О.Е. Мойзес Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, PikalovaMI@mail.ru

Для генетической классификации нефтей можно использовать различные подходы: кластерный анализ, корреляционные зависимости, векторный анализ и т.д. Во всех этих подходах используется различный набор данных. В данной работе был выбран кластерный анализ, как один из эффективных методов классификации. Преимуществом данного подхода является то, что он позволяет одновременно оценивать близость нефтей по нескольким молекулярным параметрам. Использование этого анализа позволит выделять подтипы палеозойских нефтей Юго-востока Западной Сибири.

Экспериментальные исследования проводились в лаборатории Геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть». Были исследованы 13 проб типичных представителей палеозойских нефтей Юго-Востока Западной Сибири и на молекулярном уровне были проведены сравнения по биомаркерным параметрам, по содержанию и составу которых можно судить о типе органического вещества, условиях осадконакопления и уровне катагенеза

Кластерный анализ проводился для 13 типичных представителей палеозойских нефтей по 13 биомаркерным параметрам (отношение углеводородов биомаркеров). Под углеводородами-биомаркерами понимают молекулы органических соединений, унаследовавшие химическую структуру и многие элементы стереохимии от живых организмов. В составе биомаркеров в наибольших концентрациях встречаются следующие гомологические ряды насыщенных углеводородов: нормальные алканы (н), ациклические изопренаны (и), 2- и 3-метилалканы, стераны, гопаны, три- и тетрациклические терпаны и некоторые другие углеводороды – гаммацеран, олеанан.

Принцип кластерного анализа, применяемого в данной работе, состоит в последовательном объединении групп элементов сначала самых близких, а затем все более отдаленных друг от друга. Данный анализ позволил одновременно оценивать близость нефтей по не-

скольким биомаркерным параметрам (13 параметров), что значительно упростило процедуру анализа результатов экспериментов. Результаты кластерного анализа приведены в виде дендрограммы.

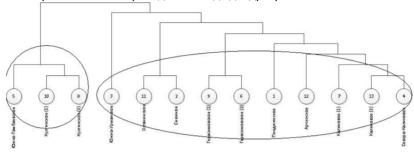


Рисунок 1. Результаты кластерного анализа в виде дендрограммы

По результатам кластерного анализа (рисунок 1) установлено, что палеозойские нефти Юго-востока Западной Сибири разделяются на два кластера. На рисунке 2 также наглядно представлено, что все 13 нефтей разделяются на 2 группы.

На этих примерах показано, что кластерный анализ позволяет объединять нефти в кластеры, при этом учитывается близость образцов по всем параметрам одновременно, что дает результат сопоставимый с исследованиями, проводимыми другими методами.

Список используемой литературы

- 1. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 181 с.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. «The biomarker guide. Cambridge», U.K., 2005, 1155 p.

Моделирование процесса обезвоживания нефти в нефтегазоводоразделителе с подогревом продукции

А.А. Салищева

Научный руководитель— к.х.н., доцент Ушева Н.В. Томский политехнический университет

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, babanaka18@sibmail.com

Большинство крупнейших нефтяных месторождений России, находящихся в настоящее время на поздних стадиях разработки, характеризуются значительными объемами попутно добываемой пластовой воды. При её концентрации в продукции скважин более 50 % возникают сложные множественные эмульсии с прочной бронирующей обо-

лочкой, распределенные в объеме свободной неэмульгированной воды. Такие эмульсии не поддаются разделению на фазы лишь за счет действия сил гравитации. Одним из распространенных методов разрушения нефтяной эмульсии является нагревание жидкости и создание условий для оседания или обеспечения времени задержки, способствующих процессу сепарации. На этом принципе работает современная установка нефтегазоводоразделителя с подогревом, называемая «Heater-Treater».

Использование новейших технологий, реализованных в блочнокомплектных трехфазных нефтегазоводоотделителях позволяет сократить количество оборудования на технологической площадке, повысить производительность аппаратов и экономическую эффективность. В настоящее время эти установки используются в крупнейших нефтегазодобывающих компаниях России, таких как ОАО «Роснефть», ТНК-ВР, ОАО «Газпром нефть», ОАО «Татнефть» и др. На них одновременно осуществляются процессы нагрева, предварительного разгазирования и обезвоживания нефти [1].

Актуальным является то, что при эксплуатации таких действующих установок нефтегазоводоотделения объективно возникают технологические проблемы, обусловленные, в первую очередь, с выработкой нефтяного месторождения, изменением компонентного состава пластовой смеси, требованиями к качеству товарной продукции и т.п., что обуславливает необходимость непрерывного анализа основных технологических показателей процесса.

Вместе с тем, наиболее эффективным решением этой проблемы является, в настоящее время, применение технологических моделирующих систем, базирующихся на физико-химических основах процессов, и методе математического моделирования с учетом накопленного опыта эксплуатации технологии промысловой подготовки нефти [2].

На кафедре XTTuXK разработаны моделирующие системы технологии промысловой подготовки нефти, газа и газового конденсата которые позволяют рассчитывать: процессы сепарации, каплеобразования и отстаивания, различные варианты технологических схем, выбирать технологические режимы работы промышленных установок. Так как данная моделирующая система является «открытой», т.е. может дополняться новыми модулями процессов, целью работы является формирование модели аппарата Heater-Treater, интегрированной на основе моделей стадий каплеобразования, сепарации, отстаивания и тепловых процессов и совмещение ее с уже имеющимися блоками.

Для этого необходимо: разработать математическое описание каждой стадии процесса; метод численной реализации предложенной ма-

тематической модели; адаптировать математическую модель к конкретному месторождению, для оптимизации которого она будет использована; определить соответствие результатов расчета основным теоретическим закономерностям.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые в разрабатываемой моделирующей системе сформирована математическая модель нефтегазоводоразделителя с подогревом продукции, позволяющая на качественно новом уровне оценивать эффективность технологического режима, прогнозировать качество и количество товарной продукции и т.д.

Таким образом, исследован процесс разделения нефти Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения в блочно-комплектном трехфазном нефтегазоводоразделителе с подогревом. Сформирована модель данного аппарата на основе моделей каплеобразования, сепарации, отстаивания и тепловых процессов. Технологические параметры: температура 30 °C и давление 2,2 Мпа; обводненность на выходе из аппаратов изменялась от 3 до 4,7 %.

Применение модели данного аппарата для оптимизации процесса целесообразно, поскольку даже незначительное изменение в технологическом процессе позволит получить существенные экономические эффекты.

- 1. Тарасов М.Ю., Зырянов А.Б // Нефтяное хозяйство. 2012. № 5. С. 96-98.
- 2. Кравцов А.В., Ушева Н.В, Барамыгина Н.А. // Информационные системы и технологии. 2010. С. 226-230.

Влияние условий крекинга природных битумов разных месторождений на состав продуктов

Н.Н. Свириденко, Е.Б. Кривцов, А.К. Головко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.К. Головко Институт химии нефти СО РАН

634021, г.Томск, пр. Академический, 4, Россия, Dark elf26@mail.ru

В последние годы в мире наблюдается значительное увеличение количества тяжелых нефтей и природных битумов, поступающих на переработку [1]. В связи с этим широко ведутся исследования, направленные на с создание новых технологий переработки тяжелого углеводородного сырья, такого как природные битумы [2].

Цель работы: зависимость состава продуктов крекинга природных битумов от условий термообратоки.

В качестве объектов исследования были выбраны битумы Ашальчинского и Кармальского месторождений. Оба битума являются высо-

косернистыми (4,54 и 3,99 % мас. соответвенно), с высоким содержанием смол и асфальтенов. Стоит так же отметить, что отношение H/C в Кармальском битуме составляет 1,71, в Ашальчинском битуме - 1,52. Крекинг битумов проводился в автоклавах объемом 12 см³ при температуре 350 - 450 °C, продолжительности 40 – 120 минут.

Для установления термической стабильности компонентов битумов был проведен крекинг с продолжительностью 60 минут при температурах 350, 400 и 450 °C.

Увеличением температуры крекинга с 350 до 450 °C приводит к снижению выхода масел и асфальтенов в Кармальском битуме на 4 % и 0,4 %, и увеличению выхода газа на 0,6 %, кокса на 1 % смолистых компонентов на 2,8 % мас. При повышении температуры крекинга Ашальчинского битума с 350 до 450 °C снижается выход смолистых компонентов на 5,5 % и увеличивается выход газа 0,4 %, кокса 1,1 %, масел 2,8 % и асфальтенов на 1,2 % мас.

Анализ продуктов крекинга природных битумов при различных температурах показал, что увеличение температуры крекинга Кармальского битума приводит к увеличению содержания фракций НК-360 на 2,1 % мас. В продуктах крекинга Ашальчинского битума прирост фракций НК-360 составляет 5,5 % мас.

Для увеличения количества дистиллятных фракций был проведен крекинг битумов при 450 °C и продолжительности 60 – 120 минут.

Таблица 1. Материальный баланс и вещественный состав исходных битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений и продуктов их крекинга при $450~^{\circ}\mathrm{C}$

Образец		Выход, м	ac. %	Соста	х продуктов, %	
	Газ	Жидкие	Твердые	Масла	Смолы	Асфальтены
Ашальчинский битум	0	100	0	67,6	26,2	6,2
крекинг: 60 минут	0,4	98,5	1,1	70,4	20,7	7,4
120 минут	2,6	94,0	3,4	68,9	18,0	7,1
Кармальский би- тум	0	100	0	70,3	24,5	5,2
Крекинг: 60 минут	0,6	98,4	1,0	66,3	27,3	4,8
100 минут	1,8	96,2	2,0	73,7	17,1	5,4

В таблице 1 представлен состав продуктов крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов (в сравнении с исходными). Видно, что увеличение продолжительности процесса приводит к увеличению выхода газа, кокса, масел и асфальтенов в случае обоих битумов, а также снижению содержания смолистых компонентов.

Ofmanari	т ос	Содержа	ние фракци	й, % мас
Образец	Т _{н.к.} , °С	НК-200	200-360	НК-360
Ашальчинский битум	108,5	4,6	28,9	32,5
крекинг: 60 минут	113,0	7,2	30,8	38,0
120 минут	102,9	8,3	29,6	37,9
Кармальский битум	110,8	6,7	34,6	41,3
Крекинг: 60 минут	128,0	6,5	36,9	43,4
100 минут	74,0	12,7	39,4	52,1

Таблица 2. Фракционный состав исходных битумов Ашальчинского и Кармальского месторождения и их продуктов крекинга при 450 °C

Установлено (таблица 2), что увеличение продолжительности крекинга Ашальчинского битума до 120 минут приводит к снижению температуры начала кипения жидких продуктов на 5,6 °C, а также к увеличению выхода фракций НК-200 и НК-360 на 3,7 и 5,4 % мас. соответственно. Наилучшая продолжительность крекинга Кармальского битума составила 100 минут. При этой продолжительности процесса значительно снижается температура начала кипения жидких продуктов на 36,8 °C, а также наблюдается увеличение содержания фракций НК-200 и НК-360 на 6 и 10,8 % мас.

Список литературы

- Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромысловое дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
- 2. Брагинский О.Б. Мировой нефтегазовый комплекс. М.: Наука, 2004. 605 с.

Моделирование процесса гидрирования оксида углерода *О.В. Седельникова*

Научный руководитель — доцент, к.х.н. Н.В. Ушева; Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, olesya.sedelnikova@mail.ru

Новый этап развития технологий направлен на использование альтернативных источников топлива. Одним из таких способов, является процесс под названием синтез Фишера - Тропша, с помощью которого возможно получение синтетических углеводородов. По обзору литературных данных, можно отметить, что топливо полученное из нефтяного сырья имеет ряд недостатков, таких как низкое октановое число основной массы получаемого бензина, высокое содержание ароматических углеводородов, серо- и азотсодержащих соединений, что не позволяет российскому рынку конкурировать с зарубежными произво-

дителями [1]. В свою очередь, процесс Фишера- Тропша (Ф-Т) дает возможность производства синтетического жидкого топлива, неотстающего по качеству от европейского стандарта, путем гидрирования оксида углерода, полученного из природного газа. Где продуктами данного процесса могут быть: углеводороды — от метана до твердых парафинов, спирты, карбоновые кислоты, эфиры, альдегиды и т.д. [2].

Целью данной работы является исследование процесса ФТ на математической модели, с помощью которой можно сделать выводы о целесообразности использования данного синтеза, и влияния технических параметров на качество получаемого топлива.

В промышленности используются два основных вида катализаторов: кобальтовые и железные. Эффективность обоих — является достаточно высокой, но при разных условиях, так на железных катализаторах осуществляется процесс при температуре 250-300 °C и давлении 0,1-1 МПа, на кобальтовых — при температуре 200-240 °C и давлении 0,1-1 МПа. Различие есть и в выходе олефиновых фракций, если на кобальтовых катализаторах он составляет от 10-20 % от общего числа C^{2+} , то на железных — 50 и более %, при этом содержание олефинов в легких фракциях больше, чем в тяжелых [1].

Говоря об аппаратурном оформлении процесса, можно выделить основные виды промышленных реакторов, в числе которых реакторы с неподвижным и псевдоожиженным слоями катализатора, барботажные колонны, реакторы с каталитическими мембранами и т.д.

Для составления математической модели, был учтен процесс на

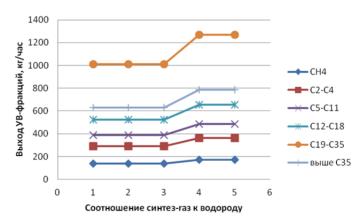


Рисунок. Зависимость изменения выхода углеводородных фракций от соотношения оксид углерода - водород

железном катализаторе в трубчатом реакторе с неподвижным слоем. Был проведен расчет на математической модели, учитывающий влияние технологических параметров на данный процесс. Интервалы варьирования параметров имеют следующие значения: давление от 0,9 до 1,8 МПа; температура от 513 до 553 K; соотношение оксида углерода к водороду от 1,2-1 до 2,2-1; диаметр трубки 0,03 - 0,05 м.

В результате проведенной работы, получены зависимости, одна из которых приведена на рисунке.

Таким образом, с применением математического моделирования определены оптимальные условия проведения синтеза Фишера-Тропша.

Список литературы

- Е.В. Сливинский, Г.А. Клигер, А.Е. Кузьмин, А.В. Абрамова, Е.А. Куликова. Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии // Рос. хим. ж. (ж. рос. хим. обш-ва им. Менделеева). – 2003. - т. XLVII. № 6 - С. 12-29.
- Н.В. Ушева, А.И. Левашова, О.Е. Мойзес, И.М. Федяева, А.В. Кравцов. Моделирование технологических процессов синтеза Фишера – Тропша // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. № 7. – С. 93-95.

Исследование термодинамических и кинетических закономерностей протекания реакций в процессе гидродепарафинизации дизельного топлива

Г.Ю. Силко, Н.С. Белинская

Научный руководитель— Е.Н. Ивашкина д.т.н., доцент Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, silkogalina@sibmail.com

Процесс каталитической гидродепарафинизации в последние годы находит всё большее применение на нефтеперерабатывающих заводах России. Данный процесс предназначен для производства экологически чистого летнего и зимнего дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы и полиароматических углеводородов. Задача производства дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами, удовлетворяющих современным экологическим требованиям, особенно актуальна на сегодняшний день.

С использованием метода математического моделирования возможно создание компьютерной моделирующей системы процесса де-

парафинизации и его оптимизация с целью увеличения ресурсоэффективности производства низкотемпературных дизельных топлив [1].

Для повышения качества оптимизации процесса, математическая модель должна быть максимально чувствительна к изменению состава используемого сырья, поэтому одним из важнейших этапов разработки высокоэффективной модели является определение реакционной способности участвующих компонентов.

Кинетическая модель процесса гидродепарафинизации составлена согласно разработанной схеме превращений (рис. 1), ее программная реализация осуществлена с применением языка программирования Pascal. В ходе решения обратной кинетической задачи определены кинетические параметры модели.

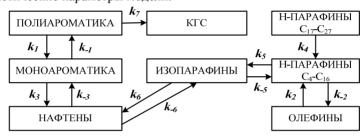


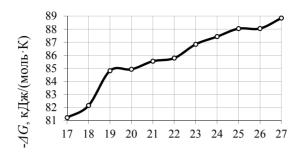
Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов процесса гидродепарафинизации: КГС – коксогенные соединения

На примере реакции гидрокрекинга покажем зависимость реакционной способности н-парафинов от длины цепи углеводорода.

Таблица 1. Реакционная способность углеводородов в ходе протекания реакций гидрокрекинга

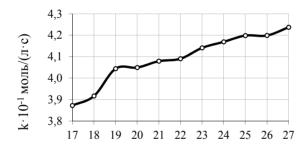
Гидрокрекинг н-парафинов	$\Delta \emph{G}$, кДж/моль	<i>k</i> , моль/(л·с)
Гидрокрекинг C ₁₇ H ₃₆	-81,21	3,87·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{18}H_{38}$	-82,14	$3,92 \cdot 10^{1}$
Гидрокрекинг $C_{19}H_{40}$	-84,81	4,05·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{20}H_{42}$	-84,92	4,05·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{21}H_{44}$	-85,54	4,08·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{22}H_{46}$	-85,78	4,09·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{23}H_{48}$	-86,84	$4,14\cdot10^{1}$
Гидрокрекинг $C_{24}H_{50}$	-87,43	4,17·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{25}H_{52}$	-88,04	4,20·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{26}H_{54}$	-88,05	4,20·10 ¹
Гидрокрекинг $C_{27}H_{56}$	-88,85	4,37·10 ¹

Изменение реакционной способности веществ с увеличением атомов углерода в молекуле возрастает линейно (рис. 2, 3).



Число атомов углерода

Рис. 2. Реакционная способность н-парафинов $C_{17}-C_{27}$ в реакции гидрокрекинга



Число атомов углерода

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции гидрокрекинга н-парафинов $C_{17}-C_{27}$ от числа атомов в цепи углерода

Таким образом, определены константы скорости индивидуальных веществ, которые войдут в математическую модель, что позволит увеличить чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья.

Список литературы

1. Ивашкина Е.Н. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов: монография / Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов; ТПУ. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. –358 с.

Выполнено при поддержке гранта Президента РФ.

Разработка математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива

А.А. Татаурщиков

Научный руководитель— к.т.н., доцент Н.И. Кривцова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, fotoncat@yandex.ru

В последние годы отмечается возрастание роли и значения процессов гидроочистки нефтепродуктов, что связано с ужесточением требований к содержанию серы во всех видах топлива.

Целью данной работы является составление схемы превращений веществ, разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива.

В дизельной фракции сернистые соединения (СС) представлены сульфидами, гомологами и бензологами тиофена, в меньшей степени меркаптанами и дисульфидами [1].

При составлении математической модели процесса невозможно учесть реакции превращения всех индивидуальных компонентов, т. к. их количество в дизельной фракции достигает 300—400 веществ. Поэтому для сокращения списка протекающих реакций необходима формализация схемы превращений. При этом построенная на основании формализованной схемы превращений математическая модель должна оставаться чувствительной к составу перерабатываемого сырья. Только в этом случае она будет обладать прогнозирующей способностью.

Все группы серосодержащих органических соединений (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены) были формализованы в отдельные группы псевдокомпонентов по значению изобарно-изотермического потенциала их гидрирования водородом до соответствующих углеводородов и сероводорода. Формализованная схема превращений серосодержащих веществ представлена на рис. 1.



Рисунок 1. Формализованная схема превращений серосодержащих веществ в процессе гидроочистки дизельного топлива

Согласно формализованной схеме протекания реакций превращения сернистых соединений можно расписать скорости превращения и

составить кинетическую модель, учитывающую изменение концентраций каждого из псевдокомпонентов.

$$\begin{split} \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{M}}}{d\tau} &= -k_{1} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + k_{4} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{C}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + 2 \cdot k_{5} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{AC}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{C}}}{d\tau} &= -k_{4} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{C}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + k_{6} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ET}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{AC}}}{d\tau} &= -k_{5} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{AC}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{T}}}{d\tau} &= -k_{2} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{T}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{DT}}}{d\tau} &= -k_{6} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ET}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{DBT}}}{d\tau} &= -k_{3} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ABT}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{MB}}}{d\tau} &= k_{1} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + k_{2} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{T}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} + k_{3} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ABT}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + k_{4} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{C}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}}{d\tau} &= k_{1} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + k_{2} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{T}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} + k_{3} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ABT}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} + k_{4} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{C}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} \\ \frac{d\mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}}{d\tau} &= k_{1} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} - 2 \cdot k_{2} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{T}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} - k_{3} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ABT}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} - k_{4} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{C}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} \\ -k_{5} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{AC}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}} - k_{6} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{ET}} \cdot \mathcal{C}_{\mathrm{H_{2}}}^{2} \end{aligned}$$

где M — меркаптаны; C — сульфиды; $\mathcal{A}C$ — дисульфиды; T — тиофены; $\mathcal{B}T$ — бензотиофены; $\mathcal{A}\mathcal{B}T$ — дибензотиофены; $\mathcal{Y}\mathcal{B}$ — углеводороды; H_2 — водород; $H_2\mathcal{S}$ — сероводород, k — константа скорости реакции.

Начальные условия t = 0, $C_i = C_{0i}$, где i – соответствующее CC (меркаптан, сульфид, тиофен и т. д.).

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы k_1 – k_6 являются эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для численной реализации модели проводится оценка этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных по концентрациям веществ в сырье и продукте реакций.

Список литературы

1. Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив. – Казань: Изд-во КГТУ, 2008. – 104 с.

Анализ технологических схем сбора и подготовки нефти с применением компьютерной моделирующей системы

Е.С. Хлебникова

Научный руководитель - к.х.н., доцент XTT и XK, Н.В. Ушева Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, elena.khle@gmail.com

Основными задачами нефтегазодобывающей промышленности на этапе ее развития являются повышение эффективности разработки месторождений и обеспечение стабильности уровня добычи нефти и

газа. Успешность решения данных задач во многом определяется оптимальной системой обустройства месторождений, а именно требует выполнения анализа соответствия технологии подготовки нефти и газа прогнозному профилю добычи.

В процессе разработки нефтяного месторождения меняются объемы добычи, и, следовательно, меняется фактическая загрузка аппаратов. Так, при вводе в эксплуатацию новых кустовых площадок производительность действующего оборудования может быть не достаточна для подготовки всего объема добычи нефти и газа.

Целью данной работы является разработка модели оценки достаточности пропускной способности оборудования, входящего в состав установок подготовки нефти, для чего были рассмотрены методики расчета двух- и трехфазных сепараторов, отстойников, резервуаров, факелов и т.д. [1, 2, 3].

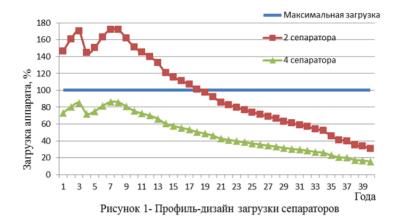
Расчет сепарационного оборудования осуществляется в 4 стадии: оценка производительности сепаратора заданного объема по газу (с учетом и без каплеотбойника), по нефти и по воде [2], расчет констант фазового равновесия на основании уравнения состояния Ридлиха-Квонга-Соаве [1]. Анализ факельных систем проведен согласно ПБ 03-591-03, при проектировании аппаратов по процессам водоотделения рассчитывалась максимальная производительность по обезвоженной нефти.

В результате осуществляется сравнение перспективных условий эксплуатации с максимально допустимыми параметрами производительности.

На рисунке 1 приведены результаты расчета трехфазного сепаратора: прогнозные уровни загрузки по жидкости (вода+нефть) действующих 2-х сепараторов и вариант загрузки сепараторов при включении в схему 2-х дополнительных аппаратов.

Загрузка аппаратов по общему расходу (рис. 1) при включении в схему 2-х дополнительных сепараторов установится в пределах нормы, максимальная загрузка придется на 7-ой год и составит 86 %.

Разрабатываемая модель позволит оценивать рассматриваемые варианты работы аппаратов по годам при разработке месторождений, обосновывать необходимость проведения реконструкций, и в дальнейшем определять технико-экономические характеристики по отдельным объектам и месторождению в целом.



Список литературы

- 1. James P. Brill and H. Mukherjee // Multiphase Flow in Wells, SPE Monograph, Henry L. Dogherty Series, Vol. 17, 1999, 149 p.
- 2. Arnold K. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Vol. 1. // Oxford, UK: Elsevier, 2008 462 pages.
- 3. GPSA Engineering Data Book, Vols. 1 and 2 // Gas Processors Suppliers Association, 10th Ed., 1987 568 pages.

Научный руководитель— доц., к.т.н. Н.В. Чеканцев Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, SonicSky24@gmail.com

Основой любого нефтеперерабатывающего завода являются каталитические процессы, от оптимальной работы которых зависит себестоимость и конкурентоспособность продуктов нефтехимии и нефтепереработки. Поэтому одним из определяющих факторов эффективного функционирования предприятия в целом является прогноз свойств катализаторов на основе анализа текущих технологических и эксплуатационных параметров и принятие рациональных управляющих решений по технологическим режимам для интенсификации режимов эксплуатации установок [1].

В рамках данной работы был составлен прогнозный режим регенерации катализатора RG-582 для Стрежевского НПЗ. На первом этапе было определено количество кокса, накопленного на катализаторе: за

весь период работы с 2004 года оно составило ок. 2,63 % масс (примерно $100~\rm kr$).

Для анализа регенерационных циклов использовалась программа «Регенерация», позволяющая проводить расчёт стадий выжига коксогенных структур и окислительного хлорирования. На стадии оксихлорирования расчет позволяет определять ключевые параметры процесса — оптимальную подачу хлорорганики в реактор, водно-хлорный баланс [2].

Для достижения желаемой цели процесса окислительного хлорирования очень важно поддерживать значение конверсии хлороводорода в хлор на необходимом уровне. Согласно имеющемуся опыту регенерации катализатора риформинга RG-582 на установке ЛЧ-35-11/1000 (ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез»), при оксихлорировании требуется поддержание расхода дихлорэтана на постоянном уровне. При этом регулирование конверсии в ходе процесса происходит за счет содержания кислорода в регенерационном газе. Анализ данных регенерационных циклов показал, что оптимальное значение конверсии хлороводорода в хлор лежит в диапазоне 30-35%.

Ниже приведен график расчетного значения конверсии HCl в Cl_2 для режима оксихлорирования катализатора RG-582 OOO «Стрежевской HПЗ». Проведенные расчеты показывают, что в ходе процесса ее необходимо поддерживать на уровне 20-30 % (Рис. 1).

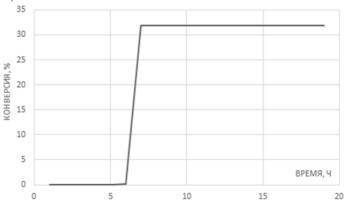


Рисунок 1. Теоретическое значение конверсии HCl в Cl_2 (давление 6 атм. и температура в сепараторе - 25 °C)

В целом по работе можно сделать следующие выводы:

1. При степени превращения HCl в Cl_2 равной около 20–30 % стадия окислительного хлорирования проходит наиболее эффективно;

- 2. Для катализатора RG–582 ООО «Стрежевской НПЗ» была рассчитана стадия выжига, время горения составило около 122 часов; при выжиге потребуется 351 кг NaOH и 356 литров дихлорэтана; определенны необходимый расход дихлорэтана и NaOH для различных технологических условий стадии оксихлорирования, требуемое количество дихлорэтана составит 39–54 литров; NaOH 34–46 кг;
- 3. Регулирование величины степени конверсии хлороводорода в хлор при различных условиях возможно за счёт изменения концентрации кислорода в воздухе, подаваемом в реактор во время регенерации, а так же, за счет различного расхода хлорагента; таким образом, повысить эффективность процесса оксихлорирования возможно с использованием компьютерной программы, которая рассчитывает конверсию хлороводорода при заданных условиях.

Список литературы

- 1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. 224 с.
- 2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: Учебное пособие. Томск: Издво ТПУ, 2004. 170 с.

Проект блока фракционирования стабильного газового конденсата

Е.В. Шеина

Научный руководитель — ст. преп. О.А. Реутова ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского» 644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55-A,iuneva.nova@gmail.com

Достоинствами стабильного газового конденсата (СГК) как сырья первичной переработки является высокое содержание фракций, выкипающих до 350 °C, отсутствие воды и углеводородов C_1 - C_3 , а также содержание солей менее 3 мг/л [1]. Все это позволяет перерабатывать СГК на НПЗ без предварительного обессоливания и обезвоживания и обеспечивает повышение выхода моторных топливных фракций и глубины первичной переработки.

Целью проекта является расчет конструктивно-режимных параметров работы блока фракционирования стабильного газового конденсата, обеспечивающих получение продуктов необходимого качества.

Задачи проекта:

1. Построение модели установки в программном продукте «Unisim Design»;

2. Gроведение компьютерного эксперимента: выбор оптимальных технологических показателей для получения заданных продуктов (бензин – НК - 180 °C, компонент TC-1, дизельное топливо летнее).

Двухколонная схема установки первичной переработки широко применяется на Российских заводах [2]. Функция отбензинивающей колонны – предварительное испарение легких фракций нефти для повышения четкости их последующего фракционирования в атмосферной колонне [3]. При переработке СГК нагрузка по парам на колонну предварительного испарения увеличивается.

Разработана модель блока фракционирования СГК в среде UniSim Design. Сырьевой поток СГК задан кривой разгонки.

Модель с отбензинивающей колонной (рис. 1) учитывает особенности сырья и включает в себя следующие технологические решения:

- 1. Атмосферная колонна с двумя циркуляционными орошениями и двумя отпарными секциями, из которых предусматривается вывод двух боковых погонов;
- 2. При этом:
- 2.1. В первом стриппинге происходит отбор топлива ТС, подвод тепла рибойлером;
- 2.2. Во втором стриппинге происходит отбор летнего дизельного топлива, подвод тепла водяным паром для отпарки легких углеводородов.
- 3. Нестабильный бензин объединяется в один поток с двух колонн.

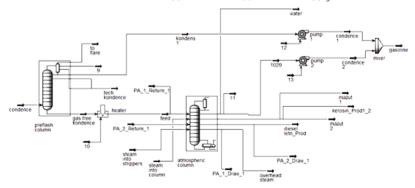


Рис. 1. Модель Установки фракционирования стабильного газового конденсата в среде UniSim Design

На модели проведен эксперимент по подбору оптимального режима для получения продуктов заданного качества — бензиновой, керосиновой и дизельной фракций.

Выволы:

- 1. Разработана модель установки фракционирования СГК в среде UniSim Design производительностью 137 000 кг/ч.
- 2. Подобраны оптимальные технологические показатели для получения заданных продуктов: бензиновой фракции (HK 180 °C) 109 т/ч, компонента TC-1 20 т/ч, дизельного топлива летнего 7,5 т/ч.

Список литературы

- Бабынин А.А., Нисабуллина А.И., Шувалов А.С., Харлампиди Х.Э. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 5. С. 44–50.
- 2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А., Кабанов Н.И. Технология переработки газа и конденсата. М.: Недра, 1999. 360 с.
- 3. Scott W. Golden. // Revamps & Operations. Ptq special report. 2005. P. 11–14.

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

И.В. Якупова

Научный руководитель— профессор, д.т.н. Э.Д. Иванчина Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, yakupovaiv@tpu.ru

Каталитический риформинг бензинов — один из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Катализатор — наиболее важная составляющая риформинга. Практика показывает, что максимальная эффективность промышленного процесса риформинга может быть достигнута при рациональном и эффективном использовании контакта. Для этого 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. Реализация этого наукоемкого метода определила объективность постановки и актуальность выполнения настоящей работы.

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 положена математическая модель процесса каталитического риформинга

бензинов, которая учитывает физико-химические закономерности превращения углеводородов реакционной смеси и дезактивацию катализатора.

При оценке эффективности катализатора были рассчитаны текущая и оптимальная активности катализатора в течение четвертого межре-01.06.2011 генерапионного пикла эксплуатации (c его 02.05.2012 гг.) с использованием программы «Контроль работы катализатора». Результаты мониторинга приведены на рисунке 1, где показано, что текущая активность, которая определяется технологическими условиями, составом сырья и числом активных центров на поверхности катализатора в течение всего периода эксплуатации значительно отличается от оптимальной активности (самая большая разница составила 0,4 пункта). Отклонение от оптимального режима сказывается на таких показателях работы катализатора, как скорость коксонакопления и выход целевого продукта. Например, суммарное количество кокса на катализаторе на 2 % мас. выше суммарного количества, которое наблюдалось бы при работе на оптимальной активности. Этот вывод также подтверждается результатами расчета выхода катализата.

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 (уменьшение содержания ароматических углеводородов с 57,29 до 46,98).

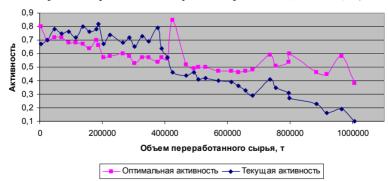


Рис. 1. Сравнение текущей и оптимальной активности катализатора

Таким образом, выполнены расчеты текущей и оптимальной работы катализатора, оценена степень влияния состава сырья, исследо-

вано влияние технологических режимов, 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 закоксовыванием и старением катализатора.
- 2. Количество кокса на катализаторе при текущей активности на 2 пункта выше оптимального значения.

Секпия V.

Химическая технология редких элементов

Электролизер осаждения золота из тиомочевинных растворов П.Л. Аманбаев

Научный руководитель — к.х.н., доцент В.П. Дмитриенко Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, daleramanbayev@gmail.com

Актуальность работы

В связи с крайней токсичностью цианистых соединений, ведется разработка технологий с использованием альтернативных реагентов для гидрометаллургической переработки золотосодержащего сырья, одним из которых является тиомочевина $CS(NH_2)_2$. Технология тиомочевинного выщелачивания золота была разработана сотрудниками кафедры XTPЭ ранее применительно к концентрату месторождения «Копто»

Цель работы

Целью данной работы является проектирование электролизера обеспечивающего извлечение золота свыше 85 % при объемном расходе продуктивного раствора до 2500 л/час.

Электролизер: конструкция, технологическая схема процесса

Электролизер по требованию заказчика ОАО «Алданзолото ГРК» должен удовлетворять следующим технологическим требованиям:

- Соответствие схеме электролитического осаждения;
- Объемный расход 2500 л/час;
- Минимальная степень извлечения золота 85 %.

Были сделаны необходимые материальные, конструктивные и энергетические расчеты, на основании которых был спроектирован электролизер. За основу для проектирования электролизера был взят аппарат [1], разработанный в НИ ТПУ. Результат представлен на рис. 1.

Корпус аппарата сварной, имеет прямоугольную форму со скошенным дном и изготовлен из полипропилена, что делает его устойчивым к работе в химически активных средах. Для предотвращения деформации стенок аппарата под давлением раствора корпус усилен металлическим каркасом из труб прямоугольного профиля, также защищенных тонким слоем полипропилена. Катоды и аноды изготовлены из листо-

вого титана. Материал анодной коробки — полипропилен. Разделение катодного и анодного пространства анионообменной мембраной необходимо для предотвращения окисления тиомочевины на аноде. Токовая нагрузка до 3000 А. Подвод тока осуществляется посредством мелных шин.



Рисунок 1. Электролизер осаждения золота из тиомочевинных растворов. а - электролизер в сборке, б - катод, в - анодная коробка

Конкурентные преимущества

Ближайшим аналогом изготовленного аппарата, является электролизер производства ОАО «Завод Труд», корпус которого изготовлен из титана, медленно корродирующего в агрессивных средах и более дорогого. Платиновая сетка в качестве анода высокоэффективна, однако ее стоимость крайне высока по сравнению с титаном. Анодные коробки в разработанном электролизере служат так же перегородками, с помощью которых увеличивается время пребывания электролита в электролизере и удваивается количество электродов, что позволяет увеличить съем золота при одинаковых габаритных размерах корпуса электролизера. Дно электролизера НИ ТПУ выполнено под наклоном, что позволяет производить слив осадка золота через один вентиль. В аппарате ОАО «Завод Труд» число вентилей зависит от числа катодов, что усложняет обслуживание аппарата. Работы проводились совместно с ООО «Промгеотехнологии», г. Томск.

Результаты

Создана рабочая документация на изготовление электролизера; изготовлен и испытан электролизер; электролизер поставлен заказчику. В настоящее время проводятся пуско-наладочные работы.

Список использованной литературы

 Патент РФ № 2007111306. Устройство извлечения металлов электролизом / Дмитриенко В.П.

Аппарат получения металлического никеля из хлоридного раствора

Е.А. Баймуканов

Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

В современной металлургии основными методами извлечения металлического никеля из растворов являются электролитический и цементационный. В зависимости от состава руды, технологической особенности производства, выбирается тот или иной способ. Также большим значением для любого производства являются экономичность, простота конструкции и срок эксплуатации аппарата.

В настоящее время существуют различные типы аппаратов для цементации, все они различаются по уровню сложности конструкции и рассчитаны для определенных типов химических реакции. Однако, для извлечения никеля из хлоридного раствора необходим более простой и экономичный аппарат.

Для решения этой проблемы был спроектирован основной аппарат номинальным объемом $50 \, \mathrm{m}^3$ для получения металлического никеля цементацией из хлоридного раствора (V = $34,56 \, \mathrm{m}^3$) — емкостной цементатор с рамной мешалкой (мощность N = $2981 \, \mathrm{BT}$) и рубашкой (площадь нагрева $39,3 \, \mathrm{m}^2$). Для организации производства $1500 \, \mathrm{тонh}$ никеля в цементационном реакторе необходимо $282036 \, \mathrm{m}^3$ исходного раствора, $24325 \, \mathrm{kBT}$ электрической энергии, $9,9 \cdot 10^6 \, \mathrm{kBT}$ тепловой энергии. В ходе проектирования были проведены материальный, тепловой и аппаратурный расчеты. Был выполнен сборочный чертеж емкостного аппарата с рамной мешалкой и рубашкой.

Исследование кристаллической структуры тетрафторобромата бария

М.Ю. Войтенко, С.И. Ивлев, В.И. Соболев

Научный руководитель: Р.В. Оствальд, к. х. н., доцент Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, voytenkomax@mail.ru

Тетрафтороброматы щелочных и щелочноземельных металлов — вещества с общей формулой $Me(BrF_4)_n$, являющиеся перспективными фторирующими агентами в различных областях химии и химической технологии. Несмотря на заметное число исследований, посвящённых этому классу химических соединений, многие из их физико-химических свойств до сих пор либо отсутствуют в литературных источниках,

либо определены с недостаточной степенью достоверности. Это связано, прежде всего, со сложностью непосредственного их измерения вследствие высокой химической активности тетрафтороброматов [1].

Частично эту проблему позволяет решить применение современных методов компьютерного расчёта в химии твёрдого тела, позволяющих с достаточной для технологии точностью оценить значения некоторых физико-химических свойств индивидуальных веществ. Однако кристаллические структуры, необходимые для проведения таких расчётов, на сегодняшний день установлены не для всего ряда тетрафтороброматов. Целью данной работы являлось устранение этого пробела, а именно, определение кристаллической структуры тетрафторобромата бария.

Определение структуры проводилось по данным порошковой дифракции, что соединение $Ba(BrF_4)_2$ изоструктурно соответствующиму тетрафтороаурату, присутствующему в кристаллографической базе ICSD [2]. Допустимость такого предположения вытекает из того, что присутствующее в базе соединения $KBrF_4$ и $RbBrF_4$ изоструктурны $KAuF_4$ и $RbAuF_4$, соответственно.

Основные полученные результаты кристаллографического исследования представлены в таблице 1. Аксонометрическая проекции кристаллической структуры тетрафторобромата бария представлена на рисунке 1.

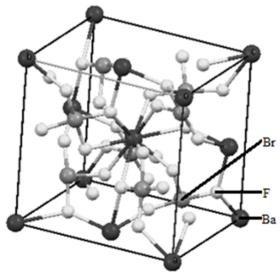


Рис. 1. Кристаллическая структура тетрафторобромата бария

Таблица 1. Основные результаты, полученные из данных рентгеновской

дифракции на порошке Ba(BrF₄)₂

Соединение	Пространствен- ная группа	Параметры решётки, Å	Z	R_p	R _{all}
Ba(BrF ₄) ₂	I-4	<i>a</i> =9.6435, <i>c</i> =8.0297	4	0.0427	0.06

В качестве дополнительного подтверждения правильности определения в данной работе был проведён *ab initio* расчёт кристаллических структур. Расчёт проводился в рамках теории DFT по методу псевдопотенциалов в программном комплексе ABINIT. Результаты, полученные по данному методу, имеют расхождение с экспериментальными данными порядка нескольких процентов, что, в целом, подтверждает корректность проведённого исследования.

Список литературы

- А.А. Опаловский. Фторгалогены щелочных металлов // Успехи химии. 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1674–1700.
- 2. Bergerhoff, G. & Brown, I.D. In "Crystallographic Databases", F.H. Allen et al. (Hrag.) Chester, International Union of Crystallography, (1987).

Исследование термического разложения силицида магния при малой скорости подвода реакционного газа

Е. О. Демидовская

Научный руководитель — к.х.н., доцент Р.И. Крайденко Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, katy330a@mail.ru

Известен способ получения кремния методом магнийтермического восстановления диоксида кремния, продуктами которой являются кремний, оксид магния и примесь силицида магния, с последующим разделением продуктов реакции с использованием соляной кислоты [1]. Наряду с растворением оксида магния происходит разрушение силицида с образованием паров силана (SiH₄). Силан при взаимодействии с водой, содержащейся в соляной кислоте, самовоспламеняется. В конечном итоге вновь образуется SiO₂. Для удаления силицида магния можно использовать термический обжиг в атмосфере воздуха. В основе лежит реакция взаимодействия силицида магния с кислородом с образованием оксида магния и кремния:

$$Mg_2Si + O_2 = 2MgO + Si [2].$$

Однако отсутствует информация о исследованиях по разложению Mg₂Si при малой скорости подвода реакционного газа.

Цель настоящей работы – изучить кинетику разложения силицида магния кислородом воздуха при температуре 550...650 °C при малой скорости подвода реакционного газа.

Данный эксперимент проводился методом непрерывного взвешивания реагирующей навески с автоматической регистрацией массы. Степень превращения определялась по увеличению массы. Температура поддерживалась с точностью ± 5 °C. Навеску порошка Mg_2Si в количестве 1 г в керамическом тигле помещали в реактор с электрическим обогревом, нагретый до заданной температуры. Низкая скорость подвода реакционного газа контролировалась устанавливаемой на тигле керамической крышкой. После окончания процесса разложения силицида магния, определяемое по установлению постоянной массы, тигель извлекали из реактора. Для исключения методической ошибки была проведена серия экспериментов из трех опытов.

Порошок, прошедший термическое разложение, подвергали выщелачиванию соляной кислотой. Далее раствор отфильтровывали, твердый остаток обрабатывали плавиковой кислотой для удаления оксида кремния. Затем оставшийся осадок, т.е. элементный кремний, промывали водой, отфильтровывали и сушили при 200 °C.

После проведения математической обработки стало очевидно, что степень разложения силицида магния изменяется во времени нелинейно. Максимальный рост степени разложения наблюдается в первые 5 минуты после начала процесса. За этот промежуток времени степень разложения составила 37-71 % масс. соответственно, для температур 550...650 °C. В последующие 10 минут рост степени разложения замедляется и далее изменяется линейно вплоть до окончания опыта. Увеличение температуры процесса разложения приводит к значительному увеличению степени разложения силицида магния.

Наибольший выход кремния от теоретического составил 98,6% при температуре 650 °C после 15 минут нагрева.

Разложение силицида магния при малой концентрации кислорода, вызванной низкой скоростью подвода реакционного газа, в отличии от проведенного ранее исследования [2], позволяет избежать окисления кремния с образованием диоксида кремния.

Математическая обработка кинетических данных разложения силицида магния при температуре 550...650 °C была проведена по уравнению Яндера:

$$\alpha = 1 - \left(1 - (0.819 \cdot \tau)^{1/2} \exp(-27737/RT)\right)^3$$

Энергия активации процесса составила величину 27,73 кДж/моль. Процесс протекает в переходной области, характеризующаяся соизмеримым сопротивлением кинетической и диффузионной стадий. Интен-

сификации процесса можно добиться, увеличив температуру протекания процесса и интенсивность перемешивания среды.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывол:

- 1. Энергия активации процесса в температурном интервале 550...650 °C составляет 27,73 кДж/моль.
- 2. Процесс протекает в переходной области.
- 3. Для интенсификации процесса необходимо увеличить температуру или интенсивность перемешивания.

Список используемой литературы

- 1. Пат. 2036143 Рос. Федерация. № 5029853/26; заявл. 27.02.92; опубл. 27.05.95, Бюл. № 14. 3 с.
- 2. Ж.У. Байназаров, А.Д. Киселёв «Исследование разложения силицида магния в продуктах магнийтермии диоксида кремния» // XIII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, Т. 1. ТПУ, Томск, 2012.

Синтез и свойства наночастиц гексагонального селена

Д.В. Акимов, В.В. Довыденко, К.В. Обмуч

Научный руководитель - к.х.н., доцент, Н.Б. Егоров Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, egorov@tpu.ru

В последние десятилетия халькогены нашли широкое применение в полупроводниковой технике. Селен, теллур и их соединения — селениды и теллуриды, а также сульфиды широко применяются в полупроводниковой промышленности и электронике при изготовлении полупроводниковых термоэлементов, фотоэлементов, датчиков Холла и других устройств для автоматики, радиоэлектроники, телемеханики [1].

Селен множество форм в конденсированном состоянии кристаллические - гексагональный Se_n , α -, β -, γ -моноклинный Se_8 , ромбоэдрический Se_6 , α - and β -кубический Se, аморфный Se (красный, коричневый и черный Se), 4 жидких модиффикации и стекловидный Se. Из всех известных кристаллических модификаций гексагональный селен (тригональный, серый селен, T-селен) обладает свойствами полупроводника и в связи с этим он имеет широкий спектр приложений [2].

Предполагается, что использование наноструктурных полупроводников на основе гексагонального селена за счет квантово-размерных эффектов позволит расширить и освоить новые спектральные диапа-

зоны, а также позволит увеличить чувствительность современных полупроводниковых устройств.

Существует несколько способов получения наночастиц гексагонального селена. В данной работе исследовался способ его получения по реакции окисления полиселенидов перекисью водорода.

Методика синтеза. Навеску аморфного селена растворяют в 100 мл водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 1М при температуре 80 °C. При этом раствор окрашивается в красный цвет за счет образования полиселенидов натрия по реакции:

$$(2n + 1)$$
Se + 6NaOH \rightarrow 2 Na₂[Se_n²⁻] + Na₂SeO₃ + 3H₂O, где n=3-4.

Далее остаток аморфного селена отфильтровывают, добавляют в раствор поливинилпирролидон в качестве поверхностно-активного вещества и растворяют его при перемешивании. Далее по каплям в раствор водят пероксид водорода, в результате чего образуется осадок селена по реакции:

$$Na_2[Se_n^{2-}] + 2H_2O_2 \rightarrow Se \downarrow + 2NaOH$$

После окончания реакции окисления порошок отделяли от раствора центрифугированием и отмывали его водой от поливинилпироллидона и других примесей, далее этиловым спиртом и сушили на воздухе.

На дифрактограмме полученной на дифрактометре D8 DISCOVER CuK_{α} - излучение ($\lambda=0,154056$ нм) присутствуют рефлексы отражений, соответствующие кристаллографическим плоскостям гексагонального селена $d_{hkl}=61.149,\ 61.512,\ 65.142,\ 68.176,\ 71.523,\ 76.919,\ 78.183,\ 81.735,\ 86.635.$ Рассчитанные параметры решетки гексагонального селена: a=4,3691 Å и c=4,9585 Å.

КР — спектры регистрировали при комнатной температуре с использованием ИК-Фурье спектрометра Nikolet 5700 с Raman модулем с разрешением 1 см⁻¹ (лазер Nd:YAG, λ = 1064 нм, 514 мВт). В КР-спектре полученного селена присутствуют колебания, относящиеся к колебаниям гексагонального селен при 237 см⁻¹ для ν_7 ; при 232 см⁻¹ для ν_{10} и при 142 см⁻¹для ν_2 .

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100 CXII с использованием сеток с формваровой подложкой. Микроскопический анализ частиц селена показал, что они имеют округлую форму и размеры в среднем от 10 до 25 нм.

Распределение частиц свинца по размерам определяли на анализаторе размера частиц Delsa Nano HC. Как показали исследования на размер частиц влияют температура, при которой происходит образование селена, концентрация полиселенида и поливинилпиролидонна,

скорость перемешивания раствора, а также скорость добавления пероксида водорода.

Проведенные исследования свидетельствуют, что метод синтеза наночастиц селена при окислении полиселинидов перекисью водорода в присутствии поливинилпирролидона характеризуется возможностью контроля за формированием, структурой и размером наночастиц. При использовании данного метода синтеза гексагонального селена появляется возможность производить за один эксперимент наночастицы свинца в больших количествах.

Список литературы

- 1. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 1997. 244 с.
- Minaev V.S., Timoshenkova S.P., Kalugina V.V. //Research Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2005. V. 7. P. 1717 – 1741.

Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF₄ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов

С.И. Ивлев, В.И. Соболев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, ivlev@tpu.ru

Тетрафтороброматы щелочных — вещества с общей формулой $MeBrF_4$ (где Me=Na, K, Rb, Cs), являющиеся перспективными фторирующими агентами в химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Несмотря на заметное число исследований, посвящённых этому классу химических соединений, многие из их физико-химических свойств до сих пор либо отсутствуют в литературных источниках, либо определены с недостаточной степенью достоверности. Это связано, прежде всего, со сложностью непосредственного их измерения вследствие высокой химической активности тетрафтороброматов [1].

Одно из таких противоречий обнаруживается в сведениях о кристаллических структурах тетрафтороброматов. Так, в базе данных ICSD [2] содержится кристаллическая структура KBrF₄ (CIF #16633), характерными особенностями которой является расположение атомов калия в позиции 4c пространственной группы I4/mcm и атомов брома – в позиции 4b с тетраэдрической координацией фтора вокруг них (рисунок 1а). В то же время в работе [3] даются иные сведения о расположении атомов в элементарной ячейке той же пространственной группы: калий – 4a, бром – 4c с плоской координацией фтора (рису-

нок 1б). Поскольку тетрафтороброматы натрия и рубидия изоструктурны тетрафторобромату калия, то решение указанной проблемы имеет большое значение для понимания природы и свойств всего ряда тетрафтороброматов щелочных металлов, что становится возможным на сегодняшний день благодаря возросшему разрешению методов рентгеновской дифракции и привлечению современных расчётных методов квантовой химии твёрдого тела.

В настоящей работе для уточнения параметров кристаллической решётки использовались данные, полученные на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu Corp., Япония) с рентгеновской трубкой, дающей излучение СиК α при 40 кВ и 30 мА. Образец порошка KBrF₄ (средний размер частиц \sim 0,3 мм по данным дисперсного анализа) запрессовывался во фторопластовую подложку и для замедления процесса гидролиза запаивался в многослойную полимерную плёнку, не дающую перекрывающихся пиков. Шаг сканирования составил 0,03 $^{\circ}$ при скоро-

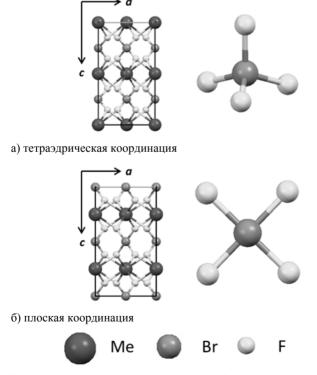


Рис. 1. Возможные координации атомов фтора вокруг атома

сти в 2 $^{\circ}$ /мин. Обработка дифрактограммы проводилась в программном комплексе Jana2006 [4].

Квантово-химический расчёт энергии структур проводился в рамках теории DFT в программном пакете Abinit [5] с использованием метода псевдопотенциалов. Учёт обменно-корреляционного вклада проводился в его обобщённом градиентном приближении (GGA). Энергия обрыва базиса плоских волн составила 40 Xa, пороговое значение при расчёте самосогласованного поля было выбрано равным $1\cdot10^{-5}~Xa$. В основе разбиения зоны Бриллюэна лежала сетка Монкхорста-Пака с размерами 16~x~16~x~16.

В результате квантово-химического расчёта были получены наборы значений энергий кристаллических решёток при различных объёмах элементарных ячеек для обоих типов возможных структур. Наличие явного минимума энергии для случая с плоским анионом ${\rm BrF_4}^-$ свидетельствует об устойчивости именно этой конфигурации. В наборе энергий, соответствующих тетраэдрической координации, минимумов обнаружено не было.

Список литературы

- А.А. Опаловский. Фторгалогены щелочных металлов // Успехи химии. 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1674–1700.
- 2. G. Bergerhoff, I. Brown in "Crystallographic Databases", F.H. Allen et al. (Hrsg.) Chester, International Union of Crystallography, (1987).
- 3. K.O. Christe, C.J. Schack. The Tetrafluorobromate (III) Anion, BrF₄ // Inorganic Chemistry. 1970. Vol. 9. No. 8. P. 1852-1858.
- 4. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. Jan. 2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
- 5. X. Gonze, B. Amadon et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties. // Computer Phys. Commun. 180, 2582-2615 (2009).

Ионообменное извлечение вольфрама

Е.И. Курченко

Научный руководитель: ассистент, С.Н. Чегринцев Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

В России вольфрамсодержащие руды содержат 2-4 % вольфрама, при этом они труднообогатимы, получаемые концентраты отличаются сложным составом и низким содержанием вольфрама. При рыночной стоимости металлического вольфрама на рынке 50 000 \$ за тонну переработка сырья с низким содержанием вольфрама становится перспективной и выгодной [1].

В 70-е годы прошлого столетия проводились опыты по вскрытию вольфрамовой руды автоклавным содовым выщелачиванием, при этом вольфрам переходил в раствор в виде иона $\mathrm{WO_4}^{2\text{-}}$, но в то время его извлечение представлялось затруднительным. Современное развитие химической промышленности позволяют организовывать технологические переделы с регенерацией вскрывающего реагента; очисткой соединений металлов в одну стадию с использованием флокулянтов и ионообменных смол [2].

В вольфрамсодержащем растворе, полученным в результате содового автоклавного выщелачивания промышленных отходов оловянного производства, содержание вольфрама составляет 4,97 г/л. Важно указать и содержание элементов в растворе, которых больше 10 мг/л:

Элемент	В	Al	S	Si	K	Ca	Sn	Na ₂ CO ₃
Содержание, мг/л	267	17	834	1374	613	56	15	2180000

Для исследований емкости ионитов по вольфраму использовались искусственно приготовленные растворы с содержанием вольфрама таким же, как и в продуктивных растворах (без карбонат-иона и примесей). Установлено, что емкости по W для анионитов, заряженными хлорид-ионом, составляют: Ambersep 920U — 32 кг/м³, AB-17-8 - 42,5 кг/м³. Последующие исследования проводились только на анионите AB-17-8.

Определено, что при сорбции вольфрама из продуктивных растворов ёмкость анионита снижается в \sim 2,7 раза с 42,5 до 15,6 кг/м³. Установлено, что уменьшение сорбции вольфрама из продуктивных растворов связано с:

- 1) Осаждением на поверхности ионита сульфидов и элементарной серы;
- 2) Зарядкой ионита (Cl $^{-}$, SO $_4^{2-}$, NO $_3^{-}$, OH $^{-}$);
- 3) Конкуренцией в растворе с вольфрамат ионами карбонатных ионов.

Процессу сорбции мешает сера, которая находится в основном в виде сульфидов железа (II) FeS. Предлагается, перед сорбцией проводить отстаивания продуктивных растворов с добавлением флокулянта, например ВПК-402. Данный флокулянт так же осадит кремниевую кислоту из раствора.

Для выяснения влияния противоиона на емкость смолы по вольфрамат-иону был проведен ряд экспериментов в которых ионит, изначально заряженный хлорид-ионом, заряжали перед сорбцией в нитратную, гидроксильную и сульфатную формы. В результате было выяснено, что наиболее высокая емкость достигается в случае сульфатного противоиона, емкость анионита AB-17-8 по вольфраму из чистых растворов составляет 65 кг/м³ смолы.

Также установлено, что с увеличением концентрации карбонатиона в растворе степень извлечения вольфрама падает, поэтому процесс ионного обмена необходимо проводить в две стадии:

- 1) Извлечение карбонат-иона из раствора;
- 2) Извлечение вольфрамат-иона из раствора.

Проведение процесса в две стадии позволить отделить вольфрам от карбонат-иона и даёт возможность десорбировать карбонат натрия с получением карбонатного раствора, который можно возвратить на стадию вскрытия вольфрамсодержащего сырья.

Для определения оптимального соотношения ионит — раствор была проведена серия экспериментов. Установлено, что наиболее оптимальное извлечение вольфрма (60 %) за одну ступень происходит при соотношениях ионит-раствор — 1:6 и 1:8.

Таким образом, в ходе экспериментов установлено, что:

- 1. Перед проведением сорбции для удаления мешающего влияния сульфидов металлов и кремниевой кислоты необходимо проводить их удаление соосаждая их с флокулянтом ВПК-402.
- 2. Оптимальный анионит для сорбции вольфрама является AB-17-8 в сульфатной форме с соотношением ионит:pacтвоp-1 : 6 и 1 : 8.
- 3. Сорбцию необходимо проводить в две стадии: сначала удалить из раствора карбонат ион, а потом вольфрамат ион.

Список литературы

- 1. http://www.hidromet.ru/
- 2. К.А. Большакова; П.С. Киндяков Ч. Химия и технология редких и рассеянных элементов.: учебное пособие, М.: Высшая школа, 1976. 367 с.

Исследование взаимодействия урана и тория с тетрафтороброматом калия

А.И. Лизунов, И.В. Волошин, С.И. Ивлев

Научный руководитель — к.х.н., доцент Р.В. Оствальд Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, artliz481@gmail.com

В технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, важное место занимают процессы получения фтористых соединений элементов для последующего их разложения с целью получения таких элементов в металлическом виде. За время развития химии фтора было найдено достаточное количество различных фторирующих агентов, таких как F_2 , BrF_3 , ClF_3 , XeF_2 , XeF_4 и др. Несмотря на широкое применение некоторых из них, существует

ряд причин, затрудняющих их использование, например: высокая реакционная способность, сложность в хранении и транспортировке, а также повышенные требования к технике безопасности и квалификации персонала.

В настоящее время перспективными фторокислителями являются тетрафтороброматы щелочных металлов, так же способных одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов, но при этом обладающие гораздо меньшей реакционной способностью при нормальных условиях, чем исходные фториды галогенов. Это твердые вещества с сильными окислительными свойствами, которые проявляются при плавлении [1].

Первоначальной целью данной работы стало исследование процессов взаимодействия металлических урана и тория с тетрафтороброматом калия.

Синтез тетрафторобромата калия $KBrF_4$ проводился по методике, изложенной в [2].

Взаимодействие урана и тория с тетрафтороброматом калия осуществлялось в запаянных никелевых ампулах, предварительно пассивированных фтором.

Исследование продуктов взаимодействия проводилась методом рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов. Непосредственно анализ проводился на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с использованием СиКа излучения. Идентификация рефлексов на дифрактограммах проводилась по международной базе данных PDF-2 [3].

В исследовании взаимодействие металлического урана с тетрафтороброматом калия проводилось с большим избытком последнего U : $KBrF_4 = 1:12$ (масс.). Аналогичное взаимодействие с соотношением Th : $KBrF_4 = 1:12$ (масс.) было проведено для металлического тория.

При сопоставлении рефлексов с пиками возможных веществ из дифракционной базы данных PDF-2 было отмечено наличие преимущественно только двух продуктов в каждом из случаев. При идентификации продуктов взаимодействия урана с тетрафтороброматом калия было отмечено присутствие гептафтороураната дикалия K_3UF_7 (номер карточки 73-2173), который может быть представлен в виде K_2UF_6 «К.В. в случае тория одной из двух найденных фаз стал гексафтороторат калия K_2ThF_6 (номер карточки 75-1925). Помимо соответствующих производных в обоих случаях на дифрактограммах были отмечены рефлексы второй фазы: непрореагировавшего избытка тетрафторобромата калия $KBrF_4$ (номер карточки 71-1589). Исходя из полученных

данных, было сделано предположение, что реакции взаимодействия протекают согласно следующим схемам:

$$U + 3KBrF_4 \rightarrow K_3UF_7 + 2BrF\uparrow + BrF_3\uparrow$$

 $Th + 2KBrF_4 \rightarrow K_2ThF_6 + 2BrF\uparrow$

Таким образом, в данном исследовании показана принципиальная возможность применения тетрафтороброматов щелочных металлов для получения фторидов радиоактивных элементов на примере взаимодействия тетрафторобромата калия с ураном и торием. Определён состав получаемых продуктов и предложены схемы протекания реакпий

Следует отметить, что оба элемента окисляются до степени окисления +4. Однако в случае урана более предпочтительной стала бы наивысшая его степень окисления +6, поскольку соответствующие ей соединения лежат в основе как процессов разделения изотопов, так и многих схем переработки облучённого ядерного топлива. Данная проблема будет исследована авторами в будущем.

Список литературы

- V.N. Mitkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 56 (2001). P. 135-175.
- 2. Шагалов В.В. Дисс. «Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия» канд. хим. наук. Томск: ТПУ, 2010. 156 с.
- 3. ICDD (2010). PDF-2 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

Использование отходов алюминиевой промышленности в качестве источника фтор-иона

<u>Л.Н. Малютин</u>, И.В. Петлин

Научный руководитель — ассистент И.В. Петлин Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, Prof_1990@mail.ru

Фтор, как химический элемент имеет широкое применение в различных отраслях промышленности, таких как атомная, химическая и т.д. Выделяют фтор-ион главным образом в виде газообразного фторида водорода. На сегодняшний день производство НF в России становится нерентабельным, вследствие ухудшения качества поставляемого плавикового шпата — основного сырья для выделения фторида водорода.

В то же время производственный цикл большинства промышленных предприятий устроен таким образом, что в ходе технологического передела образуется огромное количество твердых, жидких и газооб-

разных отходов, не имеющих дальнейшего пути утилизации или коммерциализации. Отходы алюминиевой промышленности составляют 20 % от всех отходов, образующихся в ходе производства цветных металлов в России [1]. Вместе со всеми сбрасываемыми отходами алюминиевое производство несет потери дорогостоящего фтора, в размере около 85 тыс. тонн в год.

Предлагается использовать фторсодержащие отходы алюминиевой промышленности для выделения фторида водорода.

Предлагаемая технология заключается в комплексной переработке отходов путем сульфатизации с выделением фторида водорода (целевого продукта), оксида алюминия, сульфата натрия и угольной крошки (побочных продуктов). Усредненный фазовый состав рассматриваемых отходов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Усредненный фазовый состав криолитсодержащих отходов

Вещество	Na ₃ AlF ₆	Na ₅ Al ₃ F ₁₄	Al ₂ O ₃	Na ₂ SO ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	C
Содерж., %	25,1	4,7	19,5	13,3	1,1	1,1	35,2

Взаимодействие серной кислоты с фторалюминатами натрия можно представить следующими уравнениями реакции:

$$2Na_3AlF_6+9H_2SO_4 = 12HF+6NaHSO_4+Al_2(SO_4)_3$$

 $2Na_5Al_3F_{14}+19H_2SO_4 = 28HF+10NaHSO4+3Al_2(SO_4)_3$

Образующийся НF улавливается и очищается от примесей и взвесей путем конденсации и ректификации [2].

Угольная составляющая отходов не реагирует с серной кислотой и выводится из процесса вместе с не прореагировавшим остатком после водного выщелачивания твердых продуктов сульфатизации.

Оксиды алюминия и железа, взаимодействуя с серной кислотой, образуют растворимые в воде сульфаты.

В ходе дальнейшей обработки образующегося раствора после водного выщелачивания гидроксидом натрия в осадок выпадает гидроксид алюминия, который сушится и прокаливается до Al_2O_3 . Жидкая фракция после выделения $Al(OH)_3$ представляет собой концентрированный раствор сульфата натрия, который упаривается до образования кристаллического Na_2SO_4 .

Проведение термодинамического расчета позволило установить оптимальную температуру процесса сульфатизации — 240 °C, а также тепловые затраты на проведение реакции сернокислотного разложения 1 тонны фторсодержащих отходов при рабочей температуре, которые составили 179,414 МДж, что в 3,5 раза меньше, по сравнению с сернокислотным разложением плавикового шпата.

При проведении расчета кинетических характеристик сернокислотного разложения фторсодержащих отходов была определена кажуща-

яся энергия активации процесса — 50,2 КДж/моль. Процесс протекает во внешнекинетической области реагирования; лимитирующей стадией является взаимодействие реагентов. Способ увеличения скорости процесса — повышение температуры.

Также были проведены технико-экономические расчеты рассматриваемой технологии, в ходе которых было установлено, что предлагаемая схема переработки отходов с коммерциализацией всех побочных продуктов технологии (оксида алюминия, сульфата натрия и угольной крошки) позволяет снизить себестоимость фторида водорода на 40 %.

Таким образом, использование фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности вместо плавикового шпата для производства НF позволит отказаться от использования низкокачественного плавикошпатового сырья и решить проблему их утилизации.

Список литературы

- 1. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. // 2-е изд., Красноярск. 2004. 480 с.
- 2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана –М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. С. 357-365.

Исследование термического разложения силицида магния Т. Ю. Морозова

Научный руководитель — к.х.н., доцент Р.И. Крайденко Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, tanay 91@mail.ru

Кинетические исследования разложения силицида магния являются очень важными в разработке технологии получения особо чистого кремния.

Кремний для солнечной энергетики, получаемый по существующим технологиям, отличается высокой стоимостью, что не позволяет использовать энергетические установки на его основе в быту.

Мировые исследования в области снижения себестоимости «солнечного» кремния осуществляются в трех направлениях:

- снижение стоимости передела существующих технологий получения «солнечного» кремния, использование некачественного полупроводникового кремния;
- очистка «технического» кремния до уровня «солнечного»;
- очистка исходных реагентов, используемых для получения кремния, и последующий непосредственный синтез «солнечного» кремния.

Цель работы – изучение процесса разложения силицида магния кислородом воздуха.

Один из способов получения чистого кремния - разложение силицида магния в кислородсодержащей атмосфере. Процесс разложения описывается уравнением [1]:

$$Mg_2Si + O_2 = 2MgO + Si$$

Данный процесс исследован с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) на совмещённом анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA Instruments Universal V4.2E в токе атмосферного воздуха (Рисунок 1).

Процесс разложения силицида магния начинается при $500\,^{\circ}$ С, при температуре $710\,^{\circ}$ С протекает реакция окисления кремния, которая ведет к потере продукта:

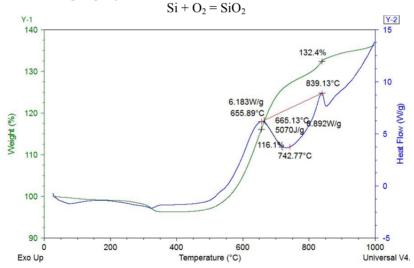


Рисунок 1. Данные термического анализа разложения силицида магния

На основании расчетов по данной методике и данных термического анализа было определено:

- 1) Реакция протекает с поглощением энергии ($\Delta H = 5070 \text{ Дж/r}$);
- 2) Значение порядка реакции составило 0,96;
- 3) Энергия активации составила 10,35 Дж/моль. Следовательно, процесс протекает в диффузионной области реагирования, его можно интенсифицировать перемешиванием порошка силицида магния [3];
- 4) Оптимальная температура ведения процесса составляет 550-700 °C.

Список используемой литературы

- 1. Пат. 2036143 Рос. Федерация. № 5029853/26; заявл. 27.02.92; опубл. 27.05.95, Бюл. № 14. 3 с.
- 2. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Издательство Томского университета, 1981. 108 с.
- 3. Дьяченко А.Н. Практикум по гетерогенной химической кинетике. Учебнометодическое пособие. Томск: Изд. ТПУ, 2004. 23 с.

Исследование продуктов фотолиза водных растворов Na₄[Pb(S₂O₃)₄]

К.В. Обмуч

Научный руководитель – к.х.н., доцент, Н.Б. Егоров Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

Тиосульфаты переходных и тяжелых металлов интересны своей различной стереохимией, каталитическими свойствами и способностью при разложении образовывать металлы или металлосульфиды. В настоящее время к наночастицам металлов и металлосульфидов проявляется повышенный интерес, связанный с их оптическими, каталитическими, фотокаталитическими, электрическими и биологическими свойствами.

Среди обычных полупроводников, сульфид свинца (PbS) вследствие почти идеальной монокристаллической формы — один из самых используемых и исследуемых полупроводников. В нормальных условиях крупнозернистый PbS является прямым узкозонным полупроводником с кубической структурой *В*1. При температуре 300 К ширина запрещенной зоны монокристаллического и поликристаллических крупнозернистых пленок PbS равна 0.41-0.42 эВ.

При уменьшении размера частиц (зерен) PbS менее 100 нанометров ширина запрещенной зоны может быть уменьшена до 2 эВ, что приводит к значительному изменению его свойств. Наночастицы PbS предложены как материал для инфракрасных детекторов и фотосенсибилизаторов.

При существующем множестве методов синтеза наночастиц PbS фотохимический метод выгодно отличается тем, что позволяет относительно легко осуществлять контроль за количеством и размером образующихся наночастиц простым регулированием интенсивности потока квантов электромагнитного излучения, способного быстро и эффективно вызывать реакции восстановления.

В настоящей работе исследована возможность получения наночастиц сульфида свинца PbS при фотолизе водных растворов $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$. В качестве источника $V\Phi$ — излучения использовали ртутно-кварцевую лампу высокого давления 20 мл раствора с концентрацией 1×10^{-1} моль/л помещали под ртутную лампу и облучали в течение 2 часов при комнатной температуре. Образующийся осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе.

Фотолиз и регистрацию электронных спектров поглощения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см на спектрофотометре Evolution 600. При этом растворы имели концентрацию 2.5×10^{-4} моль/л.

Величину рН измеряли на иономере inoLab pH/Ion 740 WTW комбинированным электродом Sentix 81. При этом растворы имели концентрацию 5×10^{-2} моль/л.

m UK- спектры растворов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 600–4000 см $^{-1}$ с использованием приставки НПВО. При этом растворы имели концентрацию 1×10^{-1} моль/л. Рентгенограммы записывали на дифрактометре D8 DISCOVER $m CuK_{\alpha}$ -излучение ($\lambda=0,154056$ нм).

При облучении водных растворов $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ УФ — излучением происходит его разложение. Раствор при этом окрашивается в красно — коричневый цвет. В процессе фотолиза в электронном спектре поглощения 10^{-3} моль/л раствора $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ происходит увеличение оптического поглощения в области 300–900 нм без ярко выраженного максимума.

Исследование облученных водных растворов $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ с помощью pH-метрии и ИК-спектроскопии с использованием приставки HПВО показало, что в водных растворах фотолиз $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ протекает с образованием ионов H^+ и ионов $S_4O_6^{-2-}$.

Добавление раствора $CaCl_2$ к фотолизованному водному раствору приводит к образованию вещества, ИК-спектр которого идентичен ИК-спектру $CaSO_4$. Это доказывает, что в процессе фотолиза водных растворов $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ образуются ионы SO_4^{2-} .

Рентгенофазовый анализ показал, что твердофазным продуктом фотолиза является PbS, имеющий параметры решетки 0,5925 нм. Обработка продукта фотолиза н-гексаном при комнатной температуре с последующим спектрофотометрическим анализом экстракта показала, что он содержит в своем составе серу S^0 .

Рентгенофазовый анализ PbS, полученного при фотолизе 1 моль/л растворов $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ свидетельствует об образовании наноразмерных частиц с размерами зёрен в среднем 25 нм.

Таким образом, определенными продуктами фотолиза водных растворов $Na_6[Pb(S_2O_3)_4]$ являются PbS, S^0 , H^+ , $S_4O_6^{2-}$ и SO_4^{2-} . Результаты, полученные в данной работе, указывают на возможность получения наночастиц PbS при $V\Phi$ - облучении водных растворов КТС. Варьирование экспериментальных факторов, таких как концентрация и время облучения, позволяет осуществлять направленный фотохимический синтез наночастиц PbS.

Определение параметров кристаллической решетки тетрафтороброматов цезия и бария

А.А. Пастухов, С.И. Ивлев, В.И. Соболев

Научный руководитель - доцент, к.х.н, Р.В. Оствальд Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, pastuhov.a.a@mail.ru

Тетрафтороброматы (ТФБ) щелочных и щелочноземельных металлов — вещества с общей формулой $Me(BrF_4)_n$, являющиеся перспективными фторирующими агентами в различных областях химии и химической технологии. Несмотря на заметное число исследований, посвящённых этому классу химических соединений, многие из их физикохимических свойств до сих пор либо отсутствуют в литературных источниках, либо определены с недостаточной степенью достоверности. Это связано, прежде всего, со сложностью непосредственного их измерения вследствие высокой химической активности $T\Phi E$.

Частично эту проблему позволяет решить применение современных методов компьютерного расчёта в химии твёрдого тела, позволяющих с достаточной для технологии точностью оценить значения некоторых физико-химических свойств индивидуальных веществ. Однако кристаллические структуры, необходимые для проведения таких расчётов, на сегодняшний день установлены не для всего ряда тетрафтороброматов. Целью данной работы являлось устранение этого пробела, а именно, определение кристаллических структур тетрафтороброматов цезия и бария.

Определение структур проводилось по данным порошковой дифракции и исходя из предположения, что соединения $CsBrF_4$ и $Ba(BrF_4)_2$ изоструктурны соответствующим тетрафтороауратам, присутствующим в кристаллографической базе ICSD [1]. Допустимость такого предположения вытекает из того, что присутствующие в базе

соединения $KBrF_4$ и $RbBrF_4$ изоструктурны $KAuF_4$ и $RbAuF_4$, соответственно. Основные полученные результаты кристаллографического исследования представлены в таблице 1.

В качестве дополнительного подтверждения правильности определения в данной работе был проведён *ab initio* расчёт кристаллических структур. Расчёт проводился в рамках теории DFT по методу псевдопотенциалов в программном комплексе «ABINIT» [2]. Результаты, полученные по данному методу, имеют расхождение с экспериментальными данными порядка нескольких процентов, что, в целом, подтверждает корректность проведённого исследования.

Таблица 1. Основные результаты, полученные из данных рентгеновской

дифракции на порошках CsBrF₄ и Ba(BrF₄)₂

Соединение	Пространственная группа	Параметры решётки, Å	Z	R_p	R _{all}
CsBrF ₄	Immm	<i>a</i> =12.2770, <i>b</i> =6.8259, <i>c</i> =5.6451	4	0.0368	0.12
Ba(BrF ₄) ₂	I-4	<i>a</i> =9.6435, <i>c</i> =8.0297	4	0.0427	0.06

Список литературы

- Belsky A., Hellenbrandt, M. Karen, V.L. Luksch P. Acta Cryst. // B58 2002. -C. 364-369.
- Gonze X., Amadon B. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // 2009. - C. 180, 2582-2615.

Дистилляционная очистка свинца от примесей

Д.В. Акимов, А.Б. Новоселов, <u>Е.А. Рулев</u>

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, akimov@tpu.ru

В настоящее время возрос интерес к изотопночистым материалам, свойства которых отличаются от свойств материалов, имеющих природный изотопный состав [1]. Так, например, стабильные изотопы свинца имеют возможность использования в качестве теплоносителя в нейтронных полях [2]. Однако на процессы массопереноса в контурах с жидким свинцом, на свойства последнего и на работоспособность реактора в целом могут оказывать примеси. Для успешной эксплуатации необходимо регулировать качество теплоносителя, т.е. поддерживать оптимальное количество примесей в изотопах свинца (генетических - Cu, Te, Bi, Ag, Au, Sn, As, Sb, Zn, из конструкционных материа-

лов - оксиды Fe, Cr, Ni, Mn и др.). Поэтому наряду с высокой изотопной чистотой, к стабильным изотопам свинца предъявляются требования по высокой химической чистоте.

Анализ литературных данных показал, что для рафинирования свинца в основном используют различные химические и физико-химические методы, но завершают процесс рафинирования, как правило, физические методы — дистилляция, зонная перекристаллизация, электроперенос и различные их сочетания. В основе этих методов лежат преимущественно физические процессы: испарение и конденсация, кристаллизация, диффузия и электромиграция и др. Преимущества этих методов перед другими связаны с возможностью достижения высоких степеней очистки [3].

В нашей работе для получения изотопночистого свинца использовался метод дистилляции в вакууме. Дистилляционный метод основан на различной летучести компонентов расплава свинца. Рафинированным продуктом является его конденсат, при этом в кубовом остатке остаются труднолетучие примеси, а легколетучие вместе с основным металлом переносятся в зону конденсации.

Предварительно свинец загружался в кварцевый тигель высокой чистоты с внутренним диаметром 5 мм и высотой 30 мм. Тигель опускался на дно кварцевой трубки, диаметром 20 мм, нижняя часть которой помещалась в печь. Длина печи составляла 400 мм, диаметр рабочей камеры 50 мм. Дистилляцию ^{208}Pb проводили при температуре испарения $\sim 550~^{\circ}\mathrm{C}$ в вакууме $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст. в течение 16 часов. Вакуумирование системы осуществлялось через верхнюю часть кварцевой трубки. Общий вид установки для дистилляции ^{208}Pb представлен на рисунке 1.

Таким образом, анализ примесей после первой и второй дистилляции показал, что из ^{208}Pb происходит интенсивное поэтапное удаление таких примесей, как Ca, Fe, Ni, Zn, Te, Ti, Mo, Mg, Mn, Cr, Sn, Sb, Cu, Ag, Si, B, Na, Cd, K, Li, Ba, которыми наиболее загрязнен изотопнообогащенный ^{208}Pb . Напротив, глубина очистки дистилляцией свинца от алюминия и висмута, как видно, ограничена. При этом необходимо отметить низкий (30–50) % выход ^{208}Pb после двукратной дистилляции.

Результаты проведенных в данной работе исследований свидетельствуют о практической возможности процесса вакуумной дистилляции для очистки свинца от примесей, но при этом ^{208}Pb происходит удаление не всех, а только вполне определенных примесей. После двукратной дистилляции был получен ^{208}Pb с примесным содержанием $\sim 10^{-5}$ масс.%.

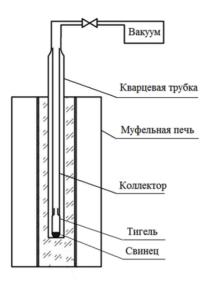


Рисунок 1. Установка для дистилляции свинца

Список литературы

- 1. Плеханов В.Г. Изотопическая инженерия // Успехи физических наук. 2000. V. 170. С. 1245–1252.
- 2. Хорасанов Г.Л., Блохин А.И. // Перспективные материалы. Специальный выпуск (8), февраль. 2010. С. 361–365.
- 3. Романтеев Ю.П., Комков А.А., Быстров С.В., Фёдоров А.Н. Металлургия свинца М.: МИСиС, 2005. 215 с.

Разработка технологии и оборудования производства неодима и сплава неодим-железо

А.В. Рыбаков

Научный руководитель: к.х.н. В.П. Дмитриенко Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, Andrey374@mail.ru

В литературе описаны различные способы, позволяющие получать неодим [1, 2]. Нами же предложен другой технологический метод получения металлического неодима из расплава эвтектики 20 % (мол.) - NdF₃, 78 % - LiF с добавкой 2-6 % Nd₂O₃ при 750-850 °C. Отличие его заключается в том, что выделившийся на катоде неодим не стекает с вольфрамового катода, а осаждается на нем в виде твердого металла (катодная губка). При использовании в качестве катода чистое железо,

метод позволяет получать сплав неодим-железо с эвтектическим составом 76,5 % по неодиму, с температурой плавления 640 °С. К преимуществам предложенного метода относятся: 1) Снижение температуры процесса; 2) Снижение количества испаряющегося в процессе электролиза расплава; 3) Снижение энергозатрат на обогрев; 4) Получение неодима и сплава неодим-железо в аппарате одной конструкции, но при разных материалах катода.

Целью данной работы явилась разработка технологии получения неодима и сплава неодим-железо и создание на ее основе конструкции электролизера.

Работа проводилась на лабораторном электролизере (рис. 1).

Смесь эвтектического состава NdF_3 , LiF и Nd_2O_3 расплавлялась и при 750, 800, 900 °C проводился электролиз в течении получаса. Во всех случаях катодный осадок был в виде металлической губки, на сломе имел серый цвет, при шлифовке имел металлический блеск.

Определены оптимальные плотности тока: на катоде $i_k = 6-10 \text{ A/cm}^2$. Плотность тока на аноде $i_a = 0,1 \text{ A/cm}^2$. После этого были построены вольтамперные характеристики, которые показывают, что нет смысла повышать напряжение выше примерно 3 вольт, поскольку дальше ток не растет и соответственно не растет выход продукта.

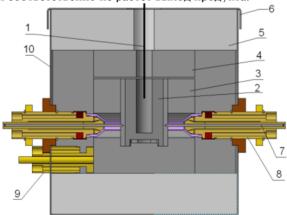


Рисунок 1. Конструкция электролизера для производства неодима и сплава неодим-железо

1) Вольфрамовый катод; 2) Тигель-анод из графита; 3) Графитовая обечайка печи; 4) Крышка тигля; 5) Теплоизоляция; 6) Крышка корпуса; 7) Катод дугового нагрева; 8) Токоподвод катода дугового нагрева; 9) Токоподвод анода дугового нагрева; 10) Корпус электролизера

В течение 90 минут с начала процесса электролиза наблюдается уменьшение силы тока от 4 до 1,5 ампер, что происходит из-за оса-

ждения на катоде неодима в виде твердого осадка При добавлении в расплав оксида неодима наблюдается резкое увеличение силы тока до 2,5 ампер и последующее его уменьшение по тому же закону с 2,5 до 0,5 ампер, что и до добавления оксида. Из этого следует, что уменьшение силы тока также обусловлено обеднением расплава по оксиду неодима, следовательно, можно утверждать, что расходным реагентом для восстановления неодима на катоде является его оксид, а не фторид.

На основе проделанных опытов были определены основные технологические параметры процесса электролитического получения неодима в электролизере предложенной конструкции: температура — 750-850 °C, время проведения процесса электролиза — 30 мин при плотностях тока на катоде i_{κ} = 6-10 A/cм², на аноде i_{a} = 0,1 A/cм².

На основании проведенных работ по заказу ООО «Интермикс Мет» (г. Москва), в настоящее время разрабатывается и изготавливается опытный электролизер для производства 100 кг сплава неодим-железо. После получения данного количества сплава будет разрабатываться проект участка получения сплава неодим-железо производительностью 100 тонн в год. Данная работа выполняется совместно с ООО «Промгеотехнология», г. Томск.

Список литературы

- 1. Patent US № 4966661. Process for preparation of neodymium or neodymium alloy / Hideo Tamamura, 1990.
- Patent US № 4411039 Electrowinning High-Purity Neodynium, Praseodymium, and Didymium Metals from their Oxides / Morrice, E., 1967.

Исследование влияния концентрации H_2SO_4 на процесс кислотного разложения промышленных отходов содержащих неодим и самарий

Ю.А. Седельникова, Н.Н. Басхаева

Научный руководитель – к. т. н. А.Н. Страшко Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, enrin@rambler.ru

В современном мире в соответствии с требованиями научно-технического прогресса сохраняется устойчивый рост потребления и производства редкоземельных металлов (P3M).

В России производство постоянных редкоземельных магнитов на основе $Nd_2Fe_{14}B$ и Sm_2Co_{17} налажено на 8 крупных предприятиях. Общий объем магнитного производства составляет более 100 тонн в год [1]. Отходы производств, содержащие 10–40 % магнитного мате-

рила, складируются на предприятиях, либо частично утилизируются и не перерабатываются. Поэтому существует потребность в технологии по выделению РЗМ из шлифотходов для производства индивидуальных элементов.

Ранее в работе по переработке Nd-Fe-B шлифотходов [2] реагентом для вскрытия была выбрана серная кислота в связи с ее доступностью, дешевизной и технологичностью, поэтому она также выбрана для вскрытия смеси Nd-Fe-B и Sm-Co шлифотходов. Целью работы было изучить процесс вскрытия шлифотходов в серной кислоте и определить оптимальные условия процесса.

Для достижения цели было необходимо решить следующие задачи: 1) собрать установку для проведения процесса; 2) изучить процесс вскрытия отходов при разных концентрациях серной кислоты; 3) определить оптимальные условия для вскрытия отходов.

Исходная навеска составляла 2,5 г отходов. Количество необходимой воды рассчитывалось с учетом растворимости $Sm_2(SO_4)_3$ и $Nd_2(SO_4)_3$, лимитирующего соотношение исходных твердой и жидкой фаз [4].

Растворимость сульфата самария при температуре $80\,^{\circ}$ С составляет $8\,\mathrm{r/n}$, с учетом возможного разогрева смеси при добавлении кислоты исходная температура раствора была $60\,^{\circ}$ С. Было проведено 3 исследования: со стехиометрическим количеством серной кислоты, с 10- и 25-ти кратными ее избытками. Процесс осуществлялся 4,5 часа.

Для осуществления эксперимента была собрана установка, состоящая из весов, лежащего на них постоянного магнита, и расположенной на небольшом расстоянии над ними колбы с раствором. В начальный момент времени, магнит расположенный на весах, притягивался к частицам в колбе максимально, поэтому его вес был минимальным. В ходе процесса растворения взаимодействие магнитного поля магнита с частицами ослабевало, и его вес увеличивался, что регистрировалось показаниями весов. По данным эксперимента были построены зависимости степени сернокислотного вскрытия отходов от времени для разных количеств вскрывающего реагента.

Из полученных зависимостей следует, что процесс вскрытия отходов сильно зависит от избытка кислоты. При стехиометрическом количестве кислоты отходы растворились за 4 часа лишь на 36 %. Однако при десятикратном избытке отходы вскрыты на 80 % уже за 2 часа, а при двадцатикратном избытке достаточно 15 минут для вскрытия на 95 %. Можно отметить, что для вскрытия отходов свыше 80 % требуется большой избыток кислоты, что нерентабельно для промышленной технологии.

Поэтому требуется изучить возможность ускорения процесса с помощью регулировки других параметров. Такими параметрами могут быть: температура процесса вскрытия, соотношение Т:Ж, наличие перемешивания и его скорость.

Полученные данные являются основой для более детальных исследований кинетики процесса растворения отходов в зависимости от вышеперечисленных параметров. Более высокие температуры процесса и перемешивание должны ускорить растворение частиц, что позволит точнее определить оптимальные условия вскрытия отходов.

Список литературы

- 1. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов важнейшая задача отечественной экономики // Перспективные материалы, 2011. № 11. С. 169-178.
- 2. Страшко А.Н. Переработка шлифотходов производства высокоэнергетических магнитов Nd-Fe-B сернокислотно-оксалатным способом, канд. техн. наук. Томск: НИ ТПУ, 2011. С. 147.
- 3. Басхаева Н.Н., Седельникова Ю.В., Перспективы развития фундаментальных наук: труды IX Международной конференции студентов и молодых учёных. Томск НИ ТПУ. 2012. С. 312-313.
- Новый справочник химика и технолога / Под ред. И.П. Калинкин М.: Мир и Семья, 2007. С. 238.

Разделение редкоземельных элементов методом зонной перекристаллизации

Д.В. Акимов, М.С. Федоров

Научный руководитель — к.х.н., доцент Н.Б. Егоров Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, akimov@tpu.ru

В настоящее время редкоземельные элементы и материалы на их основе находят широкое применение в металлургии [1], в электротехнике и электронике [2], в машиностроении [3], а также в стекольной и атомной промышленностях [1, 3]. К используемым материалам предъявляются высокие требования по химической чистоте. Разделение и получение высокочистых индивидуальных редкоземельных элементов является труднейшей задачей вследствие близости их химических свойств.

Существует много способов разделения редкоземельных элементов, каждый имеет свои достоинства и недостатки, так, например, экстракционное разделение характеризуется большой производительностью, однако имеет существенный недостаток — больший водообо-

рот [1]. Поэтому в настоящее время осуществляется поиск новых способов разделения редкоземельных элементов.

Одним из возможных способов разделения может являться процесс зонной перекристаллизации. Этот способ получил широкое техническое применение благодаря своей эффективности и высокой чистоты получаемых элементов [4].

Литературные источники свидетельствуют о возможности разделения редкоземельных элементов предлагаемым способом. Так, в работе по распределение лантанидов в расплаве нитрата аммония в процессе кристаллизации было отмечено, что очистка редкоземельных элементов от элементов, стоящих в непосредственной близости к элементам — примесям в ряду семейства лантанидов, представляет практически неразрешимую задачу, как показано на примере пары неодим-самарий, однако очистка иттрия от самария проходит достаточно успешно [5].

Позже этими же авторами были проведены работы по зонной перекристаллизации сложных редкоземельных смесей в низкотемпературных расплавах нитрата и роданида аммония и в высокотемпературных расплавах хлоридов магния и бария [6]. В первом случае результаты экспериментов показали, что распределение элементов за некоторым исключением подчиняется следующему правилу: более тяжелые элементы концентрируются в конце слитка. Опыты по кристаллизации неодимового концентрата в расплавах хлоридов магния и бария свидетельствуют о движении лантана в хлористом магнии, в то время как в хлориде бария изменение соотношения концентрации элементов в частях слитка отсутствует. Иначе ведут себя редкоземельные элементы самариевого концентрата: в хлористом барии в конце слитка концентрируются тяжелые элементы: диспрозий, гольмий, эрбий; в хлористом магнии редкоземельные элементы, стоящие в ряду семейства вслед за европием, также концентрируются в конце слитка.

Эффективность использования осадителя при разделении лантанидов была показана на примере перекристаллизации таких пар, как неодим — эрбий, неодим — европий, самарий — гадолиний — иттербий, а также лантан — самарий [7].

В нашей работе исходными соединениями являются кристаллогидраты редкоземельных элементов, которые подвергаются процессу зонной перекристаллизации. По результатам экспериментальных исследований рассчитаны коэффициенты разделения некоторых редкоземельных элементов.

Список литературы

 Спеддинг Ф.Х., Даан А.Х. Редкоземельные металлы. Металлургия, 1965. 610 с.

- Белов К.П. Редкоземельные элементы, сплавы и соединения новые магнитные материалы для техники // Соровский образовательный журнал. 1996. № 1 С. 94-99.
- 3. Гемпель К.А. Справочник по редким металлам M.: Mup, 1965. 931 с.
- Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина А.Т. Курс химии М.: «Высшая школа», 1975. – 416 с.
- 5. Вальцев В.К., Аввакумов Е.Г., Пырьев М.Ф. Распределение лантаноидов в расплаве нитрата аммония в процессе зонной кристаллизации // Известия сибирского отделения академии наук СССР 1961. № 6 С. 71 74.
- Вальцев В.К., Озиашвили Е.Д., Соловьев Л.К. Зонная кристаллизация соединений редкоземельных элементов из некоторых расплавленных солей // Известия сибирского отделения академии наук СССР 1962. № 2 С. 53-57.
- 7. Вальцев В.К., Аввакумов Е.Г., Пырьев М.Ф, Кравченко Л.Х. Распределение лантаноидов в нитрате аммония при помощи зонной кристаллизации // Известия сибирского отделения академии наук СССР 1963. № 3, вып. I C. 152-154.

Секция VI.

Подсекция «Химическая технология полимерных материалов»

Творческий проект: «Полимерный дом»

<u>А.А. Архипов</u>, Т.Н. Иженбина, А.М. Васькина, М.А. Никулина, В.И. Бакулева

Научный руководитель — к.х.н., доцент О.В. Ротарь Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, rotarov@tpu.ru

Проблема качества образования и подготовки специалистов, попрежнему, является первостепенной задачей в образовательной системе. Конкурентоспособность выпускников вузов на рынке труда во многом зависит от его образованности, способности овладевать новыми технологиями, адаптироваться к изменяющимся условиям труда. Одним из ответов системы образования на этот запрос времени является идея компетентностно-ориентированного образования.

В основу формирования компетенции личности ложится такой результат образования, как ключевые компетентности, выражающийся в овладении студентами определенным набором способов деятельности, в результате студент получает опыт интеграции различных результатов образования (знаний, умений, навыков, ценностей и т.д.), а значит, происходит осознание процесса управления своей деятельностью.

Достижение нового результата образования должно опираться на новые педагогические технологии. Базовой образовательной технологией, поддерживающей компетентностно-ориентированный подход в образовании, является метод проектов. Метод проектов описывает комплекс действий студента и способы (техники) организации педагогом этих действий. Реализуя творческий проект, мы ставили перед собой цель: формирование творческого мышления, объединение теоретических знаний с последующей обработкой и анализом результатов исследований.

Выполнение проекта осуществляется в несколько этапов.

Первый этап — совместная разработка и оформление замысла проекта, подготовка теоретического обоснования и практических рекомендаций по реализации проектного замысла. На этом этапе была проведена систематизация знаний и поиск новых по способам применения полимеров. В качестве объектов исследования были выбраны: полистирол, поливинилхлорид, полиакрилаты, полиуретаны, поливинилацетат. Второй этап проектной деятельности — собственно реализация проектного замысла с последующей рефлексивной оценкой качества результата. Для каждого полимера был произведен сбор и анализ данных для проектирования эффективных технологических процессов, характеризуемых высоким уровнем энерго- и ресурсосбережения и экологической безопасности. Также была проведена оценка и анализ альтернативных вариантов технологических схем. Схемы были разделены на узлы, для чего провели расчет проектируемых отдельных стадий технологического процесса с учетом промышленной и экологической безопасности.

Проект выполняется командой. В команде определяется: лидер-организатор проекта, в нашем проекте – прораб. В его обязанности входит организация команды для выполнения проекта. Защита проекта ведется командным способом. Так как в проекте используются полимеры разного назначения, то в команде присутствуют технологи, отвечающие за химию процесса и соблюдение технологических параметров, а также влияние различных факторов на скорость процесса для обеспечения качественного целевого продукта. Эколог занимается исследованием допустимости и критичности ситуаций, сбросов, ПДК рабочей зоны, влиянием загрязняющих веществ на организм работников производства.

Оценка результатов самостоятельной работы организуется как единство двух форм: самоконтроль и контроль со стороны преподавателя. Самоконтроль зависит от определенных качеств личности, ответственности за результаты своего обучения, заинтересованности в положительной оценке своего труда, материальных и моральных стимулов, от того насколько обучаемый мотивирован в достижении наилучших результатов. Средства освоения представляют собой критерии: активность, инициативность, ответственность и самостоятельность, способность организовать других, целеустремленность и заинтересованность в своих результатах.

Творческая проблемно-ориентированная самостоятельная работа по «Творческому проекту» направлена на развитие интеллектуальных умений, общекультурных и профессиональных компетенций, развитие творческого мышления.

Список литературы

- 1. Полат Е.С., М.Ю. Бухаркина, М.В. Моисеева, А.Е. Петрова "Новые педагогические и информационные технологии в системе образования". М.:, 2004.-224 с.
- Ротарь О.В. Метод проектов как способ развития экологического образования. // Журн. Современные наукоемкие технологии. 2004. № 11. С. 97-97.

Сополимеризация как способ модификации нефтяных дорожных битумов

А.Г. Баскакова; Н.А. Агапкина

Научный руководитель: к.х.н. К.Р. Смолякова ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), кафедра «Химическая технология» 454080 г. Челябинск, проспект Ленина, д. 76, Sabechka@mail.ru

Актуальность работы обоснована необходимостью решения одной из основных задач по предотвращению причин преждевременного разрушения дорожных, мостовых и аэродромных асфальтобетонных покрытий в условиях изменчивого климата России. Недостаточная трещиностойкость и эластичность покрытий приводит к неоправданно высоким затратам на ремонты, а, следовательно, сдерживает развитие сети автомобильных дорог в России с твердым покрытием. Решение поставленной задачи требует разработки и внедрения в практику дорожного строительства битумов улучшенного качества за счет применения полимерных модификаторов, способных обеспечивать более высокую прочность, эластичность и долговечность дорожных покрытий.

Научно-исследовательская работа посвящена улучшению товарных качеств битумов за счет их модификации полимерами Calprene 501 и 411, а так же полимеробразующими отходами (кислой смолкой – отходом коксохимических производств), и изучению физико-механических свойств синтезированных образцов.

Научно-технической новизной проекта является разработка оптимальной рецептуры материала с повышенной стойкостью к низкотемпературному растрескиванию и разрушению под действием периодических нагрузок, что является актуальным для строительства дорог в условиях климата Уральского региона.

В работе использовались следующие методы:

- 1. Метод определения глубины проникания иглы (ГОСТ 11501-78);
- 2. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару (ГОСТ 11506-73);
- 3. Метод определения изменения температуры размягчения после прогрева (ГОСТ 11506-73; ГОСТ 18180-72);
- 4. Метод определения температуры вспышки (ГОСТ 4333-87);
- 5. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу (ГОСТ 11507-78);
- 6. Метод определения растяжимости (ГОСТ 11505-78);
- 7. Метод определения эластичности (п. 6.2 ГОСТ Р 52056-03);
- 8. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком (ГОСТ 11508-74).

В ходе работы разработана методика синтеза полимерно-битумного вяжущего на основе «Calprene-501» и «Calprene-411».

Определена рецептура образца со сбалансированным содержанием компонентов: битума - 82...87 массовых %, полимера – 3 %, гудрона - 10...15 %, способствующая повышению эксплуатационных характеристик: повышенной пластичности, эластичности, морозостойкости, теплостойкости, расширению температурного диапазона эксплуатации (до 92 °C), стойкости к старению.

При сравнении свойств синтезированных образцов полимерно-битумных вяжущих веществ (ПБВ) на основе «Calprene-501», «Calprene-411» и ранее исследованного «Kraton D1101» с немодифицированными образцами, выявлено, что добавка термоэластопластов в битумные композиции позволяет получать полимерно-битумные вяжущие вещества, с улучшенными характеристиками и удовлетворяющее требованиям нормативно технической документации Федеральной дорожной службы России.

Выявили улучшение сцепления битумной смеси с кислыми минеральными материалами при добавлении в смесь кислой смолки, количество которой не превышало 10 масс. %.

Список литературы

- Аминов Ш.Х. Современные битумные вяжущие и асфальтобетоны на их основе. – СПб.: ООО «Недра», 2007. - 336 с.
- 2. Гохман Л.М. Битумы. Полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. М.: Химия, 2008. 107 с.
- 3. Дезорцев С.В. Влияние пластификаторов на адгезию битумполимерных систем / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, Н.Г. Будрина, М.Ю. Тимофеева, А.М. Бухарметова // Пластические массы. Научно-технический журнал. 2008. Вып. 2. № 8. С. 40—42.
- Байбаков И.А. К вопросу получения битум-полимерных вяжущих / И.А. Ширкупов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтепереработка 2008». Уфа: Изд-во ГУП ИНХБ РБ, 2008. С. 86-87.

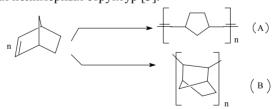
Особенности полимеризации дициклопентадиена *Д.В. Бестужева*

Научный руководитель — к.х.н., ст. преп. А.А. Мананкова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, bestujewa.dasha@yandex.ru

Рассмотрено применение дициклопентадиена (ДЦПД) как мономера для получения современного конструкционного полимера полидициклопентадиена (ПДЦПД).

Основными способами получения ДЦПД, является выделения из продуктов пиролиза углеводородного сырья, а также из продуктов переработки каменноугольной смолы. Большое внимание уделяется получению ДЦПД полимеризационной частоты, для этого содержание ДЦПД в исходном сырье должно быть не менее 16 % масс., что позволяет получать концентрат ДЦПД с содержанием основного вещества 90 % масс. [1].

Поскольку ДЦПД в своем составе имеет напряженный цикл, а также две непредельные связи норборненовую (НБ) и циклопентеновую (ЦП), то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [2]. Норборнен и его производные способны полимеризоваться по метатезисной схеме, включающей раскрытие цикла и образование непредельных полициклопентиленвиниленов (А), и по аддитивной схеме (В), протекающей с сохранением бициклической структуры, то есть с раскрытием только компоненты двойной связи, приводящей к образованию насыщенных полимерных структур [3].



Полидициклопентадиен (ПДЦПД) - перспективный реактопласт, обладающий рядом уникальных механических свойств, что позволяет изготавливать из него ударопрочные изделия больших размеров и сложной формы.

Метатезисная полимеризация ДЦПД с раскрытием цикла протекает в присутствии катализаторов и каталитических систем на основе соединений вольфрама, молибдена и рутения. На начальном этапе полимеризации дициклопентадиена идет раскрытие энергетически более насыщенного норборненового цикла, в результате чего образуется ли-

нейный полимер. При высокой температуре, развивающейся в процессе образования линейного полимера, в реакцию вступает двойная связь циклопентенового фрагмента, образуя разветвленный полимер [4].

В настоящее время ценным полимером, полученным с помощью аддитивной полимеризации 5-триметилсилилнорборн-2-ена, является поли(5-триметилсилилнорборн-2-ен) — не содержащих двойных связей в основной цепи. Полимер характеризуются высокими механическими свойствами, хемо- и термостойкостью и прозрачностью. Представляет интерес в качестве материала для УФ-фоторезистов и межуровневых диэлектриков в микроэлектронике. Важными свойствами, определяющими его применение, являются: хорошая адгезия к различным пленкам и субстратам, термостойкость и высокий модуль упругости [5].

Таким образом, одним из направления получения ДЦПД, является его дальнейшая полимеризация, в ходе которой получают полезные полимеры с характерными особенностями.

Список литературы

- 1. Лиакумович А.Г., Седова С.Н., Деев А.В., Магсумов И.А., Ерхов А.В., Черезова Е.Н. Изучение особенностей стадии ректификации дициклопентадиена в смеси производственных потоков нефтехимического и коксохимического сырья при его выделении / Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. Вып. 12. С. 30–33.
- Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstruture of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of *endo*_Dicyclopentadiene // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
- Emma Shansky. Sinthesis and Characterization of Microcapsules for Self– Healding Materials. — Bloomington, Indiana. – 2005–2006. – Volume 45. – C. 514–546.
- Пат. 2402572 Россия. МПК С08F132/06, С08G61/08, С08F4/80, В01J23/46, С08К5/10, С08К5/134. Способ получения полидициклопентадиена и материалов на его основе / Юмашева Т.М., Афанасьев В.В., Маслобойщикова О.В., Шутко Е.В., Беспалова Н.Б. Заявл. 09.07.2009; Опубл. 27.10.2010.
- 5. Пат. 2296773 Россия. МПК С08F132/04, С07С7/144, В01D71/44. Аддитивный поли(5-триметилсилилнорборн-2-ен) и способ разделения газовых смесей с помощью мембраны на его основе / Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Старанникова Л.Э., Платэ Н.А. Заяв. 25.11.2005; Опубл. 10.04.2007.

Цветометрическое определение эозина и родамина с помощью модифицированной полиметакрилатной матрицы

А.А. Билялов, Т.А. Толстогузова

Научный руководитель - к.х.н., доцент М.А. Гавриленко Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, 1asdf75@gmail.com

Полиметакрилатные полимеры обладают набором свойств, который позволяет их использовать как матрицу для проведения качественных аналитических реакций. Иммобилизованные внутрь нее органические комплексообразователи образуют с определяемыми веществами окрашенные ассоциаты. Последующее визуальное или фотометрическое детектирование позволяет количественно определить органические и неорганические аналиты, в число которых входят родамин и эозин. Указанные вещества относятся к группе ксантеновых красителей и применяются в экспертной химии, текстильной промышленности и трассерном анализе [1-4].

Практический интерес в данном исследовании представляет использование ксантеновых красителей в качестве трассеров для определения количества нефти в пласте. Закачиваемый вместе с водой в пласт, эти красители диффундируют в буровом растворе и выходят на поверхность в составе водно-нефтяной эмульсии. По концентрации трассера в буровом растворе и другим аддитивным характеристикам возможно предположить о количестве запасов нефти в месторождении.

Целью работы является исследование сорбционных свойств родамина и эозина в модифицированную полиметакрилатную матрицу (ПММ) с иммобилизованной в них ловушкой и определение качества анализа проводимого с помощью модифицированных ПММ. Метод основан на твердофазной экстракции родамина и эозина ПММ с последующим их спектрофотометрическим определением в твердой фазе.

Сущность механизма заключается во взаимодействии ксантеновых красителей (родамина или эозина) с эфирными группами полиметилметакрилата и их экстракцию в полимерную матрицу. При этом матрица приобретает цвет, имеющий в спектре поглощения максимумы при $\lambda = 530$ и 536 нм для родамина и эозина соответственно [4].

Матрица из ПММА в виде прозрачной пластины толщиной $(0,60\pm0,04)$ мм была получена радикальной блочной полимеризацией. Из исходной пластины вырезали пластины размером $6,0\times8,0$ мм массой около 0,03 г. Далее была произведена иммобилизация анализирующей ловушки (агента) помещением пластин в его раствор и после-

дующее закрепление на поверхности ПММ. В качестве модельных образцов использовали растворы родамина Ж и эозина Н с различными концентрациями на основе водно-нефтяной эмульсии бурового раствора. В качестве независимого метода определения использовали ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с МС-детектором. Результаты цветометрического количественного анализа и ВЭЖХ приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Результаты определения родамина Ж в буровой жидкости $(n=3\div 4, P=0.95)$

Метод	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$s_{\rm r}$	δ, %
Спектрофотометрия	0,70	0,77±0,11	0,09	110
ВЭЖХ	0,70	$0,72\pm0,04$	0,04	103

Таблица 2. Результаты определения эозина н в буровой жидкости $(n = 3 \div 4, P = 0.95)$

Метод	Метод Введено, На мг/л		$s_{\rm r}$	δ, %
Спектрофотометрия	8,0	7,6±1,6	0,09	95
ВЭЖХ	8,0	7,8±0,4	0,04	98

Определены закономерности изменения оптической плотности от концентрации по градуировочным зависимостям для эозина H и родамина \mathcal{K} .

Установлена возможность визуально-тестового определения концентрации по цветовым шкалам, полученных путем сканирования образцов, взятых при построении градуировочных зависимостей. Визуальное тест-определение выполняется сравнением окраски образцов с цветовой шкалой. Такая методика позволяет получить данные по концентрации без использования дополнительного дорогостоящего оборудования [5].

Литература

- M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De Determination of design parameters for the cloud point extraction of congo red and eosin dyes using TX-100 // Separation and Purification Technology 51 (2006) 137–142.
- Shijia Long, Li Li, Hao Guo, Wu Yang, Feng Lu Preparation of stable coreeshell dye adsorbent Ag-coated silica nanospheres as a highly active surfaced-enhanced Raman scattering substrate for detection of Rhodamine 6G // Dyes and Pigments 95 (2012) 473-477.
- 3. Квасников М.О. Родамин и лазер // Химия и химики. 2011. № 6. С. 12-14.
- 4. Jian-Han Huang, Ke-Long Huang, Su-Qin Liu, A-TingWang, Chen Yan Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric

- adsorbent in aqueous solution // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 330 (2008) 55–61.
- Этгинс Б. Химические и биологические сенсоры // Москва: Техносфера , 2005. – 336 с.

Математическое моделирование трубчатого реактора растворной полимеризации дициклопентадиена

Г.В. Борисов

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков
Томский политехнический университет

1050 г. Томск, простакт Лаициа, 30, Rogistaly Georgy@me

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, Borisov_Georgy@mail.ru

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства.

Дициклопентадиен — один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза, содержание которого в разных фракциях составляет до $50\,\%$.

Полидициклопентадиен – полимер на основе дициклопентадиена, перспективный реактопласт, обладающий рядом уникальных механических свойств, которые позволяют изготавливать из него ударопрочные изделия больших размеров и сложной формы.

Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена, является полимеризация мономера в растворе толуола, под действием каталитической системы $AlEt_2Cl:TiCl_4$, в турбулентном реакторе вытеснения

Для моделирования был выбран реактор идеального вытеснения, работающий в адиабатическом и изотермическом режимах. Рассматривали аппарат, не отягощенный продольным и обратным перемешиванием. Для такой модели составили математическое описание, которое включало уравнения материального и теплового балансов. Ограничением являлась максимальная температура 60 °С. Для достижения такой температуры в адиабатическом реакторе, концентрация мономера должна составлять 1530 моль/м^3 (рис. 1 a).

Уравнения решали для различных начальных условий (расход мономера и диаметр аппарата). Расход мономера рассчитывали исходя из данных, полученных с производства «ЭП-300» (Производство мономеров ООО «Томскнефтехим»), учитывая, что его содержание во фракции C_9 составляет 16,6%. Габариты аппарата выбирали таким

образом, чтобы отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру было больше 20 (рис. 1 δ).

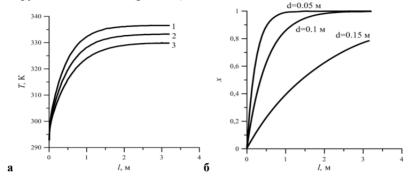


Рис. 1. Зависимость предельно-достигаемой температуры от концентрации мономера в адиабатическом реакторе (a): 1-1630, 2-1530, 3-1430 моль/м³; Результаты моделирования достигаемой степени превращения мономера от длины реактора (б) при расходе 0,676 м³/ч и концентрации мономера 1530 моль/м³

Геометрические параметры адиабатического и изотермического реакторов для концентрации 1530 моль/м³, при достижении максимальной конверсии совпадают, однако в изотермическом реакторе мы можем изменять концентрацию мономера, поддерживая при этом необ-

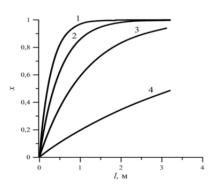


Рис. 2. Результаты моделирования достигаемой степени превращения мономера от длины изотермического реактора при различных концентрациях мономера: 1. 2030, 2. 1530, 3. 1030, 4. 530 моль/м³

ходимую температуру. Изменение концентрации влияет на габариты аппарата (рис. 2).

Основным критерием качества полимера являются молекулярная масса молекулярно-массовое распределение, которые находятся прямой В зависимости ОТ скорости образования активных центров, образующихся под действием каталитического комплекса достижения системой стационарного состояния (рис. 3).

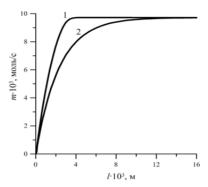


Рис. 3. Зависимость мольного потока растущих активных центров от длины реактора: 1. изотермический, 2. адиабатический

В ходе работы был смоделирован реактор диаметром 0,1 м и длиной 3,2 м. При концентрации 1530 моль/м³ экономически выгоднее использовать адиабатический полимеризатор, т.к. необходимая поверхность теплообмена для изотермического более чем в 10 раз превышает ее номинальное значение, хотя, молекулярно-массовое распределение в адиабатическом реакторе будет шире.

Композиции на основе нефтеполимерных смол и их применение <u>Н.В. Власова</u>, Е.И. Задорожная

Научный руководитель — к.х.н., ст. препод. А.А. Мананкова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, nadezhda hope89@mail.ru

Нефтеполимерные смолы (НПС) — низкомолекулярные полимерные продукты, которые образуются в результате полимеризации непредельных соединений при качественной переработке жидких продуктов пиролиза (ЖПП) с температурой кипения 30–200 °C (фракция C_5 — C_9). НПС применяются в лакокрасочной, мебельной, целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозийных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях.

Так, в работе [1] получена композиция гидрофобизирующего состава, содержащая водную эмульсию НПС в органическом растворителе и анионактивный ПАВ, в качестве разбавителя воду, а также дополнительно водную дисперсию нефтяного парафина. Полученная композиция обладает хорошими гидрофобными свойствами и используется для получения водоотталкивающих покрытий на керамических

материалах, например, кирпичах. Еще одна композиция [2], созданная для покрытия спортивных площадок, полов, кровельных и изоляционных покрытий в строительстве, содержит низкомолекулярный гидроксилсодержащий каучук, полиизоцианат, катализатор уретанообразования — дибутилдилаурат олова, глицерин, НПС (10–60 мас. %), полученную путем полимеризации фракции жидких продуктов пиролиза прямогонных бензинов с пределами выкипания от 130-140 °С при нагревании в присутствии инициатора α , α '-диоксибензилпероксида. Введение НПС в состав композиции позволяет повысить динамические и физико-механические свойства покрытия.

Особый практический интерес представляет применение НПС для сокращения расхода дорогих и дефицитных продуктов природного происхождения: растительных масел (в лакокрасочных материалах), канифоли (в производстве бумаги) [3]. Полученные композиции широко используют в производстве лаков, эмалей, грунтовок и других лакокрасочных материалов, используемых в качестве защитных, декоративных, электроизоляционных покрытий. Так, масляно-смоляная композиция, включающая оксидированное подсолнечное масло, НПС, полученную полимеризацией непредельных соединений фракций ЖПП прямогонного бензина с пределами выкипания от 130 до 190 °С (30 40 мас. %) и органический растворитель, предложена для получения олиф, лаков и красок [4].

Влагостойкие покрытия на основе комбинированной олифы, представляющей собой 60 %-ный раствор в керосиновой фракции НПС с температурой размягчения 72-90 °С (54 мас. %), окисленную смесь растительного масла, содержащего парафин, растворитель нефрас, сиккатив, используют для пропитки дерева, штукатурки бетона перед покраской [5].

Производство олифы, полученной последовательным введением НПС на основе стирола и соединений C_8-C_9 пиролизной фракции, взятых в весовом отношении (5-50): 1 в масло ПОД при нагревании, и введением в охлажденную реакционную смесь сиккатива и растворителя, позволяет снизить себестоимость с сохранением на высоком уровне ее рабочих характеристик [6].

Таким образом, использование НПС в качестве основы для различных композиций позволяет получать влагостойкие защитные покрытия, обладающие хорошей адгезией к различным материалам. Благодаря этим свойствам НПС могут широко применяться в лакокрасочной промышленности.

Список литературы

- Пат. 2439108 Россия. МПК С2 С09D 5/02, С09D 157/02, С04В 41/47, С04В 41/82, С04В 41/83. Гидрофобизирующий состав для защиты керамических материалов / Голиков И.В., Гудков С.В., Краснобаева В.С., Терешко А. Е. Заявл. 02.04.2009; Опубл. 10.01.2012.
- Пат. 2470972 Россия. МПК С1 С09D 175/14, С09D 109/00. Композиция для покрытий / Рахимова Н.А., Марышева М.А., Рахимов А.И., Ганицев М.П., Медведев В.П., Желтобрюхов В.Ф., Марышев А.Ю.. Заявл. 10.06.2011; Опубл. 27.12.2012.
- Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы / Ю.В. Думский. М.: Химия, 1988. – 168 с.
- Пат. 2409596 Россия. МПК С1 С08F 242/00, С09D 191/00. Масляносмоляная композиция / Бондалетов О.В, Бондалетова Л.И., Кушнярева Т.В., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А.. Заявл. 02.06.2009; Опубл. 20.01.2011.
- Пат. 2363716 Россия. МПК С1 С09D 191/00, С09D 157/02. Влагостойкая комбинированная олифа / Нигматуллин Р.Г., Шолом В.Ю., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р.. Заявл. 09.01.2008; Опубл. 10.08.2009.
- Пат. 2230087 Россия. МПК7 С1 С09D 157/02. Способ получения олифы / Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Макаров М.Е., Узилов Е.М., Тихонова Е.Д., Пронин А.И.. Заявл. 26.11.2002; Опубл. 10.06.2004.

Влияние углеродных наполнителей на термостабильность полиуретанового связующего

О.Г. Волокитин, С.В. Мелентьев

Научный руководитель - д.х.н., проф. Т.Д. Малиновская Томский государственный архитектурно-строительный университет Россия, Томск, 634003, пл. Соляная, 2, volokitin oleg@mail.ru

Толстоплёночные композиционные материалы, связующим в которых предложено использовать полиуретановые лаки, а наполнителем – проводящие углеродные пигменты [1], могут применяться как тепловыделяющие покрытия в конструкциях различных нагревательных приборов, рабочий диапазон которых определяется термостойкостью связующего. В связи с этим представляет интерес изучение влияния углеродных наполнителей на термостабильность полиуретанового связующего. В настоящей работе в качестве полиуретанового связующего предложено использовать двухкомпонентный полиуретановый лак марки GLOSS, широко представленный на российском рынке и обладающий высокой тепло-, водо-, атмосферостойкостью, хорошей адгезией практически к любым материалам. В качестве токопроводящего наполнителя нами были использованы частицы сажи K-163, графита ГЭ-3 и коллоидного графита С-1. По результатам ЯМР было установ-

лено, что предполимером в лаке GLOSS является изофоронилдиизопианат, а отвердителем - гидроксилсодержащие алкидные олигомеры. Пленка образуется непосредственно на подложке в результате химического взаимодействия между этими компонентами с образованием пространственной (сетчатой) структуры. Согласно литературным данным [2] образование химической связи полимеров с поверхностью углеродных наполнителей приводит к повышению густоты такой пространственной сетки и термостабильности полимеров. Наши исследования согласуются с этим утверждением. На рисунке представлены ДСК кривые, снятые на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК термического и масс-спектрометрического анализа STA 409 PC, после процесса отверждения связующего GLOSS с наполнителями при 23 °C 24 часа и термообработки 1 час при 100 °C. Из анализа этих кривых следует, что при введении наполнителей наблюдается увеличение эндотермического пика с максимумом при 193 °C, что, вероятно, связано с образованием вторичных изоциануратных связей. Как следует из литературных данных [2] протекание такой реакции сопровождается выделением H₂O и CO₂, что и подтверждается данными проведённого нами масс-спектрометрического анализа.

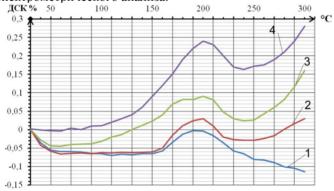


Рисунок. ТГ кривые отверждёного полиуретанового связующего GLOSS (1) с наполнителями K-163 (2); Γ 3-3 (3); C-1 (4)

Возможность образования новых изоциануратных связей может быть связана с существованием в лаке GLOSS непрореагировавших изоцианатных групп, присутствующих, согласно снятым нами ИК — спектрам, в избытке в исходном связующем и в связующем после термообработки. Как следует из рисунка, природа и размер углеродных наполнителей существенно влияю лака GLOSS т на величину экзо эффекта. Наиболее сильное влияние оказывает самый мелкодисперсный наполнитель — сажа К-163. Согласно данным рентгенофазового микро-

скопического анализа размер частиц, введённых в связующее диспергированием в шаровой мельнице, для сажи составляет 25 нм, коллоидно - графитового препарата C-1-61 нм и графита Γ B-3-86 нм. Следует отметить, что введение сажи приводит к заметному увеличению степени кристаллизации полиуретана (с 2% для полиуретана без наполнителей до 37% при увеличении времени диспергирования в нём сажи до 3 часов).

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-2330.2013.8

Работа частично поддержана стипендией Президента РФ СП-5397.2013.1

Список литературы

- 1. Пат. РФ № 93851. МПК Е 04 G 9/10. Термоактивная опалубка с нанокомпозиционным тепловыделяющим покрытием / Малиновская Т.Д. Мелентьев С.В. Рубанов А.В. Сарыков А.Ю.; опубл. 10.05.2010, Бюл. № 13.
- 2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1996. 256 с.

Реакционная способность дициклопентадиенсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза

Т.А. Воробьева

Научный руководитель – к.х.н. А.А. Мананкова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, tatyanaa23@sibmail.com

Пиролиз различных видов углеводородного сырья является основным способом получения низших олефинов: этилена, пропилена, бутенов. В качестве исходного сырья для синтеза нефтеполимерных смол (НПС) используют продукты нефтепереработки и нефтехимии, содержащие непредельные углеводороды. Это главным образом фракции, выделяемые из жидких продуктов пиролиза различных углеводородов при производстве этилена и пропилена — C_5 ($T_{\text{кип}}$ 30-70 °C) и C_9 ($T_{\text{кип}}$ 130-190 °C) [1].

Получающиеся на этиленовых установках жидкие продукты пиролиза содержат ценные диеновые, алкенилароматические и другие углеводороды и разделяются на узкие фракции. Чем выше содержание в исходных продуктах непредельных углеводородов, то есть чем выше ненасыщенность сырья, тем выше выход целевого продукта—НПС [2].

Объектом исследования была выбрана одна из фракций жидких продуктов пиролиза, основным компонентом которой является ДЦПД, так называемая дициклопентадиеновая фракция (ДЦПДФ). Среди диенов, содержащихся во фракции, наиболее реакционноспособным является ЦПД, образующийся в процессе деполимеризации ДЦПДФ. ЦПД

легко вступает во взаимодействие с другими компонентами фракции за счет системы сопряженных двойных связей, способен при хранении димеризоваться в ДЦПД и олигомеры ЦПД [3]. В настоящей работе для полимеризации подготовленной ДЦПДФ, использовали каталитический способ, который в отличие от способов термической и инициированной полимеризации обеспечивает высокие выходы НПС при низких температурах, что особенно актуально для регионов с резко континентальным климатом. Наличие в дистилляте ЦПД значительно увеличивает реакционную способность ДЦПДФ, что создает определенные трудности при выборе катализатора олигомеризации, так как при использовании типичных катализаторов синтеза НПС образуются нерастворимые гелеобразные продукты даже при пониженных температурах. Но вместе с тем, с увеличением содержания ЦПД в составе пленкообразующих повышается скорость высыхания пленок, а также их твердость, блеск и водостойкость [4].

Так, в работе [5] установлено, что синтез НПС на основе циклопентадиенсодержащих фракций с использованием $TiCl_4$ при разных условиях приводит к продуктам с хорошими характеристиками и более высокими механическими показателями, чем при использовании других катализаторов. Но в тоже время, в процессе хранения полученные смолы теряют растворимость, что ограничивает возможность их дальнейшего использования в качестве пленкообразующих.

Поэтому является актуальным поиск альтернативных катализаторов и каталитических систем для полимеризации цикло- и дициклопентадиенсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза, позволяющих качественно проводить синтез НПС, обладающими улучшенными свойствами.

В работе использовали комплекс на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида, полученных путем добавления к четыреххлористому титану изо — и н—пропилового спирта. Замена хлор — атомов на алкоксигруппы приводит к понижению активности титанорганического соединения, но данная каталитическая система является более «мягкой» по сравнению с $TiCl_4$. Моноалкоксипроизводные, используемые в качестве катализаторов олигомеризации реакционноспособной фракции, позволяют получать НПС с удовлетворительным выходом и улучшенными характеристиками.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.

- 2. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И., Костюк С.В. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций. Минск. 2008.
- 3. Бондалетов В.Г., Мананкова А.А., Солдатенко Л.Э., Огородников В.Д. Олигомеризация дициклопентадиенсодержащих фракций с использованием в качестве катализатора моноалкокситрихлоридов титана // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 200-2001.
- 4. Яхонтова В.И., Лившец Р.М. ЦПД новый источник сырья для пленкообразователей. М., 1986. 40 с.
- 5. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Киселева Е.С. // Исследование полимеризации ЦПДФ ЖПП с использованием катализатора тетрахлорида титана. Химия XX век: новые технологии, новые продукты, 2008.

Изучение возможности использования экологически безопасных ускорителей вулканизации — диалкилдитиофосфатов в составе шинных резин

A.B. Гуцал 1

Научный руководитель: к.х.н. Л.И. Бондалетова l ; к.т.н. С.В. Туренко 2 ; к.т.н. Дементьев А.В. 3

¹Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, nonna_al@mail.ru
²OOO «НИОСТ»

³OOO «НПП «Квалитет»

Настоящая работа посвящена изучению возможности полной замены традиционного вторичного ускорителя серной вулканизации шинных резин дифенилгуанидина (ДФГ) на менее токсичные соединения, такие как диалкилдитиофосфаты (ДАДТФ) аммония и цинка, без ухудшения комплекса свойств вулканизатов. Ранее проведенные исследования показали [1], что при замене ДФГ на ДАДТФ без корректировки соотношения остальных компонентов вулканизующей группы происходит увеличение скорости процесса вулканизации и повышение плотности вулканизационной сетки у опытных резин. В результате этого ухудшаются физико-механические показатели резин. Наиболее удовлетворительными свойствами обладают образцы, в которых ДФГ частично заменялся на ДАДТФ, однако такой подход не желателен, поскольку не позволяет решить проблему снижения токсичности резин за счет исключения ДФГ из их состава.

Исследования показали, что повышение степени структурирования опытных резин, полученных с применением в составе вулканизующей группы ДАДТФ, связано с образованием в их присутствии действительных агентов вулканизации (ДАВ), превосходящих по активности

ДАВ, в составе которых присутствует ДФГ. Образующиеся ДАВ способны регенерировать большее количество активных центров, зарождающих процесс сшивания полимера, причем в этих процессах ДАДТФ цинка более активен, чем ДАДТФ аммония.

Для оптимизации структуры вулканизационной сетки, получаемой в присутвии ДАДТФ, требуется корректировка сотношения всех компонентов вулканизующей группы: сульфенамида-Ц (САЦ), серы и ДАДТФ. В свою очередь изменение соотношения компонентов вулканизующей группы не должно негативно отражаться на кинетике процесса вулканизации. Поэтому целью работы является корректировка состава вулканизующей группы, которая проводилась по нескольким направлениям: сокращение содержания одного из первичных ускорителей (САЦ, ДАДТФ); одновременное сокращение содержания обоих первичных ускорителей; сокращение содержания серы и ДАДТФ без изменения дозировки САЦ; сокращение содержания серы и ДАДТФ при увеличении САЦ.

Анализ полученных данных показал, что снижение суммарного содержания ускорителей как за счет уменьшения дозировок любого из ДАДТФ, так и за счет уменьшения САЦ без изменения содержания серы не позволяет эффективно регулировать степень сшивания опытных резин и довести их свойства до уровня эталона, не ухудшая при этом кинетические параметры процесса вулканизации. В то же время при одновременном снижении серы и ДАДТФ, но увеличении сульфенамида-Ц степень структурирования опытных резин практически не отличается от эталонной. В табл. 1 показано, что при использовании вулканизующей группы с применением ДАДТФ аммония стойкость резиновых смесей к подвулканизации (t_{s1}) не ухудшается, а физикомеханические свойства опытных вулканизатов соответствуют эталону.

Таблица 1. Вулканизационные и физико-механические показатели						
	Содержание переменных компонен-					
		тов, мас.ч.				
Наименование показателя	Эталон	Образец				
паименование показателя	Cepa-2,0	Cepa-1,5				
	САЦ-2,0	САЦ – 3,0				
	ДФГ-2,5	ДАДТФ аммония– 1,0				
Вулканизационные характеристик	и резиновых	смесей (ASTM D 5289)				
Время начала вулканизации (t_{s1}) , мин	1,4	1,6				
Оптимальное время вулканизации	7,6	12,2				
(t ₉₀), мин	7,0	12,2				
Физико-механические свойства вулканизатов						
Условная прочность при разрыве (σ_p) ,	19,2	20,2				

	Содержание переменных компонентов, мас.ч.			
Наименование показателя	Эталон Сера-2,0 САЦ-2,0 ДФГ-2,5	Образец Сера-1,5 САЦ – 3,0 ДАДТФ аммония– 1,0		
МПа				
Относительное удлинение при разрыве ($\epsilon_{\text{отн}}$), %	300	290		
Усталостная выносливость N, циклы	14750	15000		
Твердость, ед. Шор А	73	74		
Эластичность по отскоку, %	34	35		

Список литературы

1. Гуцал А.В. Изучение возможности использования экологически безопасных ускорителей вулканизации в шинных резинах // Химия и химическая технология в XXI веке: Труды XIII Всероссийская научнопрактическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск, 2012. – с. 212.

Синтез и исследование диазониевых солей на основе высокомолекулярного полистирола

Д.С. Домрачева

Научный руководитель — д.х.н., профессор В.Д. Филимонов Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, dianiseya@gmail.com

Диазониевые соли на основе полимеров, в частности на основе полистирола, изучены мало [1, 2, 3]. Большинство литературных источников приводят результаты получения и исследования диазониевых солей на основе низкомолекулярного полистирола (ПС). Целью нашей работы является получение и исследование диазониевых солей на основе товарного высокомолекулярного полистирола.

Были получены и изучены два типа диазониевых солей на основе высокомолекулярного полистирола – полистирол диазоний хлорид (ПДХ) и полистирол диазоний тозилат (ПДТ).

Данные соли диазония синтезированы из ПС нитрованием и дальнейшим восстановлением и диазотированием. Нитрование проводили стандартными нитрующими агентами — смесью концентрированных азотной и серной кислот [4], восстановление полинитростирола (ПНС) - хлоридом олова (П) в концентрированной соляной кислоте [5]. Полиаминостирол диазотировали двумя способами: с использованием

X=Cl. Tso

1) соляной кислоты и 2) n-толуолсульфокислоты в среде уксусной кислоты (схема 1) [5, 6].

Схема 1. Диазотирование полиаминостирола с использованием соляной кислоты или толуолсульфокислоты в среде уксусной кислоты

Образование солей диазония (ПДХ и ПДТ) подтверждалось наличием в ИК-спектрах характеристической полосы поглощения диазониевой группы в области $2260-2250 \,\mathrm{cm}^{-1}$ [7], а также исчезновением характеристических полос поглощения амино-групп в областях 3400, $1600 \,\mathrm{u} \, 840 \,\mathrm{cm}^{-1}$

Термическая стабильность полученных диазониевых солей была исследована методом синхронного термического анализа (СТА). Результаты СТА свидетельствуют о том, что обе полимерные диазониевые соли разлагаются при нагревании в инертной атмосфере, что является типичным для солей диазония [7]. Также было замечено, что ПДТ является несколько более устойчивой (разложение при 94-95 °C), чем ПДХ (разложение при 78-79 °C).

Несмотря на то, что полученные ПДТ и ПДХ являются нерастворимыми в органических растворителях (спирты, ацетон, ДМФА, ДМСО, хлороформ и др.), они проявляют присущие диазониевым солям химические свойства – вступают в типичную реакцию азосочетания с 2-нафтолом в гетерогенной среде. Протекание реакции подтверждали исчезновением в ИК-спектре полосы поглощения диазониевых групп.

Таким образом, были получены диазониевые соли на основе ПС, исследована их термическая стабильность, а также химические свойства, типичные для низкомолекулярных диазониевых солей.

Список литературы

- S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, Mohamed M. Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces. // Chem. Soc. Rev. 2011. № 40. P. 4143–4166.
- 2. X. Li, X. Wang. Polystyrene-based diazonium salt as adhesive: A new approach for enzyme immobilization on polymeric supports. // Polymer. 2010. № 51. P. 860-867.
- 3. S. Brase, S. Dahmen. The Structural Influence in the Stability of the Polymer-Bond Diazonium Salt. // Chem. Eur. J. 2010. № 10 P. 5285-5296.

- Методы получения химических реактивов и препаратов (ИРЕА). Выпуск 9/ под ред. Г.А. Перцова. – Изд.: Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ, 1964 г. - 88 с.
- Органикум. Практикум по органической химии. Ч. 1., Ч. 2. / под ред. Г. Беккера. – перевод с нем. - Изд. «МИР», 1979 г.
- Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Ki-Whan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. Org. Lett., 2008, 10, 3961-3964.
- H. Zollinger. Diazo Chemistry, VCH, Weinheim-New York-Bazel-Cambridge-Tokyo, 1994 522 p.

Стерически затрудненные нитроксильные радикалы и нитроны имидазолинового ряда как эффективные медиаторы радикальной полимеризации

<u>М.В. Еделева,</u>¹ Д.А. Морозов,^{2,3} Д.А. Пархоменко, ^{1,3} Б. Канагатов,^{1,3} С.В. Никитин, ^{1,3} С.А. Добрынин^{2,3}

Научные руководители — д.ф.-м.н., проф. Е.Г. Багрянская, 1,2 к.х.н. И.А.Кирилюк 2

¹Международный томографический центр СО РАН 630090, Новосибирск, Институтская, За, masha@tomo.nsc.ru ²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9 ³Новосибирский государственный университет 630090, Новосибирск, Пирогова, 2

Радикальная полимеризация, контролируемая нитроксильнымирадикалами, (РКП) является современным методом получения высококачественных полимеров суникальной структурой и низкой полидисперсностью. Данный вид полимеризации сочетает в себе простоту и технологичность обычной радикальной полимеризации, так как не требует высокой степени очистки реагентов, толерантна к большому количеству функциональных заместителей в мономерах и легко осуществима в том числе в промышленном масштабе. В тоже время, РКП позволяет получать макромолекулы сложной структуры (блок- и градиентные полимеры, привитые структуры, структуры типа дендримеров) с узким молекулярно-массовым распределением. Кроме того, возможно приготовление полимеров с заданной молекулярной массой. Решением кинетики РКП было показано, что протекание полимеризации в контролируемом режиме определяется соотношением констант гомолиза/реформации алкоксиаминов — аддуктов алкильных полимерных радикалов и нитроксилов. Кроме того, существенное влияние могут оказывать побочные реакции.

В настоящее время продолжается синтез новых медиаторов полимеризации, обладающих различными свойствами.

В настоящей работе представлено изучение применения имидазолиновыхнитроксильных радикалов и их предшественников – нитронов – в качестве контролирующих агентов полимеризации различных мономеров.

Отличительной особенностью изучаемых нитроксилов и нитронов является наличие стерически объемных заместителей в положениях 2 и 5 имидазолинового цикла. С использованием предложенного ранее метода [1] нами были измерены кинетические параметры гомолиза-алкоксиаминов на основе изучаемых нитроксилов и определены вклады побочных реакций. Исследовано потенциальное применение данныхалкоксиаминов в качестве инициаторов полимеризации стирола, т-Бу-акрилата и метил-метакрилата. Проведена контролируемаяполимеризация ММА, инициированная одним изизучаемых алкоксиаминов. Показан контролируемыйрежим до конверсии 55 %. Полученныймакроалкоксиамин использован для инициированияполимеризации стирола. Получен блок-сополимерполи-стирол-б-металметакрилат. Таким образом, полимеризация протекает в режиме«живых» цепей.

Нитроны являются предшественниками нитроксилов. Последние образуются при реакции нитронов с алкильными радикалами. Таким образом, при проведении полимеризации в присутствии нитронов insitu образуются нитроксилы, содержащие полимерный заместитель. Нами был исследован ряд циклических нитронов и оптимизированы условия полимеризации стирола в контролируемом режиме с образованием полимера дисперсности 1,4. В дальнейшем полученный полимер будет использован в качестве инициатора полимеризации т-Бу акрилата для приготовления полимера структуры АБА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010) и Гранта Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3.

Литература

- Edeleva M. et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2008. – T. 46. – № 20. – C. 6828-6842.
- 2. Edeleva M.V. et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2009. T. 47. № 23. C. 6579-6595.

Направления развития в химии термостабилизаторов полипропилена

Е.В. Зангиева

О.С. Кукурина¹- к.х.н., доцент М.К. Заманова² - м.н.с.
¹Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, kukurina@tpu.ru
²Исследовательский лабораторный центр ООО НИОСТ
634067 г. Томск, Кузовлевский тракт, 1, стр. 270

Химия и технология стабилизаторов определилась как самостоятельное направление химической науки 55-60 лет назад. К началу этого периода потребности полимерной промышленности в стабилизаторах удовлетворялись в основном N-фенил-β-нафтиламином. В настоящее время описано более 2000 соединений, являющихся стабилизаторами полимерных материалов, причем наряду с представителями «традиционных» классов - ароматическими аминами и фенолами — практическое значение приобрели бензтриазолы, тиокарбамиды, фосфиты, тиодипропионаты и другие соединения [1].

Целью данной работы явилось провести патентный поиск информации о термостабилизаторах в полипропилене и сделать выводы о развитии данной отрасли на настоящее время.

Стабилизаторы — это добавки, замедляющие процесс старения полимеров путём предотвращения образования свободных радикалов или перевод их в неактивную форму.

Все стабилизаторы подразделяются на две группы: стабилизаторы первого типа — имеют в молекуле подвижный атом водорода, энергия связи которого с углеродом, кислородом и азотом ниже, чем энергия связи подвижного атома водорода в полимере.

Стабилизаторы второго типа разлагают образующиеся гидропероксиды с образованием стабильных молекул [2].

По химическому строению стабилизаторы можно разделить на 7 основных классов: производные ароматических аминов, гетероциклические азотсодержащие соединения, производные тиокарбамида и дитиокарбамидной кислоты, производные фенолов, фосфорсодержащие соединения, тио (диалкилпропионаты), металлсодержащие соединения.

К термостабилизаторам и антиоксидантам относятся производные нафтиламина, дифиниламина, диарил- и алкиларил-п-финилендиамины, дигидрохиналин, бензимидазол, дифинилтиокарбамид, дитиокарбаматы, производные фенолов, фосфиты, металлорганические соединения [1].

Например, В качестве термостабилизатора морозостойкого полипропилена используют эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенилпропионовой кислоты и пентаэритрита под торговой маркой Ирганокс 1010

$$\begin{bmatrix} \mathsf{CCH_3^3_3^C} \\ \mathsf{HO} & \mathsf{CH_2-CH_2^COOCH_2} \end{bmatrix}_{\mathbf{4}}^{\mathbf{C}}$$

Технический результат, достигаемый при использовании заявленного изобретения, заключается в том, что морозостойкость увеличивается на 7-12 °C (минус 55 °C - минус 60 °C против минус 48 °C [3].

Олигомеры на основе эпоксидных смол и производных пространственно-затрудненных аминов общей формулы

$$Z = \begin{bmatrix} CH_3 & CH_2 & C$$

используется в промышленности полимерных материалов в качестве светостабилизирующей добавки к термостабилизатору полипропилена. Они повышают термостойкость композиций и не снижают светостойкость в процессе получения и эксплуатации полипропилена при контакте с водой [4].

Существует потребность в эффективных стабилизаторах для органических материалов, которые чувствительны к окислительному, термическому и индуцированному светом разрушению.

В настоящее время найдено, что определенный бис-4-пиперидилфосфит, особенно пригоден в качестве стабилизатора для полипропилена, в частности для его переработки. Наилучшие свойства при стабилизации проявляет 3,9-бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилокси) [5].

Вывод: развитие полимерной промышленности не стоит на месте и постепенно вытесняет природные материалы. Для улучшения качества

полимеров нужно сделать акцент на стабилизаторах и их свойствах с целью получения долговечных и устойчивых к внешней среде полимеров и вторичной переработке.

Список литературы

- 1. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия; 1981 368 с., ил.
- 2. Заиков Г.Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. СпБ.: Научные основы и технологии; 2008. 422 стр., ил.
- 3. Пат. (№ 2323232 РФ), МПК (2006) ударопрочная морозостойкая композиция полипропилена. Авторы: Несын Георгий Викторович (RU), Полякова Надежда Михайловна (RU), Трухачева Наталья Викторовна (RU), Сулейманова Юлия Владимировна (RU), Майер Эдуард Александрович (RU), Днепровский Сергей Никитович (RU), Агафонова Александра Ивановна (RU), Рыжикова Ирина Геннадьевна (RU), Пугачев Александр Леонидович (RU), Кузнецов Вячеслав Леонидович (RU) Дата публикации: 18.12.2006.
- 4. Пат. (№ 1215332 РФ), МПК⁶(1999) Олигомеры на основе эпоксидных смол и производные пространственно затруднённых аминов в качестве светоста-билизирующей добавки к термостабилизатору полипропилена на основе фенольных антиоксидантов. Авторы: Попова З.Г., Парамонов В.И., Панкова Т.А., Волкотруб М.Н., Ефимов А.А., Коломыцын В.П., Рубцова Т.А. Дата публикации: 10.02.1999.
- Пат. (№ 2086557 РФ), МПК⁶(1997). N-метилированный бис-4-пиперидилфосфат и способы получения композиции, стойкой к окислительному, термическому и световому воздействию. Авторы: Ханс Рудольф Мейер [СН], Петер Хофманн [СН]. Дата публикации: 10.08.1997.

Создание полимерных композиционных материалов пониженной плотности

<u>Д.И. Земляков</u>, А.А. Ляпков

Научный руководитель — к.х.н. Р.В. Аширов Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, dimmtomsk@sibmail.com

Современные конструкционные композиционные материалы кроме хороших физико-механических свойств должны обладать минимальной себестоимостью и экологичностью. Одним из подходов к оптимизации себестоимости материала и изделий из него является снижение его плотности. Последние разработки в области создания композиционных материалов привели к появлению нового типа термопрограммируемых порообразующих добавок, позволяющих значительно снизить плотность материала. Как правило, при газонаполнении и сниже-

нии плотности материала значительно снижаются его физико-механические свойства, поэтому большую роль играет природа основного полимерного материала, которая в значительной степени определяет свойства композита.

Полученные в процессе ROMP-полимеризации полимеры на основе производных норборнена, такие как полидициклопентадиен и полиэфиры норборнендикарбоновой кислоты [1, 2] изначально обладают высокими физико-механическими свойствами, поэтому являются хорошей матрицей для создания композиционных материалов с пониженной плотностью.

На сегодняшний день полидициклопентадиен (поли-ДЦПД) зарекомендовал себя как современный конструкционный материал с уникальным набором свойств [3-7]. Легкий, ударопрочный в широком диапазоне температур, высоко устойчив к воздействию кислот, щелочей и других агрессивных сред и невысокой стоимостью материал реализуется с использованием RIM-технологии в авиа- и машиностроении [8]. Основные физико-механические показатели не модифицированного поли-ДЦПД и полиэфира норборнендикарбоновой кислоты приведены в таблице 1.

Применение нового типа термопрограммируемых порообразователей позволило получить композиционный материал, сочетающий в себе высокие физико-механические свойства при плотности от 0.95 до $0.30 \, \text{г/cm}^3$.

Для получения полимеров на основе эфировов норборн-2,3-дикарбоновых кислот используются не токсичные мономеры [9], обладающие низкой летучестью и температурой самовоспламенения, что делает их более безопасными в эксплуатации. Возможность модификации мономера путем получения эфиров-гомологов также является важным преимуществом использования данного мономерного сырья.

Таблица 1. Основные физико-механические показатели не модифицированного поли-ДЦПД и полиэфир норборнендикарбоновой кислоты

Наименование показателей	Поли-	Полиэфир нор-
	ДЦПД	борнен-дикарбо-
		новой кислоты
Ударопрочность по Изоду, кДж/м ² , 23 °C	5	4
Прочность при разрыве, МПа	35,1	40
Модуль упругости при растяжении, МПа	1790	1700
Модуль упругости при изгибе, МПа	1820	2150
Статический изгиб, МПа	53	77,6

Благодаря использованию различных эфиров существует возможность получения материалов с твердостью по Шору от 85 до 10 еди-

ниц, обладающих интервалом свойств от пластиков до эластомеров. Используя термопрограммируемые порообразующие добавки удалось получить материал с плотностью до $0.50~{\rm r/cm}^3$.

Все полученные нами материалы обладают хорошими теплоизоляционными свойствами и большей экологичностью, так как в отличии от иных материалов не содержит остаточных количеств мономера. Таким образом, представленные нами полимеры могут составить конкуренцию таким широко распространенным материалам как полистирол и пенополиуретан.

Литература

- Grubbs R.H. Handbook of Metathesis., Volume 3 Applications in Polymer Synthesis: Wiley-VCH, 2003. 560 c.
- Рутениевый катализатор полимеризации дициклопентадиена и способ его получения. Пат. 2374269 РФ. № 2008100385/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 27.11.2009.
- 3. Пат. 2325586 РФ: МПК F16L58/12, C08L95/00.
- 4. Пат. 2430944 РФ: МПК С09D175/00, С09D123/34.
- 5. Пат. 2323952 РФ: МПК C09K3/10, C09D123/04.
- 6. Пат. 2203295 РФ: МПК C09D5/08, C09D109/02, C09D167/08.
- 7. Пат. 2402572 РФ: МПК C08F132/06, C08G61/08, C08F4/80, B01J23/46, C08K5/10, C08K5/134.
- 8. Mol J.C., Industrial applications of olefin metathesis., J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004. 213 c.
- Five-Coordinate Rearrangements of Metallacyclobutane Intermediates during Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Dicarboalkoxynorbornenes by Molybdenum and Tungsten Monoalkoxide Pyrrolide Initiators Margaret M. Flook, Janna Börner, Stefan M. Kilyanek, Laura C.H. Gerber, and Richard R. Schrock Organometallics 2012, 31, 6231–6243.

Очистка лактида и гликолида

<u>Т.Н. Иженбина</u>, В.Н. Глотова, А.В. Яркова к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, tamara iz3@mail.ru

Биоразлагаемые (биодеградируемые) полимеры — это полимерные материалы, способные разрушаться под воздействием естественных природных (микробиологических и химических) процессов [1].

К числу основных применений биоразлагаемых полимеров относят изделия для упаковки пищевых продуктов: пленки, контейнеры, пакеты и т.д. [2, 3]. Биоразлагаемые полимеры последние 8 лет широко используются в медицине, так как они гидролизуются в организме при

помощи различных ферментов. Одними из самых перспективных биоразлагаемых пластиков являются полилактид и полигликолид – продукты конденсации молочной и гликолевой кислот [4]. Для получения биополимеров и сополимеров нужного качества необходимы лактид и гликолид высокой степени чистоты.

Лактид и гликолид, получаемые при деполимеризации соответствующих олигомеров оксикислот, обычно содержат в качестве примесей исходную кислоту и олигомеры. Для их очистки обычно используют метод перекристаллизации из этилацетата, но при этом наблюдаются большие потери продукта. В связи с этим была определена растворимость лактида и гликолида в этилацетате (ЭА) и бутилацетате (БА) и полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Растворимость лактида и гликолида в этилацетате и бутилапетате

вещество	растворитель	температура, °С	растворимость, гр/100 мл
	ЭА	23	21,3
	JA.	0	13,0
лактид	БА	23	15,3
		0	12,7
	ЭА	23	13,3
гликолид	JA.	0	8,0
	БА	23	5,3
	DA	0	3,3

Также была проведена оценка выхода лактида/гликолида со стадии перекристаллизации и экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Контроль чистоты получаемых веществ осуществляли по температуре плавления (Melting Point M-560), методом ВЭЖХ (Agilent 1200) и газожидкостной хроматографии (Жидкостный хроматограф).

Таблица 2. Потери лактида и гликолида при перекристаллизация из этилацетата и бутилацетата

Вещество	Раство- ритель	Исходное коли-че- ство, г	Выход после первой пере- кристал-лиза- ции, %	Выход после второй пере- кристал-лиза- ции, %	Общие выход, %
		9,9	66	77	52
Гликолид	ЭА	9,4	76	76	75
1 ликолид	JA	8,1	88	80	70
		16,2	86	88	76

		4,6	81	84	68
	БА	7,2	80	72	57
	DA	4,7	57	59	53
Полетия	24	15,0	45	-	_
Лактид	ЭА	8,4	42	47	20

Полученные данные показывают, что растворимость лактида и гликолида в ЭА и БА достаточно большая и поэтому при их очистке методом перекристаллизация наблюдаются большие потери.

Список литературы

- 1. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. // Пластические массы, 2001, № 2, с. 42.
- 2. Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: Аналит. обзор. Алматы: НЦ НТИ, 2009. 200 с.
- 3. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров.-М.: Химия, 1976. 256 с.
- 4. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Учебн. пос. / Владим. гос. ун-т; Владимир: ВГУ, 2001. 68 с.

Практическое применение гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами

А.К. Ковалева, Т.О. Хамитова

Научный руководитель – д.х.н., проф. М.Ж. Буркеев Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова 100028, Университетская, 28, cherry-girl1899@mail.ru

Полимерные гидрогели, способные удерживать большое количество воды, являются актуальными объектами практического интереса в связи с возможностью их использования в качестве эффективных сорбентов при решении ряда экологических и агротехнических задач [1-4].

Нами впервые были синтезированы новые ионогенные гидрогели на основе полиэтиленгликольмаленната с акриловой (АК) и метакриловой (МК) кислотами, обладающие высокими влагосорбирующими свойствами, которые могут быть использованы в качестве адсорбентов в различных областях техники, в частности, в агрохимии как влагосорбент для повышения семенной всхожести показателей урожайности растений.

Сополимеры полиэтиленгликольмалеината с АК и МК были получены реакцией радикальной сополимеризации в массе при T = 333 K

при различных исходных массовых соотношениях сомономеров в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты, применяемого в качестве инициатора, используя методику, предложенную в работе [5].

Мономеры заливали в ампулы, продували аргоном и термостатировали при 333 К. Синтезированные гидрогели отмывали от непрореагировавших мономеров водой в течение 2 недель, затем трижды промывали ацетоном. Полимеры сушили в вакуумном шкафу при 313 К до постоянной массы.

Было установлено, что наибольшей влгосорбирующей способностью обладают сополимеры с исходным массовым соотношением мономеров 15 : 85 мас. % п-ЭГМ–АК и п-ЭГМ–МК соответственно.

В сельскохозяйственной практике в качестве средства для улучшения водного режима почвы и влагообеспеченности растений применяются влагонабухающие полимерные материалы в виде гидрогелей – гидрофильных полимеров сетчатой структуры, которые при контакте с водой быстро поглощают и длительно удерживают ее в своем объеме. При внесении в почву гидрогели способны аккумулировать большой объем влаги, обеспечивая значительный прирост влажности в почве и благоприятные условия для развития растений.

Предварительные эксперименты по испытанию гидросорбентов при выращивании рассадного материала овощных и лекарственных растений, таких как иссоп (лекарственный), зверобой (продырявленный), расторопша (пятнистая), календула (лекарственная), ромашка (аптечная) позволили определить снижение кратности полива в 3 раза, объема воды – в 4 раза, снижение выпадов проростков на 15 %, увеличение показателей развитие корневой системы на 12-17 %.

Использование современных влагосорбентов позволит повысить всхожесть и энергию прорастания семенного материала овощных и цветочно-декоративных растений, уменьшить отмирание молодых всходов из-за дефицита почвенной влаги в весенний период, улучшить показатели габитуса растений и урожайность плодов.

Улучшение структурных характеристик почв и дозированное внесение элементов питания, средств защиты растений и регуляторов роста позволит уменьшить затраты на объем и кратность полива в условиях открытого и закрытого грунта. Данные аспекты позволят повысить эффективность производства цветочно-декоративных и овощных культур, снизить потери при длительной засухе, повысить плодородие почвы.

Список литературы

 Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1216.

- Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993.
 V. 109. № 2. P. 123.
- Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. //Журн. прикл. химии. 1997.
 Т. 70. № 4. С. 883.
- Molina V.J., Gomez Anton M.R., Pierola I.F. // J. Phys.Chem. B. 2007. V. 111.
 № 42. P. 2066.
- 5. Торопцева А.В., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1972. 416 с.

Вопросы использования и контроля полимерной упаковки, предназначенной для контакта с пищевыми продуктами

Л.В. Горцева, Т.В. Шутова, Т.П. Костюченко

Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И. Медведя

Полимерные материалы широко применяются в различных сферах жизнедеятельности человека. Современный уровень развития химии и физики высокомолекулярных соединений позволяет синтезировать новые полимеры, модифицировать существующие, целенаправленно изменять их свойства для дальнейшего использования в легкой, пищевой промышленности, медицине, фармацевтике, строительстве, машиностроении и т.д. Мировое производство пластмасс возрастает ежегодно на 5-6 % [1]. Следует отметить, что более чем 60 % выпускаемых полимерных материалов применяется для упаковки пищевых продуктов и напитков. Вопросы качества пищевых продуктов, напитков, их безопасного влияния на организм человека не могут быть решены изолированно от упаковки, которая является их неотъемлемой частью.

Наиболее распространенными типами полимерных материалов, используемыми в качестве пищевой упаковки являются полиэфиры, полиолефины, полистирол, поливинилхлорид и другие.

Одним из наиболее популярных представителей термопластичных полиэфиров является полиэтилентерефталат (ПЭТ), который получают путем конденсационной полимеризации двухосновных кислот или диметилтерефталата (ДМТФ) с гликолями. Его универсальность, благодаря исключительным физическим свойствам и экологическая безопасность, которая заключается в способности подвергаться повторной переработке без отрицательных последствий для объектов окружающей среды, предопределили возможность изготовления из него различных изделий: пленок, контейнеров, бутылочной тары, емкостей,

волокон для производства тканей и т. д., предназначенных для использования в различных отраслях промышленности.

Использование ПЭТ для изготовления бутылок предназначенных для хранения газированных напитков — одно из наиболее важных открытий современной технологии пластиков. Барьерные свойства ПЭТ позволяют при упаковке газированных напитков задерживать углекислый газ внутри напитков, но являются недостаточными, по мнению многих специалистов, для упаковки пива и других пищевых продуктов высокочувствительных к воздействию кислорода. Тем не менее, в настоящее время бутылочная ПЭТ тара широко используется для упаковки и хранения минеральной воды, пива, слабоалкогольных напитков и весьма активно вытесняет такие традиционные материалы как стекло и бумага [2].

Вопросы безопасного использования этого материала с точки зрения возможного выделения из него токсичных химических веществ, оценки уровней их миграции и влияния на пищевой продукт весьма актуальны.

Исследования бутылок, изготовленных из ПЭТ, с точки зрения соответствия их требованиям пищевой безопасности включают органолептические и санитарно-химические исследования. При этом контролируется уровень миграции таких химических компонентов, как формальдегид, ацетальдегид, диметилтерефталат, этиленгликоль, метиловый спирт, бутиловый, избутиловый спирты, ацетон.

Миграция таких химических веществ, как формальдегид, ацетальдегид, которые являются продуктами термоокислительной деструкции, особенно опасна при использовании ПЭТ-тары в контакте с газированными напитками. Поэтому необходим тщательный аналитический контроль за уровнями их выделения из ПЭТ-бутылок, который осуществляется путем использования метода реакционной газовой хроматографии.

С целью повышения чувствительности и селективности определения остаточного содержания ДМТФ разработана методика его определения в модельных растворах, имитирующих пищевые продукты н-гексаном, с последующим газохроматографическим определением с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации.

Выводы

Рассмотрены вопросы использования полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов. Разработана высокочувствительная и селективная методика хроматографического определения остаточного содержания диметилтерефталата в модельных средах, имитирующих пищевые продукты.

Список литературы

- 1. Джайлдз Д., Брукс Д., Сабсай О.Ю. Производство упаковки из ПЭТ- М.: Профессия. 2006. 368 с.
- 2. Подрушняк А.Е., Проданчук Н.Г., Горцева Л.В., Шутова Т.В., Костюченко Т.П. Безопасность использования полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов // Продукты и ингредиенты. 2004. 54-55 с.

Использование полиангидрида себациновой кислоты и тетрабутоксититана в процессах отверждения эпоксидированных нефтеполимерных смол

А.Н. Кошеварова

Научный руководитель доцент, к.х.н. Л.И. Бондалетова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, filia5@mail.ru

Получение нефтеполимерных смол (НПС) является одним из перспективных и наименее затратных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза – побочных продуктов нефтепереработки, содержащих непредельные углеводороды. Улучшение эксплуатационных характеристик НПС, устранение недостатков (окисляемость, низкая адгезия), а также расширение области применения НПС могут быть достигнуты путем их модификации – введением различных функциональных групп в структуру молекулы [1].

Эпоксидированная НПС – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры. Эпоксидные смолы (ЭС) стойки к действию галогенов, некоторых кислот, щелочей, обладают высокой адгезией к металлам. На основе ЭС производятся материалы, применяемые в различных областях промышленности. Так, композиты на основе эпоксидных смол используются в крепёжных болтах ракет класса земля-космос, для создания бронежилетов, в качестве эпоксидного клея или пропиточного материала, для изготовления и ремонта различных корпусов или выполнения гидроизоляции помещений. Эпоксидированные НПС, отверждение которых позволяет получить структурированную сетку полимера, используются для модификации битума.

В качестве отвердителей используются различные соединения, в частности тетрабутоксититан (ТБТ) — бутиловый эфир ортотитановой кислоты ($C_4H_9O)_4$ Ті или полиангидрид себациновой кислоты (УП-607). Применение ТБТ в лакокрасочной промышленности позволяет снизить необходимую для операции температуру с 180-270 °C до температуры 20 °C, что немаловажно при окраске фасадов, защите от коррозии

строительных металлоконструкций, трубопроводов и другого оборудования. УП-607 — твёрдый аморфный продукт, предназначенный для горячего отверждения эпоксидных смол (300-360 °C) с целью получения эластичных и теплостойких эпоксидных полимеров.

Свойства полимерных материалов на основе эпоксидированных смол в значительной степени определяются выбором отвердителя и условиями процесса. Так, установлено, что синтезированная НПС типа Пиропласт хорошо совмещается с различными нефтяными битумами, причем введение НПС в маловязкие битумы и нефтяные остатки способствует образованию в вяжущем пространственной сетки, повышающей вязкость и когезионную прочность вяжущего материала. Такие композиции отличаются повышенной термостабильностью, коррозионной стойкостью и пластичностью при низких температурах.

Целью данной работы является исследование влияния отвердителей УП-607 и ТБТ на процесс отверждения ЭНПС при создании битумно-смоляных композиций.

Отверждение смол проводили различным количеством УП-607 и смеси УП-607 и ТБТ в соотношении 1:2 при температуре 150 °C в течение 90 мин. Полученные образцы покрытий исследовали стан-

Таблица. Результаты анализа битумно-смоляных композиций, полученных с различными отвердителями

	•		УП-607				УП	-607 :	ТБТ =	1:2	
чество дителя %	Свойство	Co	Состав композиции Б-ЭНПС			Состав композиции Б-ЭНПС					
Количество отвердителя, %	Свой	0:001	95:5	01:06	85:15	0:100	100:0	5:56	01:06	85:15	0:100
	Адгезия, кг/см ²	10	7	6	5	0	12	10	9	7	0
2,5	Проч- ность при ударе, см	8	25	50	50	<3	15	25	30	37	<3
	Адгезия, $\kappa \Gamma / cm^2$	11	10	5	7	4	14	9	8	6	0
5	Проч- ность при ударе, см	30	>50	>50	45	<3	40	>50	>50	>50	<3
	Адгезия, кг/см ²	13	11	9	6	0	11	11	8	5	0
10	Проч- ность при ударе, см	>50	>50	>50	>50	<3	>50	>50	>50	>50	<3

дартными методами.

Таким образом, использование смесевого отвердителя позволяет получить покрытия на основе битумно-смоляных композиций с улучшенными адгезионными и прочностными свойствами.

Влияние условий реакции на выход лактида

А.Н. Мирошниченко, В.Н. Глотова

к.х.н., доцент В.Т. Новиков Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, mirosh@sibmail.com

Биоразлагаемые полимеры отличаются от остальных пластиков возможностью разложения микроорганизмами или путем химического или физического воздействия, что позволяет использовать их для изготовления экологической упаковки. Одним из самых перспективных биопластиков для применения в упаковке считается полилактид - продукт конденсации молочной кислоты (МК) Его получают как синтетическим способом, так и ферментативным брожением декстрозы сахара или мальтозы сусла зерна и картофеля, которые являются возобновляемым сырьем биологического происхождения [1].

В медицине широко используются шовный материал из полимеров молочной кислоты (Нити типа Vicryl и Dexon), которые рассасываются в организме человека и не требуют удаления остатков шовных нитей из образовавшегося при заживлении шва. Также из этого полимера изготавливают различные имплантаты [2-3]. Полилактид – прозрачный бесцветный термопластический полимер, который перерабатывается всеми способами, применяемыми для переработки термопластов.

Создание полимеров на основе полиэфиров оксикарбонових кислот (гликолевой, молочной, масляной, валериановой, капроновой кислот) на сегодняшний день является наиболее быстро развивающимся научным направлением.

Существующие технологии получения молочной кислоты позволяют обеспечить конкурентоспособность производства полилактида по сравнению с традиционными полимерами, благодаря чему в настоящее время производство молочной кислоты в мире активно развивается.

Синтез лактида [1] на основе молочной кислоты (МК) включает следующие стадии:

- 1. Концентрирование водного раствора МК.
- 2. Процесс получения олигомера поликонденсацией МК.
- 3. Процесс деполимеризации олигомера МК с получением лактида.

Особый интерес вызывают исследования по разработке условий олигомеризации молочной кислоты, получения циклического лактида и превращения его в полимолочную кислоту [4].

Цель исследования выявить влияние условий синтеза (температурный режим, количество оборотов реактора, вакуум) на выход лактидасырца.

В качестве сырья используется раствор 80 % молочной кислоты (Производство Германия). Первые две стадии синтеза получения лактида проводятся на роторно-вакуумном испарителе «Heidolph». Объем МК постоянный – 30 мл, вакуум создается сразу. Эксперимент поделен на этапы, экспериментальные данные приведены в таблице 1. Катализатор (окись цинка) добавляется через 1,5 часа после запуска установки в количестве 1,5 % от загрузки (0,36 г). Процесс деполимеризации олигомера осуществляется на лабораторной установке для вакуумной перегонки, с использованием электромагнитной мешалки при постоянных параметрах процесса.

T .	-
Гаолина	Ι.

Число оборотов/ мин	T, °C	Масса олиго- мера, г.	Время получе- ния олигомера, мин	Выход лактида- сырца, %
	120	0	0	0
40	150	24,9	140	67
	180	19,2	145	64
60	150	26,4	130	72
60	180	21,2	145	51
80	150	21,8	120	64
80	180	23,2	130	59

Вывод: результаты эксперимента показывают, что на скорость образования олигомера МК влияет температура процесса и число оборотов колбы роторного испарителя.

Список литературы

- 1. Фомин В.А., Гузеев В.В. // Пластические массы, 2001. № 2. С. 42.
- Марычев С.Н. Полимеры в медицине. Учебное пособие / Владимир: ВГУ, 2001. 68 с.
- 3. Волков А.А. // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2005. № 2. С. 43.
- 4. Легонькова О.А., Сухарева Л.А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт. 2004, 272 с.

Получение стеклопластика на основе полидициклопентадиена *Нгуен Ван Тхань*

Научный руководитель: доцент, канд. хим. наук, Ляпков А.А. Томский политехнический университет

г. Томск, проспект Ленина, 30, nguyenvanthanh2503@gmail.com

Проблема переработки отходов химической промышленности стала самой актуальной в современной химии. Использование побочных продуктов приводит к сокращению расходов сырья, увеличению экономических показателей, и обеспечивает охрану окружающей среды. Одним из выгодных ходов к решению данной проблемы является получение стеклопластика на основе дициклопентадиен (ДЦПД).

Дициклопентадиен — один из побочных продуктов производства этилена и пропилена высокотемпературным пиролизом прямогонного бензина. ДЦПД — доступное, дешёвое сырье для производства нефтеполимерных смол. Одним из наиболее рациональных наукоёмких путей применения ДЦПД, освоенных за последнее десятилетие в мире, является его метатезисная полимеризация, в результате которой получается полидициклопентадиен (ПДЦПД) — термореактивный полимер с высокой прочностью, устойчивостью и стойкостью.

Одним из приемов повышения прочности полимеров, является изготовление композитных материалов на основе ПДЦПД, который не только заменяет с высокой эффективностью традиционные материалы, но и имеют широкие области применения.

Стеклоткань представляет собой дешёвый материал, обладающий современно уникальным сочетанием характеристик: высокая прочность на изгиб, растяжение и сжатие, термостойкость, негорючесть, низкая гигроскопичность, стойкость к химическому воздействию [1]. За последние годы большое количество стеклотканей используется в качестве армирующих материалов для изготовления стеклопластиков. Товарные стеклопластики получаются на основе стеклоткани, пропитанной в отдельных случаях эпоксидными, полиэфирными и формальдегидными смолами.

Данная работа посвящена получению стеклопластика на основе ПДЦПД методом вакуумной инфузии смолы (Vacuum Resin Infusion). Сущность метода вакуумной инфузии заключается в том, что за счёт разницы давления мономер подаётся в форму, где он пропитывает армирующий материал. После метатезисной полимеризации проводится удаление вакуумной пленки, вспомогательных слоев и расформовка изделия.

Для оптимизации процесса изготовления стеклопластика необходимо добавлять 20...30 % 2,3-дикарбометокси-5-норборнена (ДМЭ) в

качестве адгезива. В данной работе используется катализатор типа Ховейды-Граббса II поколения, разработанный на ООО НИОСТ [2]. Процесс проводится в течение 1,5 часа, при температуре 90 °C.

В результате данной работы получили ровную, прочную пластину, желтоватого цвета, без дефектов. Смесь ДЦПД и ДМЭ хорошо пропитала стеклоткань. На Рис. 1 представлены два образца стеклопластика на основе ПДЦПД, полученные методом вакуумной инфузии.

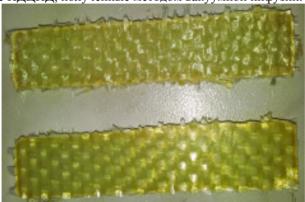


Рис. 1. Полученный стеклопластик

Таким образом, получены стеклопластики на основе ДЦПД методом вакуумной инфузии. Метод вакуумной инфузии может применяться для изготовления более сложных, крупногабаритных изделий из армированного стеклотканью ПДЦПД, обладающих высокой прочностью, стойкостью к термическому и химическому воздействию.

- 1. Под ред. Ходаковского М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей. М.:«Химия», 1973. 312 с.
- Рутениевый катализатор метатезисой полимеризации дицклопентадиена и способ его получения. пат. 2409420. РФ. № 2009131789/04; заявл. 21.08.2009; опубл. 20.01.2011.

Влияние химических модификаторов на свойства полимерных материалов

Нгуен Суан Тьук

Научный руководитель: д.т.н., проф. С.В. Панин Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, thuc12@sibmail.com

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в ряду полимерных связующих занимает особое место благодаря высокому сопротивлению изнашиванию, низкому коэффициенту трения, химической. Основной проблемой при разработке СВМПЭ является низкая адгезионная способность [1, 2]. Повышение технологических свойств СВМПЭ без заметного снижения его механико-триботехнических характеристик является актуальной научно-технической проблемой. В данной работе сделана попытка повышения адгезионных свойств СВМПЭ к модификаторам путем введения полиэтилена низкого давления, привитого стиролом малеинового ангидрида (ПЭНД-прив-СМА), полиэтилена низкого давления, привитого винилтриметоксисиланом (ПЭНД-прив-ВТМС), его основе антифрикционных композитов.

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн. и размером частиц 5-15 мкм, наночастиц Al_2O_3 с размером 5-10 нм, порошок AlO(OH) с размером 2-3 мкм, ПЭНД-прив-СМА и ПЭНД-прив-ВТМС.

В данной работе исследовали механические и абразивные свойства композиций СВМПЭ с различным содержанием введенных. Абразивная интенсивность изнашивания образцов в виде соответствующей диаграммы изображена на рис. 1.

Из диаграммы 1 видно, что при добавлении 20 мас. % AlO(OH) в (СВМПЭ + 10 мас. % ПЭНД-прив-СМА), износостойкость повышается к максимальному значению (2,8 раза).

Зависимость предела прочности и удлинения от содержания ПП в виде диаграммы показана на рис. 2. Предел прочности СВМПЭ при введении ПЭНД-прив-СМА и ПЭНД-прив-ВТМС немного уменьшается, для остальных композиций, он несущественно изменяется при введении модификаторов. С добавкой наполнителя удлинение СВМПЭ изменяется незначительно. При введении 20 мас. % AlO(OH) в (СВМПЭ + 10 мас. % ПЭНД-прив-ВТМС), удлинение повышается до 435 %.

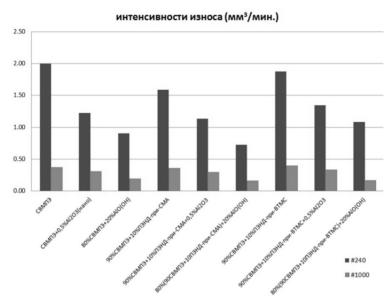


Рисунок 1. Интенсивность изнашивания образцов при введении наполнителей

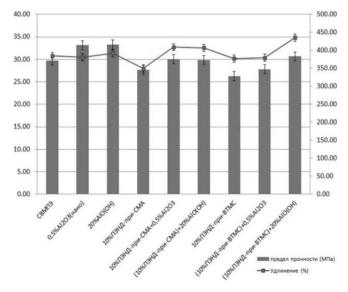


Рисунок 3. Зависимость предела прочности и удлинения от содержания наполнителей

Список литературы

- 1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. 262 с.
- Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. Пособие / Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., под ред. А.А. Берлина. СПБ.: Профессия, 2008. 560 с.
- 3. Панин В.Е., Панин С.В., Корниенко Л.А. и др. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства // Трение и износ. 2010 (31), № 2, 13-19.

Области применения бутилацетата

Д.Н. Пескова

Научный руководитель – к.х.н., ст. преподаватель Е.П. Фитерер Томский политехнический университет

634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, fiterer2000@yandex.ru

Бутилацетат (БА) относится к классу сложных эфиров и известен как один из самых распространенных растворителей получаемый этерификацией уксусной кислоты бутиловым спиртом. БА применяется в синтезе органических веществ, в производстве различных полимеров. Благодаря своей низкой стоимости и малой токсичности БА также применяется как растворитель в лакокрасочной промышленности для создания защитных покрытий и клеёв [1].

Разработанные составы противокоррозионных грунтовочных композиций на основе пенополистирола [2] и сополимера винил- и винилиденхлорида [3] обладают ускоренным временем высыхания, улучшенными физико-механическими характеристиками повышенной коррозионной стойкостью. Использование бутилацетата, ксилола или их смесь в различном соотношении в качестве растворителей позволяет улучшить санитарно-гигиенические условия труда.

Предложенная авторами [4] полимерная биостойкая композиция на основе эпоксидной смолы, содержащая в своём составе БА, может быть использована для пропитки бетонных, железобетонных изделий.

Для получения электроизоляционных покрытий, разработан состав на основе битума, фторопласта и слюды, который готовят в бутилацетате [5]. Покрытия, полученные из данного состава, отличаются повышенными электроизоляционными свойствами, механической прочностью и химической стойкостью.

В нефтяной промышленности при кислотной обработке призабойной зоны добывающих и нагнетательных скважин предложена кислот-

ная система содержащая: раствор ингибированной соляной кислоты, бутилацетат и бутиловый спирт в качестве взаимного растворителя [6].

С помощью эфиро-спиртовых смесей, включающих в свои составы БА и этиловый (пропиловый или бутиловый) спирт, осуществляют экстракцию измельченной древесины. Один из примеров – комплексная переработка древесины лиственницы путем экстракции измельченной древесины с последующим упариванием экстракта [7]. Способ обеспечивает, максимальное выделение биофлавоноидного комплекса, исключает из процесса дорогостоящие и высокотоксичные сорбенты и сокращает время получения целевого продукта.

Благодаря своему характерному сладкому фруктовому запаху БА широко используют в косметической промышленности для создания парфюмерных композиций (духов, одеколонов, отдушек для мыла), очищающих гигиенических салфеток, а также в качестве ароматических добавок для приготовления газированных фруктовых напитков и эссенций в пищевой промышленности [8].

Сложные эфиры применяются в медицине и фармацевтической химии в качестве растворителей для синтеза, перекристаллизации или экстракции веществ [9]. В работе [10] авторами предложен способ перекристаллизации лактида (мономера для получения биополимеров) с использованием БА в качестве растворителя.

- 1. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 208 с.
- Грунт-преобразователь ржавчины: пат. 2391367 Рос. Федерация.
 № 2008128985/04; заявл. 15.07.2008; опубл. 10.06.2010, Бюл. № 16. 9 с.
- 3. Грунтовочная композиция: пат. 2471841 Рос. Федерация. № 2011118700/05; заявл. 11.05.2011; опубл. 10.03.2013, Бюл. № 1. 7 с.
- 4. Полимерная композиция: пат. 2462488 Рос. Федерация. № 2011112285/05; заявл. 30.03.2011; опубл. 27.09.2012, Бюл. № 27. 5 с.
- Композиция для получения электроизоляционного покрытия: пат. 2357989 Рос. Федерация. 2008105563/04; заявл. 13.02.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16. – 5 с.
- Способ кислотной обработки призабойной зоны нефтяного пласта: пат. 2395682 Рос. Федерация. 2008133079/03; заявл. 11.08.2008; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 21. – 11 с.
- Способ комплексной переработки древесины лиственницы: пат. 2261881 Рос. Федерация. 2003137882/04; заявл. 29.12.2003; опубл. 10.10.2005, Бюл. № 28. – 7 с.
- 8. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М. и др. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 240 с.

- 9. Логинова Н.В. Введение в фармацевтическую химию. Мн.: «Электронная книга БГУ», 2004. –252 с.
- 10. Глотова В.Н., Яркова А.В., Иженбина Н.Н. и др. Синтез лактида // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Всероссийская конференция. Кемерово, 2012. С. 170-172.

Новый способ улучшения адгезионных свойств поливинилацетатной дисперсии

Ю.Е. Похарукова, Е.В. Вихарева

Научный руководитель — к.х.н., ст. преп., Фитерер Е.П. Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, belka221290@mail.ru

Поливинилацетат и продукты его полимераналогичных превращений находят широкое применение в производстве строительных красок, термопластичных клеев.

Основными достоинствами поливинилацетатных дисперсий (ПВАД) являются безвредность, негорючесть, стойкость к нефтепродуктам, сопротивление к абразивному износу. Но наряду с перечисленными достоинствами существуют и недостатки, такие как осаждение при хранении, недостаточная адгезия и низкая водостойкость, как самой дисперсии, так и продукции на её основе.

Для устранения перечисленных недостатков проводят модификацию ПВАД с использованием мочевино-, карбамидо-формальдегидными смолами [1], формальдегидом и диальдегидами [2].

Большим недостатком при использовании формальдегида и поликонденсационных смол на его основе является эмиссия несвязанного формальдегида, что резко ограничивает возможность применения данного метода.

Ранее уже был известен способ обработки ПВАД диальдегидом – глиоксалем [3], но практического применения данный метод не нашел в связи с дефицитом и отсутствием производства глиоксаля на тот период в нашей стране.

Благодаря появлению производства отечественного глиоксаля в Томске [4] появилась возможность для реализации масштабных разработок, связанных с внедрением новых коммерчески привлекательных проектов в области модификации поливинилацетатной дисперсии и покрытий и клеев на их основе.

В данной работе предложен способ эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии модификатора – глиоксаля. Данный спо-

соб позволяет получить стабильную поливинилацетатную дисперсию с высокими адгезионными характеристиками.

Экспериментальная часть

Эмульсионную полимеризацию винилацетата проводили в присутствии модификатора — кристаллического глиоксаля в количестве от 0 до 0,99 % масс. Синтез проводили в круглодонной четырехгорлой колбе, снабжённой обратным холодильником, механической мешалкой, термометром, двумя капельными воронками. Полимеризацию проводили при непрерывном перемешивании и температуре 70 — 80 °С в течении 3 ч., в качестве инициатора применяли стеарат калия [5].

В таблице 1 представлены свойства полученной поливинилацетатной дисперсии и клеевых швов на её основе с использованием кристаллического глиоксаля.

(a	ей Содер- жание глиок- саля крист.	C	войства ПВ	Свойства клеевого шва		
№ образп		Массовая доля сухого остатка, %	Осаждение при раз- бавле-нии, %, не более	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246, сек.	Прочность при равно- мерном от- рыве, МПа	Время отвер- ждени, мин
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

Таблица 1. Свойства ПВАД и клеевого шва на её основе

Из результатов, представленных в таблице 1, видно, что введение глиоксаля в процессе полимеризации винилацетата, позволяет получить стабильную при хранении ПВАД и увеличить адгезию клеевых швов на её основе. Результаты испытаний показали, что модифицированная поливинилацетатная дисперсия по качеству превышает стандартные образцы.

- 1. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. М.: Химия, 1985. С. 82–83.
- 2. Патент РФ на изобретение № 2202585. Толмачев В.А., Буслаев Ю.Н. и др.
- 3. Войтович В.А. Материал тысячи возможностей. Волго-Вятское книжное издательство, 1969. 78 с.
- 4. Новиков В.Т., Князев А.С., Князев А.С., Фитерер Е.П., Похарукова Ю.Е., Яркова А. В. Модификация поливинилацетатной дисперсией глиоксалем для получения защитных покрытий и клеев. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012 − №. 10 − C. 32-33.

 Заявка РФ на изобретение № 2012129619. Новиков В.Т., Фитерер Е.П., Яркова А.В., Похарукова Ю.Е. и др.

Исследование влияния воздушной атмосферы на процесс окисления дициклопентадиена методом ИК-спектроскопии

Д.А. Русаков, Е.И. Короткова, А.А. Ляпков, О.И. Славгородская

Научный руководитель – д.х.н. Е.И. Короткова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, rusakovdax@tpu.ru

Процесс пиролиза олефинов является одним из основных способов получения большого числа органических соединений, выход которых может достигать 50 %. Одной из фракций получаемой пиролизом, является фракция C_5 и C_9 , в составе которой может содержаться от 15 до 40 % циклопентадиена (ЦПД) и дициклопентадиена (ДЦПД).

Дициклопентадиен является одним из перспективных мономеров для получения новых конструкционных пластиков. Имея в своей молекуле две двойных связи, ДЦПД способен образовывать сначала линейный полимер, а зачем сшитый термореактивный материал. Однако, наличие активной двойной связи в норборненовом кольце ДЦПД позволяет легко присоединять кислород воздуха, образовывая нежелательные окислы, препятствующие процессам полимеризации.

Исследуемые мономеры ДЦПД помещались в 100 мл коническую плоскодонную колбу, в количестве 30 грамм. Первая колба находилась в условиях комнатной температуры со свободным доступом кислорода воздуха. Вторая колба находилась в аналогичных условиях, однако через мономер пробулькивался воздух по средством перистальтического насоса в объеме 15 мл/мин. Эксперимент проводился 45 суток. Через определенный интервал времени проводился анализ накопления окислов путем снятие ИК-спектров на Фурье-спектрометре СИМЕКС ФТ-801. На рисунках 1 и 2 представлены зависимости относительных полос поглощения ИК-спектров (I) дициклопентадиена в области 1700 см⁻¹ соответствующей >С=О группе.

Из графиков видна однотипность нарастания пика в области1700 см⁻¹, однако в условиях аэрации скорость окисления увеличивается на несколько порядков. Можно сделать вывод что длительное хранение ДЦПД в условиях воздушной атмосферы ведет к его окислению, однако незначительное его нахождение в воздушной атмосфере не приводит к образованию значительного числа окислов.

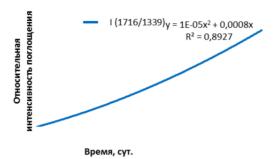


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивностей полос поглощения в области $1700~{\rm cm}^{-1}$ в ИК-спектрах чистого ДЦПД от времени окисления

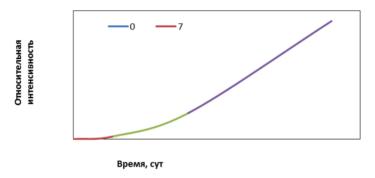


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивностей полос поглощения в области $1700~{\rm cm}^{-1}$ в ИК-спектрах чистого ДЦПД от времени окисления в условиях принудительной аэрации

Список литературы

1. Беренц А.Д., Вольэпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.

Особенности гетерофазной полимеризации акриловых мономеров <u>К.А. Самарова</u>, О.В. Ротарь

Научный руководитель — к.х.н, доцент, О.В. Ротарь Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, rotarov@tpu.ru

Гетерофазная полимеризация – способ синтеза полимеров в многофазной системе, в которой мономер находится в коллоидно-диспергированном состоянии. Рост цепи полимера может происходить одновременно в различных фазах, а также на границах раздела между ними. Гетерофазная полимеризация имеет ряд особенностей, отличающих ее от гомогенной полимеризации. С появлением в реакционной среде второй фазы и по мере накапливания твердого полимера возрастает скорость полимеризации (автоускорение) и увеличивается молекулярная масса образующегося полимера.

Самым популярным на рынке полимеров является полиакрилонитрил, который применяется для изготовления волокна различного назначения. Формование волокон осуществляется по мокрому или сухому способу. Полиакрилонитрильное волокно по своим свойствам напоминает шерсть и может быть окрашено различными красителями. Если ему сообщить основные свойства, то окрашиваемость улучшается. Полиакрилонитрильное волокно используется для изготовления изделий широкого потребления, технических тканей (фильтры, войлок, специальные сукна), брезентов, транспортных лент, рыболовных сетей в качестве наполнителя слоистых пластиков.

Полиакрилонитрил получают радикальной полимеризацией акрилонитрила в гетерогенных или гомогенных условиях. Гетерофазная полимеризация акрилонитрила характеризуется самоускорением (примерно до степени превращения 20 % при 60 °C), которое обусловлено захватом макрорадикалов, выпадающим в осадок полимером. Эффективные скорости роста захваченных макрорадикалов зависят от температуры и степени экранирования активного центра свернутыми цепями, препятствующими диффузии акрилонитрила и других реагентов в твердую фазу.

Особенность гетерофазной полимеризации — увеличение молекулярной массы полиакрилонитрила с возрастанием степени превращения. Этот факт обусловлен захватом твердой фазой макрорадикалов, которые при температуре ниже 60 °С не гибнут. Гетерофазная полимеризация акрилонитрила чувствительна к перемешиванию, центрифугированию, так как в этих условиях возрастает числе столкновений глобул и, следовательно, скорость обрыва цепи.

Добавки Cu_2O , Ni_2O , MgO, $A1_2O_3$, SiO_2 к жидкому акрилонитрилу при -78 °C или к твердому акрилонитрилу при -196 °C сенсибилизируют полимеризацию и повышают скорость процесса. Акрилонитрил быстро полимеризуется в твердой фазе (степень превращения ~100 %) в присутствии сильно измельченного катализатора (метод молекулярных пучков); процесс особенно интенсивен при -160 °C и -130 °C (точки фазовых переходов); при этом может иметь место взрывная полимеризация.

Полиакрилонитрил получается в виде лака, который используют в качестве прядильного раствора для получения волокна. При необходимости из полиакрилонитрила можно выделить твердый порошкообразный полимер.

И в заключении, можно сказать, что полиакрилонитрил – хорошее сырье для получения термоустойчивых материалов, воздействие повышенных температур позволяет модифицировать его свойства. Он хорошо сополимеризуется с большим числом мономеров, а полученные сополимеры являются востребованными промышленными продуктами (лаки, клеи, АБС пластик). Волокна, получаемые из полиакрилонитрила, обладают широким спектром свойств. В частности, на основе полиакрилонитрила производят термостойкие углеродные волокна. В наше время он продолжает оставаться востребованным и занимает не последнее место среди промышленных полимеров. Проводятся исследования по созданию все новых и новых материалов на его основе

Список литературы

- 1. Коршак В.В. Технология пластических масс. М.: Химия, 1985. 560 с.
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975. 736 с.
- 3. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л.: Химия, 1966. 768 с.
- Процесс изготовления углеродных волокон на основе коммерческих полиакрилонитрильных волокон мокрого формования // R. Eslami Farsani. Химические волокна. – 2006. С. 20-23.

Использование отвержденных эпоксидированных нефтеполимерных смол в композиции с битумом

И.В. Седельникова

Научный руководитель — доцент, к.х.н. Л.И. Бондалетова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, rishka00@mail.ru

Нефтеполимерные смолы (НПС) — низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. Большой интерес к нефтеполимерным смолам определяется не только их высокими и многообразными качествами, но и значительными ресурсами нефтяного сырья, которые могут быть использованы в производстве смол, а также простотой процессов их получения, обусловливающих их дешевизну и низкую себестоимость. Улучшение эксплуатационных характеристик НПС, устра-

нение недостатков (окисляемость, низкая адгезия), а также расширение области применения НПС могут быть достигнуты путем их модификации — введением различных функциональных групп в структуру молекулы.

Использование НПС приводит, как правило, к пленкообразованию за счет физического высыхания покрытий (удаления растворителя) с незначительным вкладом реакций конденсации смол с участием кислородсодержащих групп, образующихся в смоле в результате частичного окисления по двойным связям полимера. Наличие функциональных групп, введенных в состав смолы в результате реакций модификащии, позволяет получить структурированную полимерную сетку посредством их отверждения. К таким смолам относятся эпоксидированные нефтеполимерные смолы НПС – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры. Эпоксидные смолы (ЭС) стойки к действию галогенов, некоторых кислот, щелочей, обладают высокой адгезией к металлам. На основе ЭС производятся материалы, применяемые в различных областях промышленности. Эпоксидированные НПС, отверждение которых позволяет получить структурированную сетку полимера, используются для модификации битума.

Свойства полимерных материалов на основе эпоксидированных смол в значительной степени определяется выбором отвердителя и условиями процесса.

В связи с этим целью данной работы является исследование влияния отвердителей УП-607 и ТБТ на процесс отверждения ЭНПС при создании битумно-смоляных композиций.

Для получения композиций использовали битум марки БН-70/30 ГОСТ 6617-76, нефтеполимерную смолу «Политер» на основе фракции С9 (завод «Сланцы», г. Санкт-Петербург, ТУ 2451-024-78780418-2006), модифицированную надуксусной кислотой (ЭНПС), содержание эпоксидных групп в смоле составляет 12,8 %). Отверждение смолы проводили различным количеством УП-607 и смеси полиангидрида себациновой кислоты УП-607 и тетрабутоксититана (ТБОТ), взятых в соотношении 50 : 50 (% масс.), в течение 1,5 часа при температуре 150 °С. ЭНПС и битум растворяли в смеси ксилола и бутанола в соотношении 85 : 15 (% масс.).

Полученные образцы покрытий исследовали стандартными методами.

Таблица. Значения адгезии и прочности при ударе битумно-смоляных

композиций, полученных с различными отвердителями

Кол	Свойст-	УП-607				УП-607 : ТБТ = 1:1					
-во отв- ля, %		Состав композиции Б-ЭНПС				Состав композиции Б-ЭНПС					
		100:0	95:5	90:10	85:15	0:100	100:0	95:5	90:10	85:15	0:100
2,5	Адгезия, кг/см ²	10	7	6	5	0	9	12	7	6	0
	Проч- ность при ударе, см	8	25	50	50	<3	15	40	>50	>50	<3
	Адгезия, кг/см ²	11	10	5	7	0	12	11	6	4	0
5	Проч- ность при ударе, см	30	>50	>50	45	<3	40	>50	>50	>50	<3
10	Адгезия, кг/см ²	13	11	9	4	0	14	12	10	5	0
	Проч- ность при ударе, см	>50	>50	>50	>50	<3	>50	>50	>50	>50	<3

Таким образом, анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что использование смесевого отвердителя позволяет получить покрытия на основе битумно-смоляных композиций с улучшенными адгезионными и прочностными свойствами.

Новые диеновые мономеры для синтетического каучука на основе 2-фенилбутадиена-1,3

Е.А. Скреботун

Научные руководители – к.х.н., ст. преп. Л.С. Сорока Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, windpipe-ska@rambler.ru

На сегодняшний день наблюдается постоянный рост производительности резиновых изделий, что обуславливает необходимость создания прочной, сориентированной на различные источники, сырьевой базы для производства известных мономеров. 1,3-Диены являются основными мономерами применяемыми в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На диенах базируется произ-

водство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения. Для улучшения механических и химических свойств каучука ведется постоянный поиск более эффективных технологий производств и новых видов сырья.

В связи с этим актуальной задачей является получение новых эластомеров на основе мономеров отличных от бутадиена и изопрена, а также поиск эффективных путей синтеза альтернативных мономерных единиц. В частности в патентной литературе фигурируют полимеры и сополимеры 2-фенил-бутадиена-1,3, близкие по своим свойствам к бутадиенстирольному каучуку, но не нашедшие пока промышленного применения. Целью данной работы является поиск эффективных методик синтеза производных 2-фенил-бутадиен-1,3 и получения полимерных материалов на их основе.

Образование сопряженных двойных связей происходит легче, чем образование изолированных двойных связей, так как оно часто энергетически более выгодно. Важнейшими методами получения соединений с сопряженными связями являются [1]:

- отщепление воды от ненасыщенных спиртов; отщепление воды от гликолей;
- отщепление галогеноводорода от ненасыщенных галогенидов; отщепление галогеноводорода от дигалогенидов; дегалогенирование тетрагалогенидов;
- разложение четвертичных аммониевых оснований (получаемых из ненасыщенных 1,4-диаминов исчерпывающий метилированием);
- реакция Виттига;
- реакция Принса.

Из 2-фенилбутадиена-1,3 можно получить различные мономеры, которые можно использовать для дальнейшей полимеризации. Производные 2-фенилбутадиена-1,3 можно получать и другими способами. Например, 2,3-дифенилбутадиен-1,3 получают способом, в котором раствор ацетофенона в изопропиловом спирте обрабатывают ацетил-хлоридом и N-фенил-β-нафтиламином в присутствии уксусной кислоты. Новое химическое соединение, а именно к 1-(9-метилкарбазолил-3)-1,3,4,4- тетрациан-2-фенил-1,3-бутадиен, получают одностадийным способом, в котором 9-метил-3-фенил-этинилкарбазол взаимодействует с тетрацианэтиленом в среде ацетонитрила при комнатной температуре. Выход целевого продукта составляет 83 % [2].

Полимеризацию производных 2-фенил-бутадиена-1,3 можно проводить различными способами. При этом получаются полимеры, обладающие различными характеристиками, например, улучшенной пере-

рабатываемостью, улучшенными физическими свойствами и т.д. [3]. Например, для получения полимеров, которые будут обладать высокими прочностными характеристиками, проводят сополимеризацию бутадиена с 2-фенил-бутадиеном на каталитической системе $AlHCl_2$ — $O(C_2H_2)_2$ — AlI_3 — $TiCl_4$.

Список литературы

- Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. Часть 1. М.: Химия, 1968. 944 с.
- 2. Производные бутадиена и способ их получения, производные аминобутадиена и способ их получения, производные пиролидина и способ их получения: пат. 2167863 Рос. Федерации. № 98119721/04. заявл. 26.03.1997; опубл. 27.05.2001.
- Бутильный каучук, обладающий улучшенной перерабатываемостью, и способ его получения: пат. 2277544 СА. № 2003107923/04. заявл. 20.09.2004; опубл. 10.06.2006.

Исследование свойств покрытий на основе битума и эпоксидированной нефтеполимерной смолы

К.С. Старцева

Научный руководитель доцент, к.х.н. Л.И. Бондалетова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект 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. Модифицированные нефтеполимерные смолы получают модификацией как исходного сырья, так и собственно нефтеполимерных смол. Одним из методов модификации смол является эпоксидирование. Чаще всего нефтеполимерные смолы используются как компоненты лакокрасочных покрытий, а также для улучшения свойств битумов [1].

Битумы, применяемые в строительстве, получают в процессе нефтеперегонки и смешивания с различными компонентами (асфальтом, остатками масляного производства и т.п.). Но исходные битумы обладают низкой температурой размягчения, а также имеют низкие механические свойства. Для повышения реологических и физико-химических характеристик битумов в их состав вводят различные виды полимеров, синтетические каучуки, резиновую крошку.

На свойства отвержденных смол немаловажное значение оказывает выбор отвердителя. В данной работе в качестве отвердителя выбрали полиангидрид себациновой кислоты УП-607 и его смесь с тетрабутоксититаном (ТБТ) в соотношении 2 : 1.

Целью данной работы является исследование свойств покрытий на основе битума и отвержденной эпоксидированной нефтеполимерной смолы (ЭНПС) на основе фракции С₉ жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья.

Для получения битумно-смоляных композиций использовали битум (Б) марки БН-70/30 ГОСТ 6617-76 и нефтеполимерную смолу, полученную на основе фракции жидких продуктов пиролиза C_9 ТУ 2451-024-78780418-2006 и модифицированную надуксусной кислотой, с содержанием эпоксидных групп 12,8 %. Отверждение смолы проводили УП-607 и смесью УП-607 и ТБТ, взятых в соотношении 2:1, при температуре 150 °С в течение 90 минут.

Зависимости свойств покрытий при различном составе битумносмоляных композиций и количестве используемого отвердителя представлены в таблице.

Таблица. Свойства покрытий на основе битумно-смоляных композиций, отвержденных УП-607 и УП-607 : ТБТ (2:1)

	Отверди-	Vanavaranuaruua	Соотношение Б : ЭНПС					
	тель, %	Характеристика	100:0	95:5	90:10	85:15	0:100	
		Адгезия, кг/см ²	10	7	6	5	0	
	2,5	Прочность при ударе, см	8	25	50	50	<3	
0.7		Адгезия, кг/см ²	11	10	5	7	4	
УП-607	5	Прочность при ударе, см	30	>50	>50	45	<3	
	10	Адгезия, кг/см ²	13	11	9	6	0	
		Прочность при ударе, см	>50	>50	>50	>50	<3	
	2,5	Адгезия, кг/см ²	10	12	10	7	0	
(2:1)		Прочность при ударе, см	50	>50	>50	>50	<3	
ЪТ		Адгезия, кг/см ²	8	6	3	3	0	
УП-607 : ТБТ (2:1)		Прочность при ударе, см	50	50	>50	>50	<3	
9-∐		Адгезия, кг/см ²	10	12	10	8	0	
<u> </u>	10	Прочность при ударе, см	30	50	>50	>50	0	

Как видно, при увеличении количества модифицирующих компонентов (смолы и отвердителя), характеристики композиций значительно изменяются. Адгезия покрытий снижается как при увеличении концентрации смолы, так и при увеличении концентрации отвердителя. Одновременно с этим увеличивается прочность при ударе. Максимальные значения прочности покрытия достигнуты при содержании смолы 5-10 %. Так, увеличение содержания отвердителя позволяет уже при внесении 2,5 % в НПС получать покрытие с прочностью при ударе 50 см

Твердость всех покрытий ниже, чем для исходной эпоксидированной смолы. Следует отметить, что увеличение количества отвердителя приводит к снижению твердости и в исходной смоле, что, вероятно, связано с увеличением хрупкости структурированной эпоксидной смолы. Также показано, что при введении в битум ЭНПС ухудшается стойкость битумно-смоляных покрытий к кислоте.

Таким образом, покрытия на основе композиций битумов и эпоксидированной нефтеполимерной смолы на основе фракции C_9 обладают хорошей адгезией и высокой прочностью при ударе.

Список литературы

1. Гринишин В., Братичак М., Криницкий В., Дончак В. // Chemistry & Chemical Tehnology. 2008. № 1. С. 48-53.

Определение оптимальной температуры полимеризации смеси диметилэндикатов

Та Куанг Кыонг

Научный руководитель: Русаков Д.А. Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект 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. Данный вид полимеризации позволяет раскрывать циклические соединения по двойным связям, образуя линейные или сшитые полимеры. Однако, в случае ROMP-полимеризации происходит сохранение двойных связей в образовавшемся полимере. Одним из перспективных мономеров для получения новых полимерных материалов является диметиловый эфир эндиковой кислоты (ДМЭ). Исследования получаемого из него полимера показали, что он обладает хорошими физикомеханическими показателями, устойчивостью к температурам, ста-

бильностью к кислороду воздуха, отсутствием токсичности. Однако, диметилэндикат существует в эндо- и экзо-форме, обладающих разными реакционными способностями. Так же существует транс-форма эфира, являющаяся производным фумаровой кислоты.

Данная работа проведена для определения оптимальной температуры полимеризации смеси эндикатов под действием катализатора Ховейды-Граббса второго поколения. Мы использовали для эксперимента смесь транс —формы (67%), экзо-формы (6,8%) и эндо —формы (7,7%), так как в нашем методе синтеза образуется смесь этих изомеров. Берем 20 г мономер и добавляем 0,135 мл катализатор (т.е. соотношение катализатор: мономер = 1:15000). После смешения мономера с катализатором, смесь заливается в алюминиевую капсулу, которая помещается в программируемый нагревательный элемент Вгоокfield model 106. Дальше происходит программируемый нагрев капсулы до необходимой температуры с последующим термостатированием. Эксперимент повторяется при разных температурах, и определяем время, прошёл процесс полимеризации.

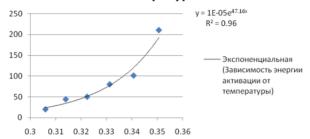
Таблица 1. Время до начала и до конца полимеризации смеси эндикатов

при разных температурах

Температура, К	Энергия актива- ции	Начала поли- мериза-ции, с	Конец полимериза-ции, с	Время поли- мериза-ции, с
343,15	0,3505	210	630	420
353,15	0,3406	101	488	387
363,15	0,3312	80	305	225
373,15	0,3223	50	248	198
383,15	0,3139	44	212	168
393,15	0,3059	20	170	150

Результаты данного эксперимента представлены в таблице 1. При анализе данных видно, что чем больше температура полимеризации, тем она раньше и быстрее идёт. На графике показано, что с увеличением температуры, энергия активации увеличивается. После проверки качества полученных образцов, мы можем сделать вывод, что при температуре 373К, получили самые качественные полимер.

Зависимость энергии активации от температуры



Список литературы

- Shui-Yu Lu, Peter Quayle, Frank Heatley, Colin Booth. Aqueous Ring-Opening Metathesis Polymerization of exo, exo-2,3-Bis(methoxymethyl)-7-oxanorbornenCea talyzed by Ruthenium Trichloride. Manchester Polymer Centre and Department of Chemistry, University of Manchester, Manchester M13 9PL, U.K, 1991. – 6 c.
- Lionel Delaude, Albert Demonceau, Alfred F. Noels. Highly Stereoselective Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Difunctionalized Norbornadienes and Their 7-Oxa Analogues. Center for Education and Research on Macromolecules (CERM), Institut de Chimie (B6a), Universit'e de Li'ege, Sart-Tilman par B-4000 Li'ege, Belgium, 1998. 13 c.

Исследование химической стойкости покрытий на основе модифицированных полимербитумных композиций

Ю.П. Устименко, Н.Л. Тулина

Научный руководитель— О.И. Славгородская Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, juliya08-11@mail.ru

Введение. Нефтяные битумы благодаря химической стойкости, доступности и дешевизне весьма востребованы в разных отраслях промышленности. Изучением вопроса придания битумам специфических свойств ученые всего мира занимаются более 55 лет. Для улучшения физико-механических свойств защитных покрытий на основе битумов в их состав вводят полимеры. Стоимость модифицированного битума может быть снижена за счет использования недорогих модификаторов.

Целью данной работы является изучение химической стабильности покрытий на основе модифицированных полимербитумных композиций (ПБК).

Экспериментальная часть. Объектом исследования является битум марки БН 70/30 ГОСТ 6617-76, в качестве модификатора использована товарная нефтеполимерная смола (ТУ 2451-024-78780418-2006), полученная термической полимеризацией фракции С9 жидких продуктов пиролиза и окисленная надуксусной кислотой, образующейся in situ. Окисление нефтеполимерной смолы позволяет ввести в структуру молекулы до 13% эпоксидных групп, что в дальнейшем позволяет интенсифицировать процесс отверждения композиции за счет сшивания образующихся макромолекул [1]. В качестве отвердителя для ПБК была использована смесь тетрабутоксититана и полиангидрида себациновой кислоты в соотношении 2:1 (масс) соответственно. Подобная смесь отвердителей разного типа (холодного и горячего) позволяет сократить время отверждения композиции со 180 до 60 минут. Содержание модификатора в исследуемой композиции составляет 7.5%, отвердителя -2.5% и 5%, что является наиболее выгодным с точки зрения экономических и технологических затрат.

Обсуждение результатов. Известно, что наиболее агрессивной средой для покрытий данного типа является кислая среда, поэтому особый интерес представляет изучение стабильности исследуемых покрытий в растворах кислот различной концентрации. Для этого приготовленные образцы помещались в 3 %-ый, 5 %-ый, 10 %-ый и 15 %-ый водные растворы H_2SO_4 , и через каждые 24 часа проводились внешний осмотр и измерения прочности покрытий при ударе.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости прочности покрытий при ударе от времени воздействия и концентрации растворов H_2SO_4 .

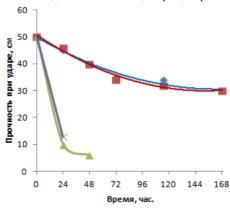


Рис. 1. Зависимость прочности при ударе покрытий на основе полимербитумной композиции, содержащей 5 % отвердителя от времени воздействия растворов серной кислоты

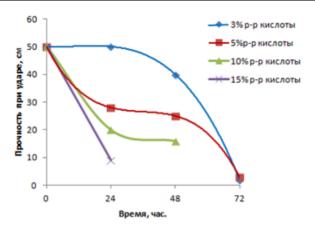


Рис. 2. Зависимость прочности при ударе покрытий на основе полимербитумной композиции, содержащей 2,5 % отвердителя от времени воздействия растворов серной кислоты

Анализ зависимостей прочностных свойств показывает, что прочностные характеристики покрытий заметно снизились в растворах кислоты с концентрацией 15 и 10 % через 24 часа, а после 48 и 72 часов в данных растворах соответственно покрытия полностью разрушились. У покрытий, помещенных в более слабые растворы, прочность начала изменяться после 72 часов. Композиции, содержащие 2,5 % отвердителя, полностью разрушились после 115 часов, в то время как композиции, содержащие 5 % отвердителя, обладают высокими прочностными характеристиками (прочность при ударе 30-35 см) после 168 часов.

Заключение. Прочностные показатели покрытий на основе ПБК позволяют заключить, что мастики, приготовленные по представленной технологии, можно использовать для эффективной защиты металлических поверхностей.

Список литературы

 Slavgorodskaya O.I., Bondaletov V.G. // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST - 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18-21, 2012. - Tomsk: TPU Press, 2012 - Vol. 1 - p. 96-99

Исследования ведутся при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере

Модификация нефтеполимерной смолы комплексом электрогенерированных окислителей

O.Ю. Федорова 1 , Е.В. Бокова 2

Научные руководители – к.х.н. А.А Мананкова¹, к.х.н. Т.Н. Волгина² Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, ksy.9308@mail.ru

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов – этилена и пропилена – образуется большое количество побочных продуктов, называемых жидкими продуктами пиролиза. Одним из перспективных направлений использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) – термопластичных полимеров с температурами размягчения от 60 до 150 °C, нашедшие широкое применение как заменители растительных и минеральных соединений [1].

Улучшение качественных показателей и физико-механических характеристик НПС может быть достигнуто путем их модификации, посредством введения кислородсодержащих функциональных групп в структуру молекулы. Модификацию НПС можно проводить несколькими способами: вводить функциональные группы в процессе синтеза или улучшать свойства полученной НПС. Одним из способов модификации является сополимеризация непередельных компонентов фракции с метил- и бутилметакрилатом под действием тетрахлорида титана и каталитической системы тетрахлорид титана – диэтилалюминийхлорид. Но при проведении данного процесса цвет смолы ухудшается (темнеет) и выход модифицированной НПС низкий [2]. Наиболее доступным методом химического превращения является карбоксилирование, осуществляемое взаимодействием смол с непредельными карбоновыми кислотами (малеиновой, фумаровой, итаконовой, цитраконовой, акриловой, метакриловой, кретоновой) и их ангидридами. Недостатком способа является использование в качестве модификаторов дефицитных дорогостоящих кислот и жесткие условия процесса, приводящие к большим энергетическим расходам [3]. Возможно также окисление НПС кислородом воздуха, перекисями и гидроперекисями. Данные методы не являются достаточно селективными, требуют затрат, приводят к образованию сточных вод и побочных продуктов. Существует метод введения кислородсодержащих групп в структуру НПС по двойной связи – это озонирование и оксихлорирование. Реакции протекают в мягких условиях, не требуют применения катализаторов и не сопровождаются образованием отходов [4].

Целью настоящей работы является синтез и модификация НПС на основе циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза окислительными агентами, получаемыми при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты. Такой тип модификации смол позволяет селективно и в мягких условиях вводить карбоксильные и карбонильные группы по месту двойных связей, а также гидроперекисные и спиртовые группы по месту третичных углеродных атомов, что позволяет улучшить адгезию, атмосферную стойкость и гидрофильность покрытий на их основе.

В качестве объекта исследования выбраны НПС, полученные каталитической полимеризации непредельных соединений циклопентадиеновой фракции в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ -Al(C_2H_5)₂Cl [5]. Окислительный агент представляет собой смесь, состоящую из моно- и надсерной кислот, пероксида водорода, озона и кислорода. Модификация НПС $_{\text{ЦПДФ}}$ электрохимически генерированным окислителем приводит к изменению ее функционального состава, покрытия на ее основе обладают улучшенными физико-механическими характеристиками.

- 1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.:Химия, 1999. 312 с.
- 2. О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.А. Гричневская Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316. № 3. С. 77-82.
- Пат. 2234174 Рос.Федерация Способ модификации нефтеполимерной смолы (варианты). № 2002135734/04; заявл. 30.12.2002; опубл. 10.07.2004.
- 4. Троян А.А. Модификация нефтеполимерных смол озоном и применение полученных продуктов // Автореферат диссертации на соискании ученой степени кандидата химических наук. Томск, 2011 12 с.
- Федорова О.Ю., Бокова Е.В. Получение плёнкообразующих на основе жидких продуктов пиролиза и улучшение их свойств // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ. 2012. Т. 2. С. 202-204.

Влияние температуры процесса полимеризации диенов на неодимовой каталитической системе на свойства каучука

Е.В. Харламова

Научные руководители — к.х.н. Т.Н. Волгина, к.х.н. Тихомирова И.Н. Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, lara_red@sibmail.com OOO «НИОСТ»

634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270,

Каучуки, получаемые в растворе, по объему производства занимают второе место среди каучуков общего назначения и являются перспективным материалом для шинного производства. Важнейшим направлением исследований в настоящее время является создание каучуков, позволяющих улучшать такие свойства резин, как сцепление и потери на качение.

Совершенствование синтетических каучуков осуществляется посредством применения новых каталитических систем. Это позволяет в процессе синтеза регулировать структуру каучуков. Для обеспечения необходимого комплекса механических свойств резинам необходимым условием является однородность структуры цепи полимера, поэтому одной из задач синтеза каучуков является разработка каталитических систем и условий полимеризации, обеспечивающих формирование заданных структур звеньев.

Известно, что лантаноидные каталитические комплексы обеспечивают наиболее высокую регулярность цепей полимера. В частности, одной из особенностей лантаноидсодержащих катализаторов является их способность образовывать полимерные цепи, главным образом, с 1,4-*цис*-присоединением звеньев диеновых мономеров.

Целью работы является изучение влияния температуры процесса растворной полимеризации диенов на неодимовой каталитической системе на молекулярную массу и микроструктуру получаемых полидиенов: полиизопрена (СКИ-НД) и полибутадиена (СКД-НД).

Синтез СКД-НД и СКИ-НД осуществляли в реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой и рубашкой для подачи теплоносителя. В реактор в токе азота подавали расчетное количество растворителя и мономера, нагревали до заданной температуры и подавали раствор каталитического комплекса. По окончанию процесса полимеризат выгружали из реактора и заправляли антиоксидантом. Каучук из полимеризата выделяли водной дегазацией и сушили на вальцах при температуре 80-100 °С. Полученные образцы неодимовых полидиенов анализировали методами гельпроникающей хроматографии и ИК-спектроскопии. Свойства полибутадиенов представлены в таблице 1.

Таолица 1. Своиства СКД-пд при различных температурах								
T, °C	Mannanaug 9/		MMX	Содержание звеньев в каучуке, % мас.				
1, 'C	Конверсия, %	M _n ·10 ⁻³	M _w ·10 ⁻³	D	1,4- транс-	1,2-	1,4- uuc-	
					тринс-		цис-	
50	100	152	463	3,05	2,2	0,1	97,7	
60	100	122	381	3,12	2,4	0,3	97,3	
70	100	115	363	3,15	2,6	0,2	97,2	

Таблица 1. Свойства СКД-НД при различных температурах

Как видно из таблицы 1, наибольшей молекулярной массой характеризуется полимер, полученный при 50 °С, степень полидисперсности при этом практически не изменяется. Из представленных данных также следует, что повышение температуры полимеризации от 50 до 70 °С приводит к некоторому снижению 1,4-*цис*-звеньев за счёт роста содержания 1,4-*транс*-звеньев, что согласуется с литературными данными [1]. Данный факт изменения структуры полимера может быть связан с увеличением скорости *анти-*, *син-* изомеризации π-аллильного концевого звена.

При полимеризации изопрена повышение температуры полимеризации от 15 °C до 40 °C приводит к увеличению выхода полимера. Дальнейший рост температуры до 80 °C не влияет на конверсию мономера (табл. 2). При этом с ростом температуры снижается молекулярная масса полимера, a молекулярно-массовое распределение (ММР) имеет экстремальную зависимость от температуры полимеризации. Так, полиизопрен, полученный при 15 °C, отличается широким (MMP), тогда как у полимера, полученного при 40 °C, оно сужается. При дальнейшем увеличении температуры свыше 4 °C MMP вновь расширяется и одновременно изменяется строение полимерных цепей - чем выше температура, тем меньше содержание 1,4-иис-структур (табл. 2.).

Таблица 2. Влияние температуры полимеризации на свойства СКИ-НД

T,°C	Конвер- сия, %	M _n 10 ⁻³	M _w ·10 ⁻³	D	Содержание звеньев, %		
				D	1,4-цис	3,4	
15	45	391	2204	5,64	97,4	2,6	
40	98	367	1157	3,15	97,4	2,6	
60	99	274	934	3,42	96,9	3,1	
80	100	186	681	3,67	96,3	3,7	

Таким образом, проведённые исследования показывает зависимость свойств полимеров от температуры проведения процесса полимеризации.

Список литературы

1. Аксенов В.И., Галибеев С.С., Тихомирова И.Н. и др. Координационная полимеризация бутадиена-1,3 на различных каталитических системах. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 322 с.

Полимеризация пропилена в присутствии титан-магниевых каталитических систем с различными электронодонорными соединениями

 Π .А. Хахулин 1,2 , А.Н. Суханова 2 , С.В. Семакин 2 , Р.Р. Мубаракшин 2

Научные руководители — к.х.н., зав. лабораторией О.В. Барнягина

¹Томский политехнический университет

г. Томск, пр. Ленина, 30, mrr@niost.ru

²ООО «Научно-исследовательская организация

Сибур-Томскнефтехим» (НИОСТ)

Полипропилен (ПП) один из наиболее широко используемых пластиков. Современные производства ПП основаны на применении титан-магниевых катализаторов (ТМК), представляющих собой тетрахлорид титана нанесенный на мелкодисперсный дихлорид магния. В качестве стереорегулирующих добавок ТМК содержат электронодонорные соединения – так называемые внутренние и внешние доноры.

Внутренний донор добавляется в процессе приготовления катализатора. Предполагается, что его влияние состоит: а) в селективном блокировании атактических активных центров (АЦ) [1]; б) в возможности конкурировать с молекулами TiCl₄ за центры адсорбции на гранях MgCl₂, предотвращая образование тех поверхностных комплексов TiCl₄, которые могут образовывать низкостереоспецифические АЦ [2]; в) в превращении нестереоспецифических АЦ в высокостереоспецифические [3].

Роль внешних доноров заключается в селективном блокировании нестереоспецифических АЦ, в превращении их в высостереоспецифические, или в замещении ими образовавшихся вакансий у АЦ вследствие частичного уноса молекул внутреннего донора после обработки катализатора триэтилалюминием [4].

В настоящей работе были исследованы процессы полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя (гептан) в присутствии промышленного фталатного катализатора с использованием различных типов внешних алкоксисилановых доноров: н-пропилтриметоксисилан (N-донор) диизопропилдиметоксисилан (Р-донор), циклогексилметилдиметоксисилан (С-донор), дициклопентилдиметоксисилан (D-донор). Условия полимеризации пропилена для всех экспери-

ментов были одинаковыми: мольные соотношения Al/Ti = 300, Si/Ti = 10, температура - 70 °C, давление - 0.5 МПа, время - 2 ч., за исключением концентрации водорода, которая варьировалась с целью получения ПП с показателем текучести расплава (ПТР) - 2.5-3.5 г/10 мин. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты полимеризации пропилена в присутствии различных типов внешних доноров

Показатель	С-донор	Р-донор	D -донор	N-донор
Н ₂ , % об.	0,27-0,32	1,10 - 1,20	2,50 - 2,60	0,30-0,35
XS, % масс	2,0	1,5	1,1	2,7
Выход, кг ПП / г кат	9,6	11,4	14,3	5,7
α, %	54,0	55,2	57,0	53,1
Тпл, °С	165,2	166,2	167,8	164,3
Еизг, МПа	1470	1510	1600	1400

Природа внешнего донора в значительной степени определяет активность и стереоспецифичность процесса полимеризации пропилена, для оценки последней использовали количество растворимых фракций полимера в холодном ксилоле (XS). Так, выявлено, что максимальная активность полимеризации пропилена достигается в присутствии D-донора. Показано, что в ряду N-, C-, P-, D-донор XS уменьшается с 2,7 до 1,1 % масс, что, в свою очередь, приводит к повышению степени кристалличности (α) и, как следствие, увеличению модуля упругости при изгибе ($E_{\text{изг}}$). Кроме того, внешние доноры влияют на чувствительность катализатора по отношению к водороду, как регулятору молекулярной массы, что в конечном итоге определяет необходимую концентрацию водорода в реакционной массе с точки зрения получения ПП с заданным ПТР.

- Terano M., Kataoka T., Keii T.A. // Catalytic polymerization of olefins. 1986. V. 25. P. 407 – 418.
- Busico V., Corradini P., DeMartino L., Proto A., Savino V., Albizzati E. // Makromolekulare Chemie. 1985. V. 186. № 6. P. 1279-1288.
- 3. Lui B., Nitta T., Nakatani H., Terano M. // Macromocecular Symposia. 2004. V. 213. № 1. P. 7-18.
- Букатов Г.Д., Захаров В.А., Барабанов А.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 2. С. 180-190.

Олигомеризация гликолевой и молочной кислот *Е.Г. Шаповалова*¹, *В.В. Ботвин*¹, *Е.В. Зенкова*²

Научный руководитель: д.х.н. профессор А.Г. Филимошкин^{2,1}
¹Томский государственный университет
634050, г.Томск, пр. Ленина, 36
²Томский политехнический университет
634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, elena.shapovalova@ro.ru

В настоящее время большой интерес для исследования представляют биоразлагаемые вещества, а особенно полимеры на основе гликолевой и молочной кислот: полигликолид (ПГЛ) и полилактид (ПЛА). Это связано с их способностью гидролитического разложения до углекислого газа и воды. Они биосовместимы с организмом человека, не токсичны, что позволяет широко использовать эти полимеры в медицине в качестве шовного материала, имплантатов различного назначения, а также в фармакологии как матрицы для пролонгирования лекарственных препаратов. Также возможно применение материалов на основе ПГЛ и ПЛА в пищевой промышленности для изготовления самоутилизируемых упаковок и пленок [1].

ПЛА и ПЛГ низкой ММ можно синтезировать прямой поликонденсацией гликолевой и молочной кислот, но данный метод не позволяет получить высокомолекулярные продукты. Больший интерес представляет синтез ПЛА и ПЛГ методом полимеризацией с раскрытием цикла циклических диэфиров гликолевой и молочной кислот, гликолида и лактида, в присутствии катализатора [2].

Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот проводили в ротационном испарителе Heidolph Laborota 4003 Control в присутствии птолуолсульфокислоты. Содержание катализатора 2 мол. %. Для удаления кислорода из реакционной среды раствор молочной кислоты с добавленным катализатором продували азотом в течение 15 минут. Реакционную колбу помещали в ротационный испаритель. Синтез изначально вели при температуре 150 °C и атмосферном давлении в течение 20 минут. В ходе синтеза наблюдали отгон растворной воды молочной кислоты. По истечении 20 минут понижали давление до 100мБар при неизменной температуре. Об образовании олигомера гликолевой кислоты свидетельствует появление белого налета на стенках реакционной колбы. Через 50 минут после начала синтеза температуру повышали до 180°C. По истечении 1 часа 10 минут процесс прекращали. Реакционную массу полученного олигомера из колбы выливали в чашку Петри (маркировка – ЛАК1). Остатки олигомера извлекали путем их растворения в ацетонитриле. Их разделили на фракции: прозрачная часть (ЛАК 21) и непрозрачная часть (ЛАК22).

Синтез олигомеров гликолевой кислоты протекает в аналогичных условиях.

Определение молекулярной массы олигомеров молочной кислоты проводили методом концевых групп. Молекулярная масса олигомеров молочной кислоты составила 750 г/моль, что соответствует степени полимеризации около 10. Данная степень полимеризации позволяет использовать олигомеры молочной и гликолевой кислот для синтеза лактида и гликолида соответственно.

Идентификацию микроструктуры осуществляли методом ИК спектроскопии (рис. 1).

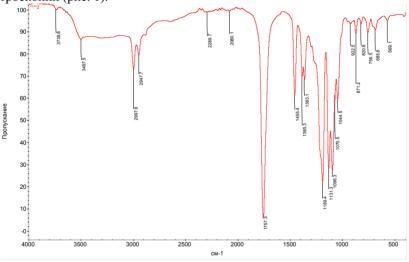


Рисунок 1. ИК спектр олигомолочной кислоты

В настоящее время ведется поиск оптимальных условий синтеза олигомеров молочной и гликолевой кислот, а также подходящих катализаторов, дающих наибольший выход олигомеров.

- Donald Garlotta // Journal of Polymers and the Environment. 2001. Vol. 9. No 2. – p. 63-64.
- Jamshid Mohammadi-Rovshandeh, Mohammad Nabi Sarbolouki // Iranian Polymer Journal. 2001. Vol. 10. No 1. p. 53-55.

Перспективные направления использования кремнийорганических полимеров

Т.Н. Шелезенко

Научный руководитель – к. х. н., ассистент, А.А. Троян Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, anhel1.00@mail.ru

Кремнийорганические полимеры представляют собой большую группу разнообразных жидкостей, каучуков и смол. Все они содержат кремний, связанный с органическим углеродом непосредственно или через кислород.

Кремнийорганические полимеры и материалы, получаемые на их основе, представляют большой интерес для многих отраслей современной промышленности. Интерес к этому классу соединений обусловлен рядом ценных свойств. Они обладают высокой термостабильностью и высокой влагоустойчивостью, химически инертны и стойки к действию солнечного света, кислорода и озона.

Наибольшее число используемых кремнийорганических продуктов имеет в структуре молекул силоксановую связь Si-O и называется полиорганосилоксанами. Полиорганосилоксаны по строению занимают промежуточное положение между органическими полимерами и силикатными структурами. Этот класс полимеров по составу не имеет аналогов в природе и является истинно синтетическим классом соединений [1].

Изменяя молекулярную структуру органосилоксанов, плотность полимерной сетки, размер молекул и функциональных составляющих получают жидкотекучие смолы, жесткие пластики, каучуки, смазочные материалы, порошки, жидкости различной вязкости. Физические и химические свойства полученных материалов (термостойкость, прочность, стойкость к атмосферным явлениям и т.д.) можно изменять в зависимости от поставленных задач. Благодаря своей универсальности полиорганосилоксаны являются ключевыми ингредиентами многих материалов.

Олигоорганосилоксановые жидкости представляют собой бесцветные, химически инертные, нерастворимые в воде жидкости. Наиболее ценные свойства кремнийорганических жидкостей определяются их физико-химическими характеристиками: низкой температурой застывания, малой зависимостью вязкости от температуры, термостойкостью, влагостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, кроме того они мало подвержены действию большинства химических и физических факторов, разрушающих обычные органические материалы.

Такое редкое сочетание физических свойств позволяет использовать кремнийорганические жидкости в присадках для моторных масел, для изготовления различных смазочных веществ, гидравлических жидкостей, в косметике, лакокрасочных покрытиях, для пропитки одежды и обивочных тканей, в пленках, мебельных и автомобильных полиролей, медицинском оборудовании, производстве асфальта и т.д.

Кремнийорганические смолы благодаря своим превосходным качествам находят разнообразное применение. Исключительная гидрофобность, сочетание высокой эластичности и термопластичности с повышенной механической прочностью и другие ценные качества материалов на их основе способствует созданию новых более совершенных защитных покрытий. Растворимые в органических растворителях кремнийорганические смолы используют для изготовления лаков, эмалей, компаундов.

Органосилоксановые эластомеры – каучуки и резины на их основе – принадлежат к числу наиболее интересных и широко используемых синтетических полимеров. Высокая термическая стойкость, стойкость к действию кислорода и озона при повышенных температурах, радиационная стойкость обеспечивают разностороннее их применение. Неполный список изделий из них включает: изолирующие трубки для защиты свечей зажигания и электрооборудования в автомобилях; изоляторы для наружной осветительной арматуры, электрических печей; упругие уплотнители и замазки; покрытия для тканей из стеклянного и асбестового волокна и герметизирующих прокладок для самолетов [2].

Таким образом, применение кремнийорганических полимеров позволяет получать материалы, покрытия, композиционные составы, жидкости, смолы, эластомеры, которые обладают комплексом уникальных характеристик и широко используются в промышленности.

- 1. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975, 296 с.
- 2. Коршак В.В., Жданов А.А. // успехи химии. 1975. Т. 44. № 3. С. 468-501.

Использование ионных жидкостей для получения высокореактивного низкомолекулярного полиизобутилена А.В. Шемерянкина

Научные руководители: д.х.н. А.Н. Пестярков; к.х.н. А.А. Бобрикова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30 ООО «НИОСТ»

634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270, shemer@bk.ru

Катионная полимеризация изобутилена — это хорошо известный и описанный в большом количестве публикаций метод получения полиизобутилена (ПИБ) с различными молекулярными массами [1].

Высокореактивный низкомолекулярный ПИБ (с высоким содержанием концевых двойных связей) является продуктом, выпускаемым в промышленных масштабах и составляет основную часть поставляемого на рынок низкомолекулярного ПИБ, его используют в качестве промежуточных продуктов при получении присадок к смазочным маслам и топливам. Ключевым критерием качества полиизобутиленов для получения таких присадок является высокое содержание концевых двойных связей, которое должно находится на уровне 80 % и выше; при этом их молекулярная масса (Мw) должна находиться в пределах от 500 до 5000. Известные способы получения этих продуктов в большинстве своем требуют значительного охлаждения при проведении полимеризации, что существенно снижает экономичность данных способов. С другой стороны, использование температур, превышающих 0 °С, не позволяет получать продукт с высоким содержанием концевых двойных связей, либо требует использования сложных каталитических систем. Поэтому существует необходимость разработки новых, легко контролируемых и эффективных процессов получения высокореактивного ПИБ.

Одним из подходов к повышению контролируемости процесса полимеризации изобутилена с получением продуктов с заданными свойствами является использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве среды для полимеризации и компонента каталитической системы. Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них следующих специфических свойств [2, 3]:

- Хорошая растворяющая способность;
- Высокая каталитическая активность;
- Нелетучесть, возможность многократного использования;
- Негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность.

В данной работе изучена возможность применения ионных жидкостей для получения высокореактивного низкомолекулярного ПИБ [4, 5].

Для проведения полимеризации использовали каталитическую систему состава [bmim] $BF_4 + BF_3 \times Et_2O$. Все эксперименты проводили в отсутствии органических растворителей и в инертной атмосфере, в двухфазной системе ИЖ/изобутилен при различных соотношениях фаз. Расчетное количество ИЖ охлаждали до температуры -15 °C. После этого к ней конденсировали изобутилен, предварительно осущая его путем пропускания через колонку с прокаленной окисью алюминия, затем при температуре -10 °C, добавляли инициатор ($BF_3 \times Et_2O$). Полимеризацию вели при постепенном повышении температуры от -5 °C до комнатной температуры. После окончания полимеризации давали слоям разделиться. Полученный полимер декантировали, а ионную жидкость промывали четыреххлористым углеродом, гексаном, сушили в вакууме при 60 °C и использовали повторно. Полученные полимеры анализировали методами ГПХ и ЯМР 1 H.

Результаты проводимых реакций зависели от многих параметров: интенсивности перемешивания, температурного профиля реакции, соотношения ИЖ/изобутилен, количества вводимого инициатора. При этом установлено, что в двухфазной системе ИЖ/изобутилен и проведении реакции при температуре от 0 до $+5\,^{\circ}$ С полимеризация идет без резкого и неконтролируемого повышения температуры с образованием ПИБ, который имеет $M_{\rm w}$ в пределах 1000-1500, а содержание концевых двойных связей составляет около $80\,\%$.

Таким образом, в ходе настоящей работы показана возможность получения высокореактивного ПИБ с использованием ионной жидкости, а также определено влияние условий проведения реакции на свойства образующихся полимеров.

- 1. US Patent 2002/0010291 A1, Murphy V., 2002.
- 2. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Российский химический журнал. 2004. т. XLVIII. № 6. С. 40.
- Wilkes J.S. // Journal of molecular catalysis A: Chemical. 2004. V. 214. P. 11– 17.
- 4. EP0558187 A1, Ambler P.W., Hodson P.K.G., Stewart N.J., 1993.
- 5. WO 95/21872 A1. Abdul-Sada A.K., Seddon K.R., Stewart N.J., 1995.

Получение гидрированного бутадиен-нитрильного каучука некаталитическим способом и апробация его в резиновых смесях

Н.М. Щеглова

Научный руководитель – к.х.н., зав. лабораторией В.Д. Колесник OOO «НИОСТ»

634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270 Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, schnm@niost.ru

Традиционным способом получения гидрированного бутадиеннитрильного каучука (ГБНК) является каталитическое гидрирование водородом бутадиен-нитрильного каучука (БНК). Применение дорогих катализаторов, высоких давлений и температур в данной технологии сдерживает широкое распространение каучука. Альтернативным методом получения ГБНК является восстановление БНК диимидом, генерируемым *in situ* реакцией гидразина с перекисью водорода [1, 2]. Главным достоинством этого метода является то, что он позволяет гидрировать каучук в форме латекса. Однако этот способ имеет ряд недостатков, главным из которых является протекание побочных процессов радикальной сшивки полимерной цепи, что увеличивает вязкость по Муни каучука и затрудняет его переработку. Уменьшить негативное действие генерируемых в процессе восстановления радикалов возможно при добавлении к латексу во время гидрирования промотирующих добавок, в качестве которых применяют органические соединения различных классов [3].

Целями данной работы является получение ГБНК со степенью гидрирования не менее 90 % и вязкостью по Муни не более 100 ед. Муни (ML $(1+4)\ 100\ ^{\circ}$ C) некаталитическим гидрированием латекса БНК и апробация его в резиновых смесях.

В качестве объекта исследований использовали латексы БНК марок СКН-3345 (содержание акрилонитрила 33 %, вязкость по Муни 45 ед.) и СКН-3335 (содержание акрилонитрила 33 %, вязкость по Муни 35 ед.), предоставленные ОАО «Красноярский завод синтетического каучука».

Гидрирование латекса проводили в металлическом реакторе при 20-30 °C при мольном соотношении количества двойных связей к гидразин-гидрату и перекиси водорода 1,0 : 2,0 : 1,5 в присутствии борной кислоты. Промотирующую добавку в латекс вводили трехкратно равными порциями в количестве 10 % от массы каучука в виде 5 % щелочного раствора. По окончании добавления всего объема перекиси водорода реакционную массу выдерживали еще в течение 24 ч. Выделение каучука проводили стандартными методами [4].

Степень гидрирования определяли методами ЯМР и ИК- спектроскопии. Вязкость по Муни каучуков определяли по ГОСТ 10722-76.

В литературе описан большой список добавок, предотвращающих радикальную сшивку полимера. На основании этих данных был опробован широкий набор веществ, относящихся к различным классам соединений: амины, диарилгуанидин, оксимы, альдегиды, бензиловый эфир дитиобензойной кислоты, аскорбиновая кислота. Определено их влияние на степень гидрирования и вязкость по Муни каучука.

Образцы ГБНК с наилучшими вязкостными показателями были испытаны в резиновых смесях в сравнении с низкогидрированной маркой промышленного образца ГБНК, полученного по технологии каталитического гидрирования (Therban 3467, количество остаточных двойных связей 5,5 %, содержание акрилонитрила 34 %, вязкость по Муни 68 ед.).

Опытный ГБНК обеспечивает резинам требуемый уровень деформационно-прочностных свойств. Однако наблюдается отставание свойств опытных образцов по прочности при растяжении (ор) от эталона на 10-14 %. По устойчивости к термоокислительному старению, масло- и бензостойкости опытные резины сравнимы с эталонными образцами. Тогда как по морозостойкости они в 2 раза уступают эталонным резинам.

В ходе выполнения работы были получены образцы ГБНК некаталитическим восстановлением латекса БНК со степенью гидрирования до 96 % и вязкость по Муни до 100 ед. На основе опытных образцов были получены вулканизаты и исследованы их физико-механические свойства. Показано, что опытные вулканизаты как серной, так и перекисной вулканизующих систем обладают требуемым уровнем деформационно-прочностных свойств, а также термо-, бензо-, маслостойкостью.

- 1. Wideman L.G. Pat. № 4452950, 1984.
- Xie H.-Q., Li X.-D., Guo J.-S. // Journal of Applied Polymer Science. 2003. V. 90. P. 1026-1031.
- Belt J.W., Vermeulen J.A.A., Singha N.K., Aagaard O.M., Kostermann M. Pat. № 6552132 B2. 2003.
- 4. Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К., Васильева Т.М. Коллоидная химия синтетических латексов. Воронеж: ВГУ, 1984. 196 с.

Секция VI.

Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

Анализ эффективности применения диспергентов при разливах нефти

А.К. Айтымов, А.М. Пудов, И.М. Пудов, А.А. Айнабаев

Научный руководитель – д.х.н. Е.С. Мустафин Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова ул. Университетская, 28, edigemus@mail.ru

В связи с перспективами добычи нефти в Казахстанском секторе Каспийского моря (КСКМ), встает вопрос об изучении возможности и эффективного использования различных диспергентов при разливах нефти [1].

Для оценки качества предлагаемых диспергентов для борьбы с разливами нефти в КСКМ нашей лабораторией проводились исследования с помощью методики, утвержденной в Великобритании в качестве стандарта для анализа диспергентов, WSL 448 LR [2].

Были проведены исследования влияния диспергентов на нефть Кашаганского месторождения в искусственной морской воде с разной соленостью.

На основании проведенных исследований была сделана оценка эффективности диспергентов при температурах 5 °C, 25 °C и дана рекомендация по их применению.

Целью исследования являлось изучение эффективности ряда диспергентов по отношению к кашаганской нефти с использованием искусственной морской воды различной солености при разных температурах окружающей среды. В экспериментах использовалась нефть Кашаганского месторождения, искусственная морская вода (соленость 0, 6, 12, 18, 35 %), диспергенты различных изготовителей Corexit EC 9500, Dasic Slickgone, Inipol IP-90, Inipol IPF, FLD-1, FLD-2, Bioversal HC.

Показатель эффективности диспергентов определялся как доля массы тестированной нефти, которая диспергировала в виде мелких капель в водную фазу в условиях испытания.

Концентрацию нефти в воде определяли экстракционно-фотометрическим методом: нефть, диспергированную в водную фракцию экстрагировали хлороформом, затем определяли оптическую плотность хлороформных растворов нефти при 580 нм. Для работы использовали спектрофотометр UV-1800, длина светопоглощающего слоя 10 мм.

Таким образом, для выбранных условий, в частности, при температуре 25 °C и солености воды 16 ‰ наиболее эффективным является диспергент марки Inipol IPF, далее следуют диспергенты Corexit 9500 и Inipol IP-90. Диспергенты FLD-1, Dasic Slickgone NS, FLD-2 и Bioversal HC являются слабо диспергирующими агентами для кашаганской нефти при данных условиях.

Эффективность всех диспергентов возрастает с ростом температуры, при этом различия в эффективности диспергентов сохраняются — наиболее эффективный диспергент Inipol IPF, далее - Inipol IP-90, FLD-1, и наименее эффективные диспергенты - FLD-2, Bioversal HC.

Наиболее эффективными в соленой воде, соответствующей океанической с 35 ‰, являются Corexit 9500 и Dasic Slickgone NS. Однако их эффективность при соленостях Каспийского моря (от 6 до 16 ‰) существенно снижается, при этом Corexit 9500 остается одним из предпочтительных диспергентов, а Dasic Slickgone NS резко понижает свою эффективность с 86,36 до 36,66 ‰.

При соленостях Каспийского моря (от 6 до 16 ‰) наиболее эффективными можно считать Inipol IPF и Corexit 9500. Inipol IP-90 является менее эффективным, чем вышеуказанные Inipol IPF и Corexit 9500. Dasic Slickgone NS, Bioversal HC и FLD-1, FLD-2 для Каспийского моря неприемлемы в силу низких значений эффективности.

В случаях разливов кашаганской нефти возможно применение из рассмотренных следующих диспергентов: Inipol IPF, Corexit 9500 и Inipol IP-90.

Список литературы

- Карабалин У.С. Методы ликвидации и предупреждения аварийных ситуаций при освоении месторождений углеводородного сырья. Монография. Алматы. 2008. 185 с.
- 2. Alan Lewis, Warren Spring laboratory method of the rotating flask lr448 Measuring the showiness of dispersants on oil spills. P. 5.

Сопоставление различных методов отбора проб воздуха для определения в них органических соединений

¹<u>А.О. Алещенкова,</u> ²А.Р. Гадельшина, ¹Р.М. Хатмуллина, ¹В.И. Сафарова

¹Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан Управление гос. аналитического контроля 450104, г. Уфа, ул. Российская, 21, guugak@mail.ru ²Башкирский государственный университет 450000, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Воздух является неотъемлемой частью жизни и определяет существование всего живого на земле. В настоящее время проблема качества атмосферы весьма актуальна. Результаты многочисленных исследований показывают, что состав загрязняющих веществ в воздухе разнообразен, а их концентрации зачастую превышают санитарно-гигиенические нормативы. Причем, уровень загрязнения атмосферного воздуха высок как на открытых территориях и площадках, так и в помещениях, что неблагоприятно не только для окружающей среды, но и для здоровья человека.

В Республике Башкортостан одной из ведущих отраслей экономики является нефтехимическая промышленность, поэтому в Республике наблюдается высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха органическими соединениями, характерными для производств нефтехимии. Вследствие сложившейся экологической ситуации актуальным является проведение эколого-аналитических исследований, направленных на определение количественной и качественной характеристики загрязнения атмосферы. Такие исследования позволяют своевременно получать информацию о состоянии воздушной среды, оперативно принимать природоохранные решения и лежат в основе мероприятий по минимизации негативного воздействия.

Получаемая аналитическая информация должна быть своевременна и достоверна, поэтому в настоящее время серьезные требования предъявляются к используемым методикам анализа атмосферного воздуха, а разработка новых и совершенствование известных методик определения загрязняющих примесей атмосферы также является актуальной задачей.

Известно, что самой сложной и в наибольшей степени влияющей на результат анализа является стадия отбора пробы воздуха. Проба воздуха должна быть представительной, устойчивой и, по возможности, не содержать никаких дополнительных примесей.

В настоящее время для анализа воздуха на содержание органических соединений широко применяется метод отбора воздушных проб в

пробоотборник с волокнисто-угольным сорбентом (ВУС). Достоинством данного способа пробоотбора являются возможность единовременного концентрирования нескольких определяемых веществ, длительное время хранения, а также простота конструкции пробоотборника. Однако эти устройства имеют и существенные недостатки, такие как сильная фиксация и, как следствие этого, частичная десорбция определяемых компонентов при их контакте с растворителем. Тем не менее, данный способ включен в состав многих методик определения и используется многими аналитиками.

В данной работе были сопоставлены методики определения органических растворителей в промышленных выбросах с отбором проб на ВУС и в поглотительные растворы.

Полученные экспериментальные результаты показали, что при использовании пробоотборников с ВУС для анализа воздуха степень извлечения аналитов была значительно меньше, чем при использовании для отбора проб воздуха поглотительных растворов.

Таким образом, несмотря на доступность и простоту метода отбора проб воздуха на пробоотборник с волокнисто-угольным сорбентом, получаемые результаты будут не вполне корректны.

Изучение технологических свойств растительных экстрактов, полученных из низкосортной окорки древесины хвойных пород

А.А. Андрухович, Т.Б. Тумурова

Научные руководители к. т. н. Н.В. Гончарова, к.т.н. Н.В. Сячинова ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»

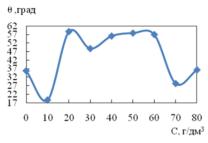
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40 «в», tkm tnt@mail.ru

Окорка древесины является многотонажным сложно утилизируемым отходом лесозаготовительных организаций. В лучшем случае она сжигается с утилизацией тепла, в худшем годами хранится на территориях предприятий, угрожая их пожаробезопасности. Вместе с тем, уникальный химический состав окорки должен быть привлекательным для экстрактового производства, однако принятая на сегодняшний день технология водной экстракции является нерентабельной, в случае наличия в окорке больших примесей древесины (до ~20 %). Изменение природы растворителя при экстракции может существенно увеличить суммарный выход компонентов из древесных клеток, однако свойства конечного экстракта будут значительно отличаться от продукта, полученного по типовой технологии. В данном случае возникают сложности по облагораживанию экстрактов. Однако не всегда целесообразно

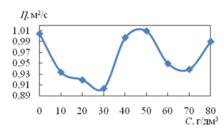
экстракты, полученные с помощью альтернативных воде растворителей, подгонять под требования качества существующих технологий, иногда их можно адаптировать к производственным целям без дополнительных затрат, связанных с их облагораживанием. Поэтому, целью данных исследований является изучение возможности применения экстрактов, полученных с помощью альтернативных растворителей в качестве таннилов – растительных дубящих материалов. Объектами исследования являлись щелочные экстракты, полученные на основе окорки сосны, характеризующейся низким коэффициентом выхода экстрактивных веществ и большим содержанием смолистых соединений, что является причиной ее слабой переработки. Выход органических соединений из растительного сырья при использовании в качестве экстрагента раствора NaOH увеличивается до \sim 22 % против \sim 4 % соответствующих водной экстракции [1]. Доброкачественность щелочного экстракта сосны в зависимости от качества исходного сырья и условий получения колеблется в пределах 18-40 %, что сопоставимо с показателем активности хромового дубителя - широко применяемого в кожевенно-меховой промышленности. Щелочь способствует превращению коллоидных систем таннидов в истинные растворы за счет образования таннатов [2]. Дробление коллоидных частиц на более мелкие фрагменты позволяет проводить процесс дубления в более концентрированных растворах, что значительно сокращает время выделки готового полуфабриката. Однако повышение концентраций в щелочных коллоидных растворах может приводить к процессу скрытого мецеллообразования, сопровождающегося увеличением размера агрегативных частиц, которые уже не смогут проникать сквозь кожевую ткань. Для выбора наиболее технологичных концентраций воспользовались показателями смачивающей способности, измеренной с помощью прибора «Ганиометр ЛК-1» и вязкости щелочных экстрактов сосны известной концентрации (рис. 1), определенной с помощью вискозиметра Оствальда.

Из рисунка видно, что хорошей смачивающей способностью обладают щелочные экстракты сосны с концентрацией 10 г/дм^3 и 70 г/дм^3 . При этих концентрациях экстракт сосны взаимодействует с поверхностью кожевой ткани и способен хорошо впитываться ею, однако концентрация 10 г/дм^3 не позволит получить качественный полуфабрикат из-за недостаточного содержания дубящих веществ. Наименьшая вязкость растворов, наблюдается при концентрации экстракта 30 г/дм^3 и 70 г/дм^3 , эти концентрации обуславливают наименьшее взаимодействие между агрегатными частицами экстракта, что облегчает проникание экстракта вглубь кожевой ткани. Таким образом, концентрация

70 г/дм³ способствует как лучшему прониканию, так и связыванию экстракта с кожевой тканью.



Смачивающая способность



Вязкость экстракта

Рисунок 1. Физико-коллоидные характеристика щелочного экстракта сосны в зависимости от концентрации

Список литературы

- 1. Гончарова Н.В., Сячинова Н.В., Думнова Е.А. Изучение влияния природы экстрагента на качественные характеристики сосновых экстрактов // «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология образование» - Материалы V Международной научно-практической конференции 14-18 сентября: Улан-Удэ, 2009. - с. 68-73.
- 2. Страхов И.П. Химия и технология кожи и меха. М.: Легпромбытиздат, 1985. - 496 c.

Биосорбция ионов урана из природных вод

В.В. Боков

Научныйруководитель — к. м. н., доиент М.В. Чубик Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, vbokov@tpu.ru

Ухудшение экологической ситуации к концу двадцатого века, вызванной технико-производственными причинами, побудило нас искать способы улучшения экологии. Одним из факторов, ухудшения окружающей среды, является загрязнение воды промышленными стоками, которые содержат ионы радиоактивных металлов. Решение этой проблемы заключается в поиске эффективных методов удаления ионов радионуклидов из загрязненных водоемов. В настоящее время существует множество методов очистки сточных вод:

- Механический (флотация, мембранная технология);
- Биологический (использование микроорганизмов [1-3]);
- Физико-химический (выпаривание, испарение и кристаллизация, сорбция, флотация, ионообменная и электрохимическая очистка).

Проанализировав различные методы очистки открытых водоемов, мы пришли к выводу, что микробиологическая очистка наиболее эффективна для удаления и восстановления урана из водных систем.

Очистка водных сред искусственно подобранными микроорганизмами имеет следующие преимущества:

- микробные клетки имеют высокую адсорбционную способность;
- они могут адсорбировать уран селективно;
- производство микробных биомасс дешевое;
- скорость накопления достаточна высокая.

В последние годы много внимания уделяется применению хитиновых сорбентов. Хитин – единственный полисахарид, в молекуле которого имеется азот, входящий в ацетиламидную группу. Благодаря этому, хитин и ряд его производных обладают мощными сорбционными свойствами. Основным механизмом сорбции у хитина является образование хелатов, поэтому он связывает практически все тяжелые металлы, в том числе и актиниды, и индифферентен к легким металлам, например, к таким биогенным элементам, как калий, натрий, кальций и другие [4, 5]. Большое содержание хитина, в стенках плесневых грибов рода Aspergillus niger, обусловило наш выбор именно этих грибов.

Разница в результатах среди разных видов микроскопических грибов может быть объяснена тем, что процентное содержание хитина и хитозана в плесенях варьируется в зависимости от видов грибов, возраста и других условий.

Нашей лабораторией запланирован блок экспериментов по оценки эффективности сорбции радионуклидов плесневыми грибами, а так же определение показателя относительной сорбции радионуклидов. Так как наше исследование будет применяться в открытых водоемах, с повышенным содержанием радионуклидов, нами будет смоделирован

процесс сорбции радионуклидов плесневыми грибами, включающий неблагоприятные факторы окружающей среды, такие как:

- Температура воды;
- Температура окружающей среды;
- Кислотность водоемов;
- Микробиологический состав открытых водоемов.

Список литературы

- 1. J.L. Zhou. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // Appl Microbiol Biotechnol. 1999. Вып. 51. С. 686-693.
- 2. A. Nakajima, T. Sakaguchi. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms // Appl Microbiol Biotechnol. 1986. Вып. 24. С. 59-64.
- Md. Naseem Akhtar, K. Sivarama Sastry, P. Maruthi Mohan. Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass // BioMetals. 1996. - Вып. 9. - С. 21-28.
- Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал, 2006. -№ 5. - С. 55-63.
- M. Tsezos, B. Volesky // Biotechnology and Bioengineering, 1982, v. 24, p. 385-401.

Взаимодействие импульсного электронного излучения с растворами солей

<u>Н.С. Ермоленко</u>, С.В. Ротарь, Л.Р. Меринова, М.И. Кайканов

Научный руководитель — к.ф.-м.н., доцент, Л.Н. Шиян Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, ura-lilya@mail.ru

Выбор темы обусловлен актуальной проблемой очистки сточных вод с использованием импульсного электронного пучка. В высокоразбавленных системах, к которым относятся и сточные воды, органические и неорганические примеси ограниченно взаимодействуют с излучением, и большая его часть расходуется на активацию молекул воды, что вызывает трудности в оценке эффективности удаления примесей. Исследование процесса активации молекул воды под действием электронного пучка является сложным процессом, который описывается множеством химических реакций с малыми временами протекания, соизмеримыми с временем 10^{-14} - 10^{-17} с [1]. В такой многокомпонентной системе, как сточные воды, наблюдать радиационно-химические процессы технически сложно, поэтому исследования выполнены на модельных растворах солей FeSO₄ и KMnO₄, в которых ионы Fe (II) и Mn (VII) активно реагируют на изменение химического состава воды

при действии ионизирующего излучения. В настоящей работе радиационно-химические изменения в водной среде контролировали с помощью реакции окисления Fe (II). Выбор реакции обусловлен тем, что эта реакция является чувствительной к изменению рН среды и харакокислительно-восстановительного ала (ОВП) в водном растворе. Конечный продукт, образующийся по этой реакции в виде Fe(OH) является нерастворимым и легко удаляется из раствора в процессе отстаивания или фильтрования. Облучение проводили в стационарном и проточном режимах в диапазоне доз от 0,5 до 4,5 кГр. При использовании проточного режима облучения эффективность воздействия излучения на воду значительно выше, что подтверждается изменением концентрации ионов Fe (II). Сравнение констант скорости окисления в стационарном и проточном режимах позволяет сказать, что наибольшая активация водного раствора происходит в проточном режиме благодаря образованию озона и увеличению диффузных процессов при перемешивании. Увеличение активности раствора в проточном режиме было показано и при измерении рН раствора. При дозе ионизирующего излучения, соответствующей 1,5 кГр, происходит снижение рН раствора до значений 3,7. Исследование активации раствора под действием излучения проводили и с раствором КМпО₄, позволяющего оценить процесс наработки пероксида водорода. На химической стадии радиолиза, время которой определяется порядком 10^{-10} с, образуется ряд короткоживущих промежуточных продуктов. Наибольшее время жизни имеет пероксид водорода. Для подтверждения образования пероксида водорода в водной среде наблюдали за изменением концентрации 7-ми валентного марганца, который взаимодействует с пероксидом водорода по двум реакциям:

$$2KMnO_4+5H_2O_2+3H_2SO_4=5O_2+K_2SO_4+MnSO_4+8H_2O$$
(1)
$$2KMnO_4+3H_2O_2=2MnO_2+2KOH+3O_2+2H_2O$$
(2)

Сравнение полученных результатов показало, что в интервале доз от 0.5 до 6 кГр происходит активация водного раствора с образованием, пероксида водорода, способного восстановить 7-ми валентный марганец до 4-х валентного в виде MnO_2 , который является нерастворимым и удаляется из раствора. Сравнение констант скорости реакции (1) и (2) показало, что снижение концентрации 7-ми валентного марганца по этим реакциям происходит с разными скоростями. Дальнейшие эксперименты, выполненные на этом же растворе $KMnO_4$, при увеличении дозы до 20 кГр, показали полное его обесцвечивание по реакции (1), что характеризует развитие химической реакции в объеме раствора.

Полученные результаты имеют практическое значение и могут быть использованы для повышения эффективности взаимодействия импульсного электронного пучка при обработке сточных вод. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- 1. При взаимодействии ионизирующего излучения с растворами солей с наибольшим радиационно-химическим выходом образуются озон и перекись водорода.
- 2. Присутствие ионов Mn (VII) способствует протеканию химических реакций по радикальному механизму в объеме раствора, что повышает эффективность взаимодействия примесей с излучением.

Список литературы

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 440 с.

Получение материалов на основе наночастиц серебра, золота и оксида цинка методом лазерной абляции и исследование их оптических свойств

Е.В. Ефремов, В.В. Ботвин, Е.Г. Шаповалова

Научный руководитель — д.х.н., профессор $A.\Gamma$. Филимошкин Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050, efremove92@mail.ru

Современному обществу требуется все больше материалов с новыми свойствами. К таковым относятся, например, материалы, содержащие наночастицы различных благородных металлов (Au, Ag, Pt) и других металлов (Zn, Al, Pb), из которых можно получать оксидные, карбидные или силицидные наночастицы.

Цель работы заключается в получении и исследовании коллоидных растворов, содержащих наночастицы Au и Ag, полученных методом лазерной абляции металлических золота и серебра в воде, этаноле и метилметакрилате, а также получение наночастиц ZnO в воде и этаноле.

Синтез наночастиц проводили методом лазерной абляции мишеней из металлических Au, Ag и Zn в стеклянном стакане с соответствующим растворителем. В качестве источника излучения использовался лазер Nd:YAG с длиной волны генерации 1064 нм, длительностью импульса 7 нс и энергией излучения до 100 мДж. В процессе абляции за счет локального нагрева происходит выброс вещества с поверхности металла в виде паро-плазменного облака, которое охлаждалось в жидкости с формированием наночастиц [1]. По мере их накопления, рас-

твор изменяет цвет и оптические свойства. Коллоидный раствор серебра имеет желтую окраску, золота – красно-фиолетовую, цинка – коричневую. Массовую концентрацию частиц в коллоидном растворе рассчитывали по уменьшению массы металлической пластинки-мишени. Растворы исследователи на спектрофлуориметре с функцией спектрофотометра СМ 2203 в кюветах толщиной 2-10 мм (спектры поглощения) и 10 мм (спектры флуоресценции).

С увеличением времени абляции увеличивается концентрация и оптическая плотность растворов. Стабильные коллоидные растворы наночастиц Аи и Ад позволяют наблюдать их плазмонный резонанс, т.е. возникновение специфической полосы поглощения раствора в видимой области спектра, обусловленный малым размером частиц. Плазмонная полоса поглощения возникает в том случае, если размеры частицы становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле (несколько десятков нанометров). У серебра максимум поглощения лежит вблизи 400 нм, а у золота вблизи 550 нм.

Полученные в этаноле и метилметакрилате наночастицы Au и Ag имеют средний размер 15-40 нм, который виден на фотографиях, сделанных сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) и просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) (рис. 1.).

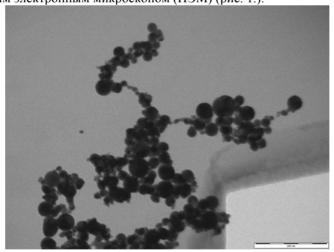


Рис. 1. ПЭМ-фотографии наночастиц Аи из водного раствора

В спектрах поглощения наночастиц ZnO в воде и этаноле виден край полосы экситонного поглощения в области 320-340 нм, характерный для оксида цинка. Эти же растворы флуоресцируют с узким пи-

ком в области 375 нм — межзонный переход с широкой полосой в области 450-650 нм, что связано с излучательной рекомбинацией через дефекты. Частицы, полученные в воде, имеют размер 10-140 нм; в этаноле — 10-50 нм. Это также подтверждено методом ПЭМ, а наличие фазы ZnO — рентгеноструктурным анализом порошков, полученных при сушке коллоидных растворов.

В результате установлено, что наночастицы Au и Ag устойчивы в воде, этаноле и метилметакрилате, в то время как частицы ZnO устойчивы только в этиловом спирте.

Таким образом, в ходе проделанной работы получены и исследованы устойчивые коллоидные растворы наночастиц Au, Ag и ZnO, которые могут найти применение в медицине, химии, оптике, электронике и самолетостроении.

Список литературы

 Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. // Труды ИОФАН. 2004. 60. С. 83-107.

Определение эффективности извлечения солей жёсткости из водных растворов, модифицированными цеолитами различных месторождений, с разным фракционным составом

<u>С.Р. Жантуаров</u>, Д.В. Мартемьянов, Д.Н. Мухортов

Научный руководитель — к.х.н. С.П. Журавков Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, sultzhantuarov@mail.ru

Ввеление

Как известно, цеолиты способны сорбировать катионы и молекулы различных веществ [1]. Цеолит является мощным сорбентом, ионообменником и катализатором [2]. Благодаря модификации солевыми растворами (NaCl), цеолиты способны существенно снижать содержание солей жёсткости в водных средах [3]. Целью данной работы является, определение влияния образцов природных цеолитов различных месторождений и фракционных составов, модифицированных NaCl, на извлечение солей жёсткости из воды, при осадительной сорбции.

Теоретические основы

Для проведения исследования, были взяты природные цеолиты трёх месторождений: Чугуевское, Шивыртуйское и Холинское. У цеолитов каждого месторождения, эксперименты проводились по образцам трёх фракций: менее 0,1 мм; 0,25-1 мм; 1,5-2,5 мм.

Модификация данных образцов цеолитов проводилась солевым раствором NaCl, при следующих условиях. 1 г. цеолита помещали в 50 мл дистиллированной воды, добавляли 0,5 г NaCl, всё это перемешивали и отстаивали 24 часа. Далее проводили одну промывку и сушку полученных образцов.

Экспериментальные результаты

Определение степени извлечения солей жёсткости, природными цеолитами различных месторождений проводилось в статических условиях. Продолжительность процесса осадительной сорбции составляло — 24 часа. 0,2 г модифицированного образца заливали 100 мл раствора. Содержание солей жёсткости в исходном растворе составляло 6,8 мг-экв/л. Сравнение эффективности различных природных цеолитов, при извлечении из воды солей жёсткости, приведено в табл. 1.

Таблица 1. Определение степени извлечения солей жёсткости из воды, цеолитами различных месторождений, с разным фракционным составом

Месторождение	Фракция, мм	Концентрация солей жёсткости в растворе после сорбции, мгэкв/л	Степень очистки, %
Чугуевский	< 0,1	6	11,8
Чугуевский	0,25-1	6	11,8
Чугуевский	1,5-2,5	6,2	8,83
Шивыртуйский	< 0,1	5,2	23,6
Шивыртуйский	0,25-1	6,5	4,5
Шивыртуйский	1,5-2,5	6,3	7,4
Холинский	< 0,1	5,2	23,6
Холинский	0,25-1	5,3	22,1
Холинский	1,5-2,5	6,2	8,83

Выводы

В результате проведённых экспериментов, определён оптимальный фракционный состав цеолитов и наиболее эффективные образцы месторождений цеолитов, модифицированных NaCl, при ионообменном извлечении солей жёсткости из водных растворов. Измерения содержания солей жёсткости в водных растворах проводились с помощью тест-систем для определения жёсткости (МЭТ-Жёсткость-Т). Наибольшую эффективность при извлечении солей жёсткости из воды, показали более мелкие фракции (< 0,1 мм), а по мере увеличения размеров частиц модифицированных цеолитов, представленных месторождений, их сорбционная способность снижается.

Список использованной литературы

- 1. Марченко Л.А.. Сорбционная доочистка сточных вод [Текст] / Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С.// Экология и промышленность России. 2007. № 10. С. 53-55.
- 2. Беляев Р.А. Цеолиты «минерал XXI века». «Водоснабжение и санитарная техника» 1999.
- 3. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. думка. 1983. 240 с.

Изучение поглотительной способности природных сорбентов Д.В. Искрижицкая, Д.Н. Дегтярев

Научный руководитель - к.х.н., доцент О.В. Ротарь Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, rotarov@tpu.ru

В настоящее время для ликвидации разливов нефти используются около двух сотен различных сорбентов, которые подразделяют на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество сорбентов определяется, главным образом, их емкостью по отношению к нефти, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции нефти, возможностью десорбции нефти и утилизации сорбента.

Цель работы состоит в изучении поглотительных свойств сибирского мха (Sphagnum Dill), и обосновании целесообразности применения его для ликвидации нефтяных разливов взамен Nature Corby и Spilcorb, произведенного в Канаде.

Среди методов, успешно применяющихся для ликвидации нефтяных разливов с поверхности воды, сорбционная очистка является одним из наиболее эффективных способов [1]. Однако к сорбентам, собирающим нефтепродукты с водной поверхности, предъявляются жесткие требования: при контакте с водной поверхностью сорбенты должны собирать нефтепродукты, не адсорбируя воду, и максимальное насыщение должно достигаться за короткий промежуток времени. Кроме того, сорбент должен обладать высокой плавучестью, т.е. оставаться на поверхности воды длительное время, не допуская утечки нефти обратно в воду.

Сфагнум, широко распространенный в природе, обладает высокой способностью к поглощению не только влаги, но и различных токсикантов, в том числе и нефтепродуктов. Основу мха составляют органоминеральный комплекс: твердые полимеры целлюлозной природы и продукты их распада, гуминовые кислоты, лигнин, гемицеллюлоза (гидрофильная часть) и минеральные компоненты. Гидрофильность сорбентов способствует тому, что вода легко сорбируется в структуре материала, в то время как нефть удерживается на поверхности сорбента за счет адгезионных сил. Большое количество и разнообразие активных функциональных групп (СООН, ОН и др.) в твердых компонентах моха (особенно в гуминовых веществах) обусловливают высокую его сорбционную и ионообменную способность. Перечисленные свойства сфагнума стали предпосылкой для создания простой, экономически выгодной и экологически безопасной сорбционно-биологической технологии ликвидации нефтезагрязнений на его основе [3].

Сравнение эффективности сорбции объектов исследования проводилось по следующим показателям: нефтепоглощение, плавучесть, степень перехода углеводородов в воду, водопоглощение. Полученные результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Основные характеристики сорбентов

№п/п	Сорбент	НЕ г/г	ВП г/г	Плавучесть ч
1	Nature Corby	12,5	11,3 - 12,5	48
2	Spilcorb	15,7	12,4 - 13,0	48
3	Sphagnum Dill	5,8	3,1 - 4,2	96
4	ПП волокно	12 -40	1 - 6	24

Сорбенты отличаются ограниченной нефтеемкостью по сравнению с синтетическими сорбентами, но высокой плавучестью. Длительная 100 %-ая плавучесть сорбентов исключает при его применении появление донных осадков, а также дает возможность использовать заполненные сорбентом боны: при возможных разливах углеводородов в окрестностях морских платформ, нефтеналивных терминалов, сооружать из них заградительные препятствия.

Нефтеемкость (НЕ), водопоглощение (ВП), плавучесть сорбентов определяли по методике ТУ 214-10942238-03-95.

Плавучесть сорбентов можно определить по методу [4]. Водопоглощение. Водопоглощение (W) определяли по формуле:

$$W = (M1 - M) / M \cdot 100 \%;$$

M1 – вес образца после пребывания в воде, г; M – вес образцов до погружения в воду.

Список литературы

- Артемьев А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений. Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 19-25.
- Бордунов В.В., Коваль Е.О. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти. // Нефтегазовые технологии. 2000. № 6. С. 30-31.

- 3. Ротарь О.В., Искрижицкий А.А Некоторые аспекты рекультивации нефтезагрязненных почв. Экологическое сопровождение нефтегазовых месторождений. РАН СО Новосибирск: 2005. С. 83-96.
- 4. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. М.: Ижевск: ИКИ. 2003. 268 с.

Методы исследования сорбции тяжёлых металлов на гуминовых веществах бурых углей

О.А. Камаева

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. Т.В. Рогова Тульский государственный университет 300012, г. Тула, проспект Ленина, 92, kamaieva.oksana@mail.ru

В последнее время, в условиях глобального ухудшения экологической обстановки актуально изучение протекторных свойств гуминовых веществ — природных экодетоксикантов, способных связывать тяжелые металлы [1]. Наличие в молекуле гуминовых веществ широкого спектра функциональных групп, таких как карбоксильные и гидроксильные в сочетании с ароматическим фрагментом обуславливают их высокую реакционную способность по отношении к тяжелым металлам (ТМ). Кроме того, они обладают способностью снижать токсичность тяжелых металлов, переводя их в связанное состояние. При этом взаимодействие ГВ с наиболее распространенными экотоксикантами — Си (II) и Pb (II) исследовано недостаточно.

Целью настоящей работы является сравнение методов выделения зольных и беззольных гуминовых веществ шахты Бельковская (Подмосковного угольного бассейна) на сорбционные свойства по отношению к ТМ (медь, свинец).

Зольные гуминовые вещества бурых углей выделяли щелочной экстракцией раствором 0,1 M NaOH с последующим осаждением 4%-м раствором HCl (при pH=3-4) и очисткой с помощью диализа. Беззольные гуминовые вещества выделяли щелочной экстракцией раствором 0,1 M NaOH. Раствор гуматов (фильтрат) центрифуговали при 12000 об/мин, с последующим осаждением 4%-м раствором HCl (при pH=3-4). Осадок отделяли центрифугированием, очистку проводили с помощью диализа.

Для определения сорбируемости меди в статических условиях, в коническую колбу помещали навеску (0,72 г) сорбента и 90 см³ исследуемого раствора. Полученную смесь перемешивали 5 часов до установления равновесия. Раствор отделяли фильтрованием и анализиро-

вали фотоколориметрически на содержание меди, рассчитывали величины сорбируемости препаратов ГВ.

Для определения свинца в потенциометрическую ячейку, снабженную индикаторным платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения, вносили аликвоту исследуемого раствора, $10~{\rm cm}^3~1~{\rm M}$ раствора уксусной кислоты, $1~{\rm cm}^3~1~{\rm \%}$ -ного раствора гексацианоферрата (III) калия и титровали из бюретки стандартным 0,005 M раствором гексацианоферрата (II) калия при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. По результатам титрования строили логарифмические и дифференциальные кривые титрования в координатах $E = f(V_{\rm титр})$ и $\Delta E / \Delta V = f(V_{\rm титр})$ и определяли объем титранта в точке эквивалентности, рассчитывали величины сорбируемости препаратов ГВ.

Сорбируемость меди и свинца (таблица 1) была измерена при соотношении навески сорбента $(0,5 \, \Gamma)$ к объёму исследуемого раствора $20 \, \text{см}^3$, при концентрации меди и свинца в исходном растворе $5 \, \text{мг/мл}$.

Таблица 1. Сорбируемость меди и свинца на гуминовых веществах шахты Бельковская

Сорбент	Сорбируемость по меди, мэкв/г (Г)	Сорбируемость по свинцу, мэкв/г (Г)
ГВ бурого угля шахты Бельковская (зольные)	0,32±0,03	0,05±0,01
ГВ бурого угля шахты Бельковская (беззольные)	0,8±0,1	0,2±0,1

При переходе от зольных к беззольным сорбируемость меди и свинца возрастает в 2 и в 4 раза, соответственно, т.к беззольные ΓB не содержат высокомолекулярных фрагментов, размер частиц меньше, чем у зольных ΓB , поверхность увеличивается, за счёт физической адсорбции.

Полученные результаты подтверждают, что сорбируемость при переходе от зольных к беззольным гуминовым веществам увеличивается, что связано с отсутствием высокомолекулярных фрагментов и уменьшением частиц молекулы ΓB .

Список литературы

1. Садовникова Л.К. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 60.

Переработка ванадийсодержащих техногенных отходов и отходов угольной промышленности

Е.В. Корсукова

Научный руководитель: к.т.н. А.С. Байсанов РГП НЦ «КПМС РК» Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

г. Караганда, Казахстан, 100009, vonhoffmann@mail.ru

В настоящее время во всем мире для производства серной кислоты используются ванадиевые катализаторы, которые после снижения каталитической активности практически не используются. На данный момент отработанные ванадиевые катализаторы являются техногенными отходами не вовлеченными в ферросплавный передел из-за отсутствия рациональной технологии их переработки. Отсутствие переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) наносит большой экологический вред региону, где их зачастую захоранивают с нарушением правил, а то и просто выбрасывают. Только экономически выгодной технологией можно решить проблему утилизации ОВК. Поэтому в первую очередь, необходимо направить исследования на создание эффективных технологий по переработке ванадийсодержащих техногенных отходов, с целью вовлечения их в металлургический передел.

Ежегодно растут отвалы высокозольных углей, которые занимают тысячи гектаров земель и загрязняют окружающую среду. Поэтому сырьевой базой в разрабатываемой технологии предлагаются высокозольные угли, которые нигде не востребованы и могут служить в качестве углеродистого восстановителя, так как содержат в зольной части сумму ($SiO_2 + Al_2O_3$) более 90 %.

Известно, что содержание в ОВК ванадия в десятки раз превосходит его количество в традиционном рудном сырье - титаномагнетитовых рудах. Затраты на утилизацию содержащихся в ОВК полезных компонентов в 2-3 раза меньше затрат на добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку. Расход топлива при этом снижается на 10-40 %, а удельные капиталовложения — на 30-50 %. В целом это огромный резерв повышения эффективности.

По традиционной технологии на 1 базовую тонну феррованадия (40 % V) расходуется 710 кг плавленой пятиокиси ванадия (100 % V_2O_5), 425 кг ферросилиция марки ФС75, 75 кг алюминия, 1350 кг извести, 300 кг железной стружки и металлоотсева и 4,68 ГДж (1350 кВт·ч) электроэнергии. Производство феррованадия складывается из двух процессов: восстановительного и рафинировочного. Полученный феррованадий содержит примерно 45-50 % V, 1,5 % Si,

0.90% Al, 1.2-1.4% Mn, 0.7-0.95% Cr, 0.08% P и 0.05% S. Также феррованадий, выплавляют в электропечах силикотермическим способом из пятиокиси ванадия (85-95 % V_2O_5) Алюминотермическим способом получают технически чистый ванадий (до 97 % V). Вакуумной обработкой такого сплава можно получить металл, содержащий 99 % V [1].

В настоящее время в ХМИ им. Ж. Абишева ведется работа по разработке технологии выплавки феррованадия с использованием отработанных ванадийсодержащих катализаторов и комплексного кремнеалюминиевого ферросплава выплавляемого из высокозольных углей. Возможность использования высокозольного угля в качестве исходного сырья при получении комплексного ферросплава, вместо дорогих высокосортных исходных материалов, как древесный уголь, кокс, свежеобожженная известь, ферросилиций значительно снижает себестоимость получаемого комплексного сплава. Также предлагается производить частичную замену кремния на более сильный восстановитель, такой как алюминий комплексного кремнеалюминиевого ферросплава, а не использовать дорогостоящий алюминиевый порошок, что позволяет существенно повысить степень извлечения ванадия.

Таким образом разрабатываемая технология, частично решает как сырьевую проблему, так и экологические задачи, касающиеся утилизации отходов техногенного ванадийсодержащего сырья и отходов угольной промышленности в Республике Казахстан и удовлетворить потребность в создании производства ванадиевых ферросплавов.

Список литературы

 Дуррер Р., Фолькерт Г. // Производство ферросплавов. М.: Металлургиздат, 1976. 479 с.

Каталитический способ утилизации органических отходов с использованием металлов и их оксидов в наноструктурированной форме

Ф.Г. Космынин

Научный руководитель — к.т.н., проф. Брянкин К.В. Тамбовский государственный технический университет 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106, kosmynin fedor@mail.ru

Утилизация промышленных отходов заключается в удалении вредных материалов, образующихся при промышленном производстве. В промышленности органического синтеза отходы образуются практически на каждой стадии технологического процесса. Степень опасности

промышленных отходов варьируется в широком диапазоне от таких безвредных материалов, как песок, до диоксинов, являющихся одними из самых токсичных веществ. Утилизация вредных отходов, угрожающих как здоровью человека, так и состоянию окружающей среды, — неотложная задача мирового масштаба, хотя вредные вещества составляют 15 % всех промышленных отходов, огромная степень наносимого некоторыми из них вреда требует, чтобы они подвергались утилизации полностью. Промышленные отходы накапливаются в прудах-накопителях, где формируется многометровый слой ила высокого класса опасности.

Предлагается способ утилизации органических отходов, основанный на процессах фотоокислительной каталитической деструкции. В качестве катализаторов использовались металлы и их оксиды в наноструктурированной форме. Технология очистки прудов-накопителей от органических соединений складывается из следующих стадий:

- 1. Приготовление суспензии наноматериалов на структурированной воде.
- 2. Введение композиции наноматериалов в плотный слой илистых отложений пруда-отстойника посредством распыления суспензии над зеркалом пруда-отстойника.

Процесс фотоокислительной деструкции органических соединений в присутствии наноструктурированных материалов протекает в течении 60 дней, и обеспечивает снижение общего содержания органических веществ в 28 раз. Для отбора ила на определение концентрации вредных веществ на различной глубине использовалась труба диаметром 63 мм и длиной 1,5 м.

Предложенный способ утилизации органических соединений из илистых отложений был реализован на пруде отстойнике, имеющем объем илистых отложений 68000 м³, содержащем порядка 12000 т органических веществ, из них только фенола около 190 т. В таблице представлены результаты утилизации вредных соединений в илистых прудах-накопителях при введении металлов и их оксидов в наноструктурированной форме.

Таблица. Результаты оценки содержания вредных веществ в илистом отложении пруда-отстойника

Потистование померет да	Исход-	Проба ила, отобранная через				
Наименование показателя	ный ил	3 дня	7 дней	10 дней	17 дней	
Сухой остаток 105 °C, %	52	50	48,2	47,35	36,1	
Прокаленный остаток 600 °C, %	37,3	35,9	35,4	36,3	29,6	
Органические вещества, %	14,8	14,1	12,8	11,05	6,5	
Фенол, мг/кг	2310	2200	2160	1627	1509	

Окончательная реализация предложенного способа очистки прудов-отстойников (продолжительность 60 дней) позволит сократить содержание органических веществ до достижения показателей опасности четвертого класса.

Правильное обращение с отходами

О.А. Ларионова, В.В. Пигеева, В.В. Царюк, С.А. Антропова

Научный руководитель— к.б.н. С.А. Полякова Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР)

г. Томск, пр. Ленина, 40, ту life@sibmail.com

На нашей планете ежедневно появляются тонны разнообразного мусора, от бытовых отходов, до особо опасных. Житель крупного города за год может производить до 1 тонны всевозможных бытовых отходов. Утилизация мусора всегда была большой проблемой любого крупного города

На территории Томской области за год образуется более 345 000 тонн твердых бытовых отходов (ТБО), а 145 000 тонн из них образуется в самом городе Томске. И это равно примерно 611 гектарам [1].

Твёрдые бытовые отходы (ТБО, бытовой мусор) — это предметы или товары, потерявшие потребительские свойства, наибольшая часть отходов потребления. Контейнеры в большинстве заполнены огромным количеством упаковочных материалов и занимают большой объем, примерно 20-30% объема контейнеров заполнены воздухом, это потому, что отходы утилизируются неграмотно. Некоторые правила утилизации ТБО, взятые из брошюры ТРОО «Центра экологической политики и информации» г. Томска: перед тем, как выбросить упаковку типа «Тетра Пак», необходимо сначала отвернуть загнутые углы и сложить упаковку так, чтобы она стал плоской; бутылки из-под растительного масла легко сжимаются руками, для этого их поверхность сделана рельефной. Контейнеры из-под йогуртов, мороженого, пластиковые стаканчики так же сжимаются нажатием руки; бумажные коробки можно легко сложить до плоского состояния. Чтобы утилизировать пачку из-под стирального порошка, ее необходимо сначала намочить. После этого она станет мягкой и податливой, и ее можно будет легко свернуть в рулон [2].

Для правильной утилизации бытовых отходов необходимо:

 Сдавать отходы (батарейки, аккумуляторы, отработанные масла, шины, перегоревшие лампы, стекло) в специальные пункты приема сырья;

- Сократить потребление бумаги и используйте ее рационально;
- Уменьшить потребление полиэтиленовых и пластиков пакетов, а так же используйте их повторно;
- Не пользоваться одноразовой посудой. Её невозможно отмыть или продезинфицировать: вся инфекция, которая на неё попадает, сохраняется и размножается, передаваясь всем, кто пользуется этой посудой, а защитный слой на посуде стирается сразу после первого же использования;
- Сжимать упаковки, коробки, бутылки после использования.

В школах «экология» как дисциплина преподается только в старших классах и только на уровне общих сведений. Нет экологического воспитания населения, в связи с этим у людей не возникает должной ответственности за состояние окружающей среды. Поэтому, чтобы донести общественности об охране окружающей среды и о правильной утилизации бытовых отходов, необходимо знания экологии давать детям в младших классах.

Для снижения уровня загрязнения бытовым мусором наиболее оптимальным будет проведение следующих мероприятий:

- 1. Обучение населения, начиная со школы, культуре поведения в области обращения с отходами;
- 2. Установление на улицах города контейнеры для разных видов мусора (бумага, стекло, пластик и прочего);
- 3. Организация мероприятий по сортировке и переработке ТБО;
- 4. Строительство заводов по переработке и сжигания мусора;
- 5. Увеличение размера штрафа за нарушения санитарно-гигиенических требований;
- 6. Проведение постоянного мониторинга окружающей среды.

Необходимо проводить лекции, семинары, занятия с населением, которые помогут осознать роль человека в охране и защите окружающей среды от антропогенного воздействия.

Список литературы

- 1. Экологический обзор по состоянию окружающей среды Томской области 2010. (Green.tsu.ru).
- 2. ТРОО «Центра экологической политики и информации» г. Томска.

Экологические аспекты добычи урана на месторождениях пластово-инфильтрационного типа

Х.Н. Жанбеков, Ж.С. Мукатаева<u>, Ж.А. Лахбаева</u>, Н.А. Шадин

Научный руководитель— к.х.н. Хайрулла Нышанович Жанбеков Казахский национальный педагогический университет имени Абая 050010, г. Алматы, пр. Достык, 13, jansaya2589@mail.ru

Оценка воздействия добычи урана методом подземного выщелачивания на окружающую среду месторождениях Северный Карамурун, Южный Карамурун и Заречное — 2011-2012 годы.

Цель исследования

Техногенное радиационное загрязнение окружающей среды Южно-Казахстанской и Кызылординской областях возникает в результате добычи урана в месторождениях Северный Карамурун, Южный Карамурун и Заречное. Добыча урана методом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) ведется на месторождений Северный Карамурун на глубинах 430-720 м, а на месторождений Заречное глубины залегания от 400 до 700 м. Загрязнение на их территориях возникает в результате бесконтрольного самоизлива артезианских скважин с повышенным содержанием радионуклидов в водах, а также растекания технологических и буровых растворов [1].

Целью настоящей работы является изучение общей радиоэкологической ситуации в районах Табакбулак, Байгекум и Шиели был выполнен отбор проб речной воды, проведена оценка уровней радионуклидного загрязнения.

Материал и методы исследования

Определение удельной активности альфа- и бета- излучающих радионуклидов выполнен в соответствии с методикой [2]. Основными нормативными документами, регламентирующими действие ионизирующих излучений на здоровье населения являются «нормы радиационной безопасности» (НРБ-99) [3].

Проведенными в 2011-2012 гг. нами исследованиями обнаружены повышенные активности α - и β -излучающих радионуклидов в воде. По результатам экспериментальных данных 2011 году самая высокая удельная α - активность наблюдаются в пробной воде Байгекум и превышает ПДК 6 раз. Самая высокая удельная α - активность наблюдаются и в пробной воде Табакбулак. В зимний период 2012 г. она превысила ПДК в 11 раз, в осенний период - 5 раз. Высокая удельная α - активность наблюдается, и в пробной воде Шиели, так в весенний период 2011 г. превышает установленный норматив в 6 раз, а в осенний период 3 раза.

При работе технологических полигонов происходит загрязнение всех сред, и многие специалисты считают, что добыча урана подземным способом выщелачивания является серьезной угрозой для подземной среды [4-5].

Выволы

Таким образом, предлагаем ряд мероприятий, выполнение которых могли бы способствовать улучшению санитарно-гигиенической обстановки изучаемого региона. В комплекс этих мероприятий должны входить две подсистемы:

- 1) подсистема, разрабатывающая мероприятия по снижению уровня дозовой нагрузки радионуклидов на население, проживающих в зоне «Сырдарьинской ураново-рудной провинции».
- 2) подсистема, разрабатывающая научные и прикладные аспекты обеспечивающие глубокую очистки сточных вод, сбрасываемых в реку.

Перечисленные выше мероприятия делают задачу управленческого воздействия особо актуальной и их можно отнести к действиям нейтрализующим фундаментальные причины возникновения и развития экологического кризиса.

Список литературы

- Каюков П.Г. и др. Информационные отчеты по мероприятию «Изучение радиационной обстановки в Республике Казахстан» программа 011. АО «Волковгеология». Алматы, 2004- 2007 гг.
- 2. Методика измерения суммарной альфа- и бета-активности водных проб альфа-бета радиометром УМФ-2000 (рег. № КZ.07.00.00441-2005).
- 3. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). СП2.6.1.758-99. Издание официальное. Алматы: Агентство по делам здравоохранения РК, 1999. 80 с.
- 4. Жанбеков Х.Н., Мукатаева Ж.С. Мониторинг радиохимического состава воды Сырдарьинского бассейна / Всероссийский научно-практический журнал: Вода: химия и экология. 2010. № 5. С. 2-9.
- Method and system to removal of contaminants from aqueous solution: Пат 7172691 США, МПК C02F3/00 (2006.01) Dunlox Eric H., Navolu Ravendra. Vallovarapu Megharaj. № 11/112595; Заявл. 22.04.2005; Опубл. 06.02.2007; НПК 210/151.

Проектная деятельность как эффективный метод формирования экологической культуры студентов

Т.И. Лысачёва

Научный руководитель: д.п.н., профессор В.В. Егоров

Карагандинский государственный технический университет г. Караганда, Бульвар Мира, 56, tamara lyssachyova@yahoo.com

Экологическая ситуация, сложившаяся в последние годы в Казахстане, оставляет желать лучшего. Загрязнена атмосфера, биосфера, земельные и водные ресурсы химическими выбросами, производственными предприятиями, радиоактивными веществами. Богатые природные ресурсы республики осваиваются различными способами. Разработка горнорудных месторождений ведется открытым способом, при перевозке и переработке добытой руды окружающей среде наносится большой вред.

В связи со сложившейся экологической обстановкой формирование экологических взглядов и привитие экологической культуры являются весьма актуальными. Особенно важно активное включение учащихся в экологические мероприятия.

В течение ряда лет в Технологическом колледже при КарГТУ учащимися проводятся экологические исследования. Наиболее значимыми проектами на наш взгляд являются те исследования, которые имеют практическую направленность. К таким исследованиям можно отнести следующие проекты:

«Определение загрязнения атмосферного воздуха угольной пылью», выполненный Садвакасовым Максатом. В ходе работы проведен мониторинг территории, прилегающей к железнодорожным транспортным линиям площадью 2 км² с целью выявления загрязнения снежного покрова угольной пылью, сдуваемой ветром с железнодорожных составов открытого типа, перевозящих каменный уголь. В пробах снега определялась концентрация угольной пыли, а также содержание тяжелых металлов. Результаты снегомерного мониторинга свидетельствуют, что в снежном покрове содержится до 15 % угольной пыли. Предложен способ снижения загрязнения окружающей среды угольной пылью, применением поверхностно-активных веществ в виде пены разбрызгивающейся на поверхность насыпного угля при транспортировке его в открытых вагонах железнодорожного транспорта.

Проект «Экологические проблемы добычи нефти и газа», выполненный учащимися Тапеновой Ботагоз и Писаревой Анастасией, содержит лабораторные исследования по удалению нефтяных загрязне-

ний в водоемах по методике, предложенной шведскими специалистами, которая заключается в использовании в качестве адсорбента нефти газетной бумаги. Полученные данные показывают, что используемый метод дает высокую степень очистки воды от нефти и может быть предложен в качестве альтернативного способа очистки загрязненных водоемов от нефтепродуктов.

Актуальны исследования Суровикина Сергея по определению качества питьевой воды города Караганды. Выявлено, что в среднем по городу качество питьевой воды соответствует санитарным нормам, котя в отдельных городских районах качество воды ниже установленной нормы. Обнаружено повышенное содержание солей железа (III), кальция, магния, а также мутность воды. Выявлены причины не соответствия качества питьевой воды санитарным нормам: устаревшие сети водоснабжения, коррозия металлических водопроводных труб. Разработаны рекомендации по устранению причин загрязнения водопроводной воды.

Одним из проектов является развитие экотуризма в Центральном и Северном Казахстане. Студентами проводится работа по открытию гостевых домов среди населения сельской местности, тренинги по организации гостевых домов, разрабатываются экологические маршруты.

Проведение исследований, проектов, акций экологического содержания позволяют эффективно формировать экологическую культуру молодого поколения, решать важнейшую задачу — воспитания культурной и образованной молодежи, которой в недалеком будущем предстоит продолжить преобразования в стране и вести созидательную работу для процветания Казахстана и всех его граждан. Деятельность учащихся по проектам позволяет решить ряд актуальных для современного педагогического процесса задач, в частности, способствует структуризации и интеграции знаний, полученных при изучении различных предметов, позволяет на практике применять полученные знания и умения.

Организация экологических мероприятий по формированию экологических знаний и экологической культуры студентов на практике имеет большую результативность, накоплен опыт по развитию экологического просвещения, организации природоохранной деятельности, выполнению научных проектов по экологическим проблемам.

Определение физико-химических характеристик различных минералов, а также определение их сорбционных свойств, при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред

Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников, А.В. Рыков

Научный руководитель — д.х.н., профессор Е.И. Короткова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, martemdv@yandex.ru

Среди различных типов сорбентов все большее внимание привлекают минералы. Проведенный литературный обзор [1-2] периодических изданий по сорбционным процессам на природных минералах показал, что данное направление требует более детального изучения происходящих процессов при изучении механизмов процессов сорбции [3].

Настоящая работа посвящена количественному определению и интерпретации адсорбционных характеристик, а также исследованию сорбционных и некоторых физико-химических свойств исследуемых минералов

Для проведения исследований были взяты пять образцов различных природных минералов, таких как: гематит, магнетит, глауконит, ильменит и пирит. Данные минералы измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито с размером ячейки 0,1 мм. Дальнейшие исследования проводили на фракции менее 0,1 мм. Удельную поверхность порошков измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе Sorbi-3M. Удельный объем пор определяли также на приборе Sorbi-3M. Сорбцию проводили в статическом режиме, в течении 24 часов.

В работе определена эффективность сорбции различных природных минералов, при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , из водных сред, табл 1.

Таблица 1. Определение эффективности сорбщии природных минералов

Минерал	Гематит	Магнетит	Глауконит	Ильменит	Пирит
Формула	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	(K, H2O) (Fe ³⁺ , Al, Fe ²⁺ , Mg) ₂ [Si3AlO10] (OH) ₂ ×nH2O	FeTiO ₃	FeS ₂
Удельная поверх ность, м ² /г	10,584	1,775	30,715	1,0233	0,619
Удельный объём пор, см ³ /г	0,005	0,001	0,013	0	0

Cr ⁺⁶ , мг/г	1	1	1	0.4	2
Ni ⁺² , мг/г	1	1.25	2	1.52	0.63
As^{+5} , $M\Gamma/\Gamma$	1.1	0.1	0	1.52	3.45

В результате проведённой работы, удалось определить у разных природных минералов удельную поверхность по методу БЭТ и удельный объём пор. Из полученных данных видно, что наибольшая удельная поверхность и удельный объём пор, у минерала глауконита.

Как видно из табл. 1, наиболее хорошие сорбционные свойства, при извлечении ионов хрома Сr (VI) и мышьяка As (V), показал минерал пирит. По никелю Ni (II), наиболее хорошую сорбцию показал минерал глауконит. На данных сорбентах были получены изотермы сорбции из которых была определена максимальная сорбционная емкость, рассчитаны константы адсорбции. Изотермы хорошо аппроксимируются уравнением Лэнгмюра.

Список использованной литературы

- 1. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
- Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. // Сорбционная доочистка сточных вод // Экология и промышленность России. 2007. № 10. С. 53-55.
- Ропот В.М., Кердиваренко М.А., Тарасевич Ю.И., Юрасова В.А. Природные сорбенты и их роль в решении проблемы охраны окружающей среды // Труды межд. конф. «Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблемы охраны природы». Кишинев: Штиинца, 1986. С. 17-24.

Ресурсоберегающий способ переработки бурых углей на гуминовые вещества

К.Ж. Масакбаева, Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова

Научный руководитель— д.т.н. У.Ж. Джусипбеков AO «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,kala 8989@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется развитию исследований в области химии и технологии переработки бурого угля, так как бурый уголь является уникальным сырьевым источником для получения широкого спектра различных продуктов [1-3]. Это позволило бы снизить зависимости от импорта нефти и природного газа при производстве химической продукции. Современные технологии позволяют производить из угля более 130 видов химических полупродуктов, которые в дальнейшем используются для производства свыше 5 тысяч видов продукции. К таким продуктам относятся гуминовые вещества,

которые обладают сорбционными, протекторными, ростостимулирующими и др. свойствами. Следует отметить, что Казахстан располагает значительными запасами бурых углей (более 60 млрд. т), являющихся потенциальным сырьем для производства гуминовых соединений. Поэтому разработка новых энерго- и ресурсосберегающих способов переработки бурых углей на гуминовые вещества является актуальной проблемой.

В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова проводятся исследования научных и технологических основ процессов получения гуминовых соединений многофункционального назначения. В ходе проведенных работ в качестве исходных компонентов использовались бурый уголь Актюбинского месторождения, следующего состава, мас. %: гуминовые кислоты — 51,84; влажность —12,56; зольность — 23,87 и раствор гидроксида натрия. Экспериментальные данные показали, что основное количество гуминовых соединений извлекается за 20-30 мин. Установлено, что с повышением концентрации NaOH от 1 до 5 % наблюдается некоторый рост выхода гуминовых веществ. Хотя, увеличение концентрации гидроксида натрия более 2 % не приводит к значительному возрастанию данного показателя. При изменении соотношения исходных компонентов от 1 : 3 до 1 : 8 выход гуминовых веществ увеличивается от 65,05 % до 72,11 %.

Исходя из полученных результатов, определены оптимальные условия и параметры экстракции гуминовых веществ из бурых углей Актюбинского месторождения. В ходе проведенных работ установлено влияние температуры сушки на характеристику гуминовых соединений. Из полученных данных следует, что при увеличении температуры сушки от 40 до 80 °C выход гуминовых веществ возрастает от 68,34 до 72,92 %, а при дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение данного показателя до 71,81 %. Очевидно, это связано с частичным окислением и деструкцией алифатических структур, содержащихся в гуминовых соединениях.

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема процесса получения гуминовых веществ. На укрупненной установке наработаны опытные образцы гуминовых соединений. Процесс осуществлялся следующим образом: в реактор подавался измельченный до фракции 0,25 мм бурый уголь, туда же из емкости для щелочи направлялось расчетное количество 2 % раствора каустической соды до соотношения Т: Ж = 1:8. Затем образовавшаяся в реакторе пульпа перемешивалась при температуре 25 °C в течение 60 мин. После завершения процесса суспензия отстаивалась, раствор отделялся от твердой фазы декантацией. Раствор гумата разливался в бутыли для

использования в жидком виде или сушился в сушильном агрегате до пастообразного или сухого состояния при температуре 70 °С. Высушенный продукт измельчался на дробилке барабанного типа. Остаток угля после разделения жидкой и твердой фаз вновь направлялся в реактор для повторного извлечения гуминовых соединений. Состав и свойства наработанных образцов определены методами химического и физико-химического анализов.

Таким образом, разработана технологическая схема получения гуминовых веществ, которая способствует комплексной переработке бурых углей. Предложенная технология позволяет варьировать технологические показатели процесса и неоднократно использовать твердый остаток угля, способствует получению гуминовых соединений с заданным составом и регулируемыми свойствами. В ходе испытаний наработаны опытные партии гуминовых соединений в виде концентрата, пасты и порошка.

Список литературы

- Головин Г.С., Родэ В.В., Малолетнев А.С., Лунин В.В. // Химия твердого топлива. 2001. № 4. С. 3–29.
- 2. Перминова И.В. // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50–55.
- 3. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. 237 с.

Биотестирование как средство определения антропогенной нагрузки города

А.С. Мишунина

Научный руководитель: доктор c/x наук, проф. Пасько O.A. Томский политехнический университет, sashenbka@yandex.ru

Город является территорией, на которой отчетливо проявляется антропогенное воздействие на окружающую среду. Рост концентрации населения, промышленных предприятий и автотранспорта неизменно сопровождаются изменениями экологии и ландшафтов. Неотъемлемой частью нашей жизни стали автомобили, стоянки и парковки, многоуровневые дороги и магистрали. В среднем автомобиль выбрасывает в атмосферу (кг./год): монооксида углерода-135, оксидов азота-25,углеводородов-20,оксидов серы - 4, твердых частиц -1,2 [1]. Естественно, что это отражается на жизнедеятельности живых организмов. Растения, как продуценты системы, наиболее полно отражают весь спектр стрессирующих воздействий на систему. В целом, биоиндикационные методы являются весьма эффективными при оценке экологического состояния территории, поскольку живые системы очень чув-

ствительны к изменениям внешней среды и обладают свойством реагировать раньше, чем эти изменения станут очевидными.

Более того, природа может исполнять роль индикатора уровня загрязненности окружающей среды и для человека.

Интенсивность воздействия факторов окружающей среды на организмы различна так же, как и различны по своим свойствам сами организмы. К примеру, известно использование в качестве подобного индикатора березы повислой. Одним из показателей трансформации окружающей среды и её воздействия на живой организм является нарушение симметрии (рис. 1).

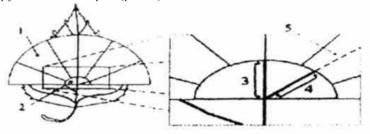


Рис. 1. Измерение угла между жилками

Задачей нашего исследования было определение уровня загрязненности нескольких участков города Томска, расположенных вдоль проспекта Ленина (рис. 1). Для всех них была характерна высокая плотность древостоя. Для анализа использовали только средневозрастные растения (избегая молодые и старые) с разных участков проспекта Ленина. Листья брали из нижней части кроны, на уровне поднятой руки, с максимального числа доступных веток, также собирали листья с укороченных побегов [2].

В результате проведенных исследований установили, что для проезжей части в районе Лагерного сада значение асимметрии максимально (3 балла из пяти возможных). В районе внутреннего двора университета этот показатель соответствовал условной норме (1 балл). Самым чистым местом оказалась университетская роща ТГУ (значения асимметрии листьев березы близки к нулю). Поскольку плотность расположения деревьев на избранных участках была близка, различия в результатах, на наш взгляд, можно объяснить отсутствием автомобилей в окрестностях рощи, практически их малым числом во внутреннем дворе ТПУ и высокой интенсивностью движения на границе Лагерного сада.



Рис. 1. Схема отбора образцов для биоиндикации

Список литературы

- 1. Лукашевич О.Д. Практические работы по экологии и охране окружающей среды. Методическое пособие / О.Д. Лукашевич, М.В. Колбек Томск: Изд-во Том. гос. архит. строит. ун-та, 2004. 82 с.
- 2. Барановская Н.В.Практикум по общей экологии: практикум / Н.В. Барановская, М.П. Чубик. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. 38 с.

Окислительная деструкция некондиционных товарных форм фунгицидов из группы карбаматов

Е.В. Мокринская

Научный руководитель — к.х.н., доцент, Т.Н. Волгина Томский политехнический университет 634034 г. Томск, пр. Ленина, 30

В настоящее время пестициды и стойкие органические загрязнители представляют серьезную проблему практически для всех стран мира. Пришедшие в негодность, с истекшим сроком годности и запрещенные к применению высокоактивные биологические соединения представляют реальную угрозу для окружающей среды и здоровья человека.

Существующие способы обезвреживания такого рода веществ не позволяют достигать требований по всем нормируемым показателям, поэтому целью данного исследования является разработка экологически безопасного способа деструкции токсикантов, на примере пестицида цинеб, имеющего 2 класс опасности.

Цинеб является представителем фунгицидов, используемых для борьбы с болезнями растений. Смачивающийся порошок товарного цинеба состоит из следующих компонентов: действующее вещество — цинковая соль этилен-1,2-бис-(дитиокарбаминовой) кислоты и поверхностно-активные добавки — ОП-7 (ОП-10), концентрат сульфитноспиртовой барды (кальциевые соли лигносульфоновых кислот).

Процесс обезвреживания проводили под действием окислительной системы, генерируемой при пропускании электрического тока через 40 %-ый водный раствор серной кислоты при низких температурах и атмосферном давлении.

Эффективность метода оценивали, снимая спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области, определяя суммарное содержание органического углерода методом химического потребления кислорода и ионов цинка дитизоновым методом.

По литературным данным известно, что при растворении цинеба в сернокислых растворах происходит гидролиз цинковой соли этилен-1,2-бис-(дитиокарбаминовой) кислоты с образованием этилендиамина, сероуглерода и сероводорода по схеме:

что согласуется и с нашими экспериментальными данными.

В ходе экспериментов нами было определено, что полный гидролиз 100 г цинеба протекает в течение 2 суток, при этом выделяется эквимолярное количество ионов цинка:

Время гидролиза, ч	0	17	44
Концентрация Zn ²⁺ , мг/л	5.4	12.2	543.6

После стадии кислотного гидролиза через реакционную массу посредством свинцовых электродов в течение 30 минут пропускали электрический ток с плотностью 0,2 A/cm². В результате, одновременно с электрохимическим синтезом окислительной системы на PbO₂, протекали процессы окисления органических веществ в объеме и на аноде и восстановление ионов металла на катоде.

Серия из трех опытов показала снижение в реакционном объеме значения такого показателя как химическое потребление кислорода:

Время окисления, мин 0 4 7 14 20 30 400 350 280 200 120 2.0 Значение ХПК, мгО/л что говорит о разрушении органического скелета основных и вспомогательных компонентов пестицида, которое проходит с образованием углекислого газа и воды – конечных продуктов глубокого окисления.

Согласно спектрофотометрическим измерениям максимальная скорость окисления достигается в первые 10 мин электролиза, когда наблюдается значительное снижение оптической плотности раствора в ультрафиолетовой области спектра при λ_{max} 210 и 230 нм и в видимой части спектра при длине волны 390 нм.

Что касается ионов цинка, образующих в результате гидролиза, то имея потенциал восстановления -1,2 В они полностью выделяются на свинцовом катоде по схеме: $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn^{\circ}$, при этом мешающее действие органических компонентов является минимальным. Значительное влияние на скорость восстановления оказывает сила тока:

Плотность тока, A/cm^2	0,2	0,4	0,6	0,8	10
Концентрация Zn ²⁺ , мг/л	500	450	330	250	100

Исходя из результатов, при 30 минутном электролизе при плотности тока 1 A/cm^2 – это значение является максимальным.

Таким образом, по результатам проделанной работы, можно сделать вывод о том, что метод деструктивного окисления товарных форм карбаматных фунгицидов в среде электрогенерируемого окислителя, является эффективным и менее опасным для окружающей среды в сравнении с существующими, так как смесь органических компонентов данных препаратов разлагается с образованием простых и малотоксичных соелинений.

Определение эффективности походной установки при очистке водных растворов от ионов тяжёлых металлов и микробиологических загрязнений

А.Ю. Мосолков, Д.В. Мартемьянов, А.В. Рыков

Научный руководитель — к.х.н. С.П. Журавков Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, ornitolog99@gmail.com

Загрязнение природы дошло до того, что даже в самых удаленных от городов местах, вода в реках и озерах может оказаться опасной для здоровья [1]. Нехватка чистой питьевой воды является наиболее распространённой проблемой во время туристических путешествий. [2]. На сегодняшний день, существует много разнообразных устройств, для очистки воды в походных условиях [3]. Но далеко не все представленные фильтры, способны эффективно очистить воду, как от химических, так и микробиологических загрязнений. Целью данной работы является определение эффективности сорбции ионов тяжёлых металлов и ряда микробиологических загрязнений в разработанной походной водоочистной установки.

Определение сорбционных свойств, разработанной водоочистной установки, проводили следующим образом. Готовили раствор определённой концентрации по модельным загрязнениям, путём растворения в воде (водопроводная вода отстоянная сутки) государственных стандартных образцов тяжёлых металлов и ампул с лиофилизированными культурами.

Содержание тяжёлых металлов в исходном растворе было следующим: As^{3+} - 0.5 мг/дм^3 ; Cr^{6+} - 0.2 мг/дм^3 ; Cu^{2+} - 0.2 мг/дм^3 ; Zn^{2+} - 0.5 мг/дм^3 ; Pb^{2+} - 0.3 мг/дм^3 ; Cd^{2+} - 0.1 мг/дм^3 ; Fe^{3+} - 0.3 мг/дм^3 . Определение степени извлечения ионов тяжёлых металлов после фильтровальной установки, осуществляли методом интегральной вольтамперометрии на приборах-анализаторах серии TA. Результаты испытаний приведены в таблицы 1.

Таблина 1.

таолица	1.						
№ литра		Степень извлечения элементов из раствора, %					
	As ³⁺	Cr ⁶⁺	Cu ²⁺	Zn^{2+}	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺
10	99,99	96,03	99,95	93,20	99,99	99,99	99,21
100	99,96	96,12	99,89	93,20	99,99	99,99	99,06
200	99,83	95,38	99,10	93,20	99,99	99,91	98,52
300	99,07	95,09	98,16	93,20	99,95	99,75	98,21
400	98,82	94,24	97,51	93,20	99,89	99,02	99,21
500	98,49	93,71	96,85	93,20	99,64	98,67	99,21

В табл. 2 приведены данные очистки водопроводной воды, обсеменённой культурами: Escherichia Coli (штамм *ATCC 25922*), Pseudomonas aeruginosa (штамм *ATCC 27853*), Staphylococcus aureus (штамм *ATCC 25923*) Enterobacter cloacae, Спорами сульфидирующих клостридий, после фильтрации через походную установку.

Таблица 2.

Объект	Исходная концент-	Фильт-			микроор ции КОІ		
иссле- дования	рация микро-ор- ганизмов КОЕ/100 см ³	руемый объём, дм ³	E.coli	E.cloa- cae	Ps.ae- ru- ginosa	S.au- reus	Споры с/ред.к лостр.
		10	0	0	0	0	0
	Водопро- водная 2,0*10 ⁴	100	0	0	0	0	0
водная вода	2,0.10	200	$2*10^2$	0	0	0	Споры с/ред.к
Боди		300	8*10 ²	0	0	0	0

В результате проведённой работы, протестирована водоочистная установка, при очистке воды от ионов тяжёлых металлов и микробиологических загрязнений. Эмпирически определена эффективность установки и степень извлечения загрязняющих веществ. В данном фильтре применялись разработанные наносорбционные фильтровальные материалы.

Список использованной литературы

- 1. Клячков В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат. 1971. 579 с.
- 2. Тягунова Г.В., Экология: учебник / под редакцией Ярошенко Ю.Г., М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 300 с.
- 3. Мазур И.И., Молдаванов О.И., Шишов В.Н. Инженерная экология. Общий курс. Справоч. пособие / Под ред. И.И. Мазура. М.: Высш. школа, 1996. Т. 2. 638 с.

Разработка современного сорбента для очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений

Ю.А. Муксунова

Научный руководитель— к.м.н., доцент, М.В. Чубик Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, muksunovayulya@mail.ru

Загрязнение воды промышленными стоками, содержащими ионы радиоактивных и тяжелых металлов, является проблемой глобального масштаба. Ее решение состоит в разработке дешевых и эффективных методов удаления ионов металлов из загрязненных водоемов. В настоящее время существует множество методов очистки сточных вод: 1) электролитические; 2) биологические (использование микроорганизмов [1-4]); 3) физико-химические (сорбция [5], ионообмен).

В нашей работе мы соединили наноматериалы и плесневые грибы, исходя из того, что каждый из компонентов способен поглощать радиоактивные ионы из водных растворов, а их комбинация позволит повысить эффективность сорбции. Наночастицы, как известно, адсорбируют загрязняющие вещества благодаря своей высокой удельной площади поверхности. Но их трудно утилизировать из очищенной воды, что может привести ко вторичному загрязнению воды. Решением проблемы безопасного извлечения наночастиц стало нанесение наноматериалов на носители, которые было бы удобно извлекать из очищаемой среды, в качестве которых были выбраны плесневые грибы. Способность плесневых грибов накапливать ионы тяжелых и

радиоактивных металлов внутри клетки обеспечивает дополнительную адсорбцию радиоактивных материалов из загрязненной среды.

Это направление является актуальным, поскольку загрязнение окружающей среды радионуклидами представляет собой серьезную угрозу здоровью человека. Целью данной работы является получение сорбента на основе наноматериалов и плесневых грибов для удаления радиоактивных ионов из загрязненных вод. В качестве наноматериалов были использованы нанопорошки оксидов металлов (Fe_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , CuO и AlOOH), которые осаждали на мицелии плесневых грибов из рода аспергилл (Aspergillus niger). Культивирование грибов проводилось на основе стандартных методик [6]. По окончании культивирования проводили осаждение нанопорошков на мицелии плесневых грибов: в колбы с дистиллированной водой добавили нанопорошок и небольшие фрагменты промытого мицелия.

Также в ходе работы было проведено поглощение урана полученными сорбентами и оценена их эффективность с помощью показателя относительной сорбции (табл. 1).

Таблица 1. Сорбция урана композитными сорбентами из технического раствора (масса сорбента 10 мг, объем раствора 10 мл, исходная концентрация урана 1,2 мг/л)

Композитный сорбент	Конечная концентра- ция урана, мг/л	Показатель относитель- ной сорбции,%
Asp. niger+ Fe ₃ O ₄	0,816	32
Asp. niger+ Al ₂ O ₃	0,808	32,7
Asp. niger+ TiO ₂	0,644	44,7
Asp. niger+ CuO	0,744	38
Asp. niger+ AlOOH	0,984	18

Результаты показали, что сорбент на основе нанотрубок диоксида титана и биомассы плесневых грибов обладает наибольшей сорбционной способностью по сравнению с другими исследованными в работе сорбентами. Невысокая селективность композитных сорбентов к уранил-иону при сорбции из технического раствора указывает на то, что в дальнейшем необходимо провести модификацию сорбента для повышения селективности к уранил-иону в присутствии ионов других металлов в растворе.

Список литературы

- 1. J.L. Zhou // Appl Microbiol Biotechnol. 1999. Вып. 51. С. 686-693.
- M. Tsezos, B. Volesky // Biotechnology and Bioengineering. 1982. Вып. 24. С. 385-401.
- 3. A. Nakajima, T. Sakaguchi // Appl Microbiol Biotechnol. 1986. Вып. 24. С. 59-64.

- 4. Md. Naseem Akhtar, K. Sivarama Sastry, P. Maruthi Mohan // BioMetals. 1996. Вып. 9. С. 21-28.
- Мясоедова Г.В., Никашина В.А. // Российский химический журнал. 2006.
 № 5. С. 55-63.
- 6. Нетрусов А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М., Практикум по микробиологии.- М.: Издательский центр «Академия», 2005. 608 с.

Изучение очистки воды от ионов никеля на сорбенте из отходов деревообработки

А.С. Озерская, О.О. Вторушина

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.А. Сомин ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, htie@mail.ru

Среди загрязнителей водных ресурсов одними из наиболее опасных являются соединения тяжелых металлов. Попадая в окружающую среду даже в незначительных количествах, они могут накапливаться в живых организмах и вызывать мутагенное и токсическое действие. В этой связи очистка воды от ионов металлов представляет собой достаточно сложную и актуальную задачу.

Источниками поступления соединений металлов в водные объекты являются сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, машиностроения (процессы меднения, никелирования, хромирования, кадмирования), химической промышленности.

Решение проблемы очистки стоков должно быть основано на создании практически замкнутых систем оборотного водоснабжения, позволяющих возвращать в технологический цикл очищенную воду и ценные компоненты. Создание таких технологий может быть основано на использовании сорбционных методов, однако они весьма дорогостоящи из-за дороговизны применяемых материалов, поэтому существенный интерес представляет поиск более дешевых сорбентов, изготовленных в том числе из различных отходов. В этом случае решается две проблемы: очистка воды и утилизация отходов. Нами предложено использовать в качестве основы для получения сорбента древесные опилки.

Использовались сосновые, березовые и осиновые опилки, предварительно модифицированные растворами гидроксида натрия различных концентраций. Для определения сорбционной емкости полученных материалов в статических условиях были наведены модельные растворы с содержанием ионов никеля от 10 до 1500 мг/л. В каждый

раствор добавлялось по 1 г сорбента, затем содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение нескольких часов, после чего производилось отстаивание суспензии в течение 10 часов и анализ осветленного раствора на ионы никеля фотоколориметрическим методом.

Первоначально сорбционная емкость по ионам никеля была определена для опилок, обработанных растворами NaOH концентраций 100, 200 и 500 мг/л. Выявлено, что максимальная емкость наблюдается для материала, модифицированного гидроксидом натрия концентрацией 500 мг/л и составляет 55 мг/г (рисунок 1). Поэтому решено было опилки других пород обрабатывать этим же модификатором.

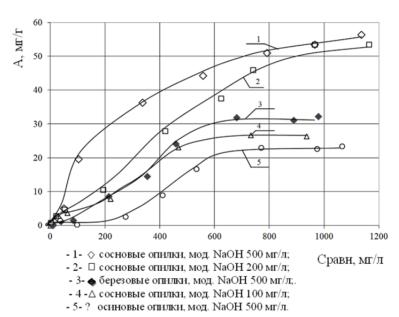


Рисунок 1. Зависимость сорбционной емкости (A) материалов из модифицированных опилок от равновесной концентрации (Сравн) ионов никеля в растворе

Отмечено, что хуже всего процесс сорбции ионов никеля протекает на материале из осиновых опилок (емкость составляет 23 мг/г), сорбент на основе березовых опилок показал несколько лучший результат (32 мг/г).

Полученные результаты позволяют говорить о возможности применения материалов на основе модифицированных сосновых опилок для очистки воды от соединений никеля.

ТБО - проблема урбанизированных территорий В.В. Пигеева, О.А. Ларионова, В.В. Царюк, С.А.Антропова, А.В. Дроздов

Научный руководитель - доцент кафедры РЭТЭМ, к.б.н. С.А. Полякова Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (TУСУР)

г. Томск, пр. Ленина, 40, viktoriya.pigeeva@mail.ru

Проблема твердых бытовых отходов - одна из самых важных в данное время. Если разделить производимый мусор на все население планеты, то получается, что на одного жителя в день приходится 30 кг мусора. Среднестатистический человек выбрасывает за год более 360 кг твёрдых бытовых отходов (ТБО). И это только отходы, индивидуального потребителя.

Согласно данным инвентаризационных ведомостей [1], за 2010 год на территории Томской области предприятиями, организациями и учреждениями образовано около 1080 тыс.т. отходов производств и потребления, в том числе: отходов потребления — 345,6 тыс. т, промышленных — 734,4 тыс. т. В пересчете на одного жителя области в 2010 г. образовано около 1,08 т отходов производства и потребления. В Томске наблюдается тенденция к увеличения объема захоронения отходов, так например, произошло увеличение объема ТБО с 276409 (2006 г) тонн до 398895,23 т (2010 г).

Имеющийся городской полигон ТБО площадью 54 га, расположен к востоку от Томска и введен в эксплуатацию в 1964 году. Срок эксплуатации полигона истек 8 лет назад. За эти 8 лет на его территории размещено более 60 млн. кубометров отходов. Ежедневно сюда завозится примерно половина железнодорожного состава мусора, а максимальная высота складирования отходов составляет уже 28 метров.

Проблема ТБО касается и жилищного сектора г. Томска. В настоящее время используются различные виды контейнеров открытого типа, но не применяется селективный (раздельный по видам отходов) метод. Для повышения эффективности утилизации существуют различные способы, в том числе эстетическое оформление и разделение отходов, установка наиболее оптимальных форм контейнеров (размеры, вид), бункеров, использованию новых видов специализированной техники для вывоза отходов и их прессироваания.

Организация сбора, сортировка и прессования (брикетирования) ТБО позволит:

- 1. использовать вторичные ресурсы (бумага, картон, текстиль, битое стекло, металл черный и цветной и т.д. до 50 %);
- 2. увеличить срок эксплуатации полигона;

- 3. обеспечить относительно безопасное складирование балластных фракций (снизить загрязнение атмосферы, почв, поверхностных и подземных вод);
- 4. снизить расходы потребителей за счет снижения затрат на вывоз ТБО, понижения размера платы за размещение отходов.

Для оптимизации рассматриваемой проблемы необходимы: определение потребности в контейнерах для сбора ТБО и их установка, внедрение селективного сбора отходов, разработка требований к контейнерам, контейнерным площадкам, источник финансирования, внедрение действенной формы договорных отношений, эффективной системы контроля, формирование особого менталитета у населения [2].

Немаловажным является обязательное привлечение к проблеме утилизации отходов жителей города, путем их информирования о селективном методе утилизации ТБО.

Список литературы

- 1. Экологический обзор по состоянию окружающей среды Томской области 2010. (Green.tsu.ru)
- 2. http://tomsk.news-city.info/docs/sistemsw/dok_iegfrz.htm

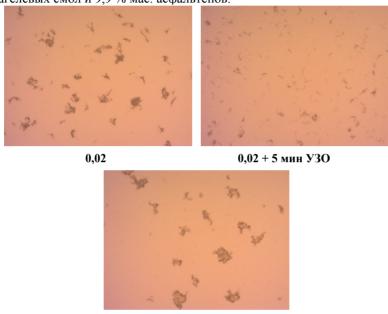
Агрегация асфальтенов в смесях раствора нефтяного парафина и тяжелой нефти

К.В. Рубцов, Г.И. Волкова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова Томский государственный университет 634050, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, kos_rb91@mail.ru Институт химии нефти СО РАН 634021, Россия, Томск, проспект Академический, 4

В связи с исчерпанием запасов легкого углеводородного сырья и вводом в эксплуатацию месторождений с тяжелыми нефтями становится актуальным улучшение их вязкостно-температурных характеристик. С этой целью применяют различные способы: смешение различных сырьевых потоков, обработка химическими реагентами и физические методы воздействия, которые позволяют регулировать степень дисперсности нефтяной системы [1, 2]. Однако внешние воздействия могут привести к нежелательным последствиям, в частности, возможно выпадение осадков в связи с изменением агрегативной и седиментационной устойчивости нефтяной дисперсной системы. Поэтому улучшать структурно-механические свойства нефтей необходимо весьма осторожно.

В данной работе исследовано влияние ультразвуковой обработки на агрегативную устойчивость смесей 6 % мас. нефтяного парафина (НП) в гексане с тяжелой нефтью, содержащей 31,1 % мас. силикагелевых смол и 9,9 % мас. асфальтенов.



0,4 + 5 мин УЗО

Рис. 1. Микрофотографии асфальтенов в растворе НП с добавкой нефти (% мас.)

Ультразвуковую обработку (УЗО) проводили на установке ULTRASONIC TS-4M мощностью 1 кВт на частоте 21,3 кГц и при интенсивности ультразвука 10 Вт/см². Агрегативную устойчивость смесей исследовали методом микроскопии (микроскоп AXIO LAB.A1 Carl Zeiss).

Выявлено, что введение в раствор НП даже малых количеств нефти (0,02 % мас.) приводит к высаживанию асфальтенов. Форма и размер асфальтеновых частиц в дисперсионной среде зависят от количества вводимой нефти и времени УЗО (рис. 1). Кривые распределения частиц по размерам, полученные после обработки микрофотографий, свидетельствуют о том, что при введении в раствор НП более 0,4 % мас. нефти дисперсность частиц уменьшается по сравнению с малыми добавками (рис. 2а). В этих же смесях, обработанных ультразвуком, внесение в раствор НП до 0,4 % мас. нефти приводит к умень-

шению среднего размера частиц асфальтенов, а при больших концентрациях добавки наблюдали агрегацию этих частиц (рис. 26 и 3).

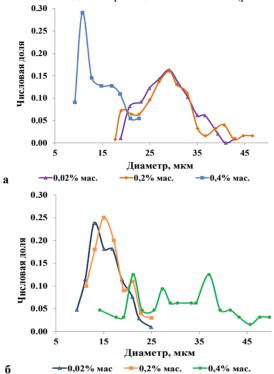


Рис. 2. Кривые распределения частиц асфальтенов по размерам в растворе НП с добавкой нефти: а. без УЗО, б. 5 мин УЗО

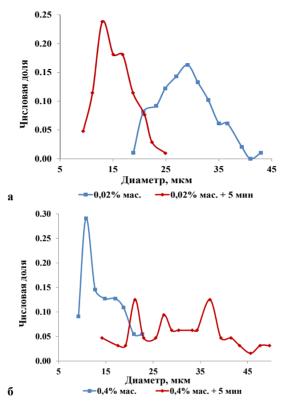


Рис. 3. Кривые распределения частиц асфальтенов по размерам в растворе НП, обработанного ультразвуком в присутствии нефти

Список литературы

- 1. Евдокимов И.Н. Проблемы несовместимости нефтей при их смешении. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. 93 с.
- 2. Якубов М.Р. // Интервал. 2007. № 10. С. 42-45.

Сравнительный анализ бактерицидных свойств поверхностномодифицированныхнаночастицами серебра и диоксида титана полипропиленовых волокон

А.С. Рухов

Научный руководитель - д.х.н., проф. Т.Д. Малиновская Томский государственный архитектурно-строительный университет Россия, Томск, 634003, пл. Соляная, 2,whit32007@rambler.ru

Известно, что наночастицы серебра и диоксида титана могут быть использованыдля эффективного обеззараживания воды.

Эффективность бактерицидного действия серебра объясняется способностью подавлять работу фермента, с помощью которого обеспечивается кислородный обмен у простейших организмов. Чужеродные простейшие микроорганизмы гибнут в присутствии ионов серебра изза нарушения снабжения кислородом, необходимого для их жизнедеятельности. Основным недостатком метода очистки воды с использованием серебра является его неспособность убивать спорообразующие, туберкулезные, сапрофитные водные бактерии и еще некоторые грамположительные бактерии. Этих недостатков лишен метод фотокаталитического обеззараживания воды на наночастицах диоксида титана. В явлении фотокатализа на наночастицах диоксида титана в качестве дезинфицирующего начала выступают активные формы кислорода: супероксид анион-радикал (O_2^{\bullet}) , пероксид водорода (H_2O_2) , гидроксил-радикал (OH), синглетный кислород $(^1O_2)$, выделяемые с поверхности частиц TiO_2 при воздействии $V\Phi$ излучения.

Целью данной работы было проведение сравнительного анализа бактериологических свойств наночастиц серебра и диоксида титана, закрепленных на поверхности полипропиленовых волокон (ПВ), которые широко используются для фильтрации механических примесей, в качестве сорбентов для ионов тяжелых металлов, нефти и нефтепродуктов. Они обладают развитой удельной поверхностью, стойкостью к агрессивным средам, небольшим гидравлическим сопротивлением. В случае успешной реализации бактериологических свойств наночастиц диоксида титана и серебра на поверхности ПВмы будем иметь практически универсальный фильтровальный материал.

Формирование наночастиц TiO_2 осуществляли золь-гель методом в водныхрастворах $TiCl_3$ с различным рН.НаночастицыAg формировали фотовосстановлением свежеприготовленного водного раствора азотнокислого серебра в присутствии ПВ. Для получения и закрепления наночастиц на ПВ применяли поле СВЧизлучения фиксированной мощности.

В таблице представлены результаты санитарно-микробиологического анализа грязевого раствора торфяной воды после её УФ облучения в присутствии (образцы № 1-4 с концентрацией TiO₂ 34 мг/г, полученных при различных рН растворов и без наночастиц диоксида титана (образец № 5), а так же в присутствии наночастиц серебра, с концентрацией 34 мг/г, закрепленных на поверхности ПВ. На 100 мл воды был взят 1 г модифицированного ПВ. Как следует из таблицы, модифицированное наночастицами диоксида титана и серебраПВ позволяет эффективно производить антибактериальную очистку воды от бактерий группы кишечной палочки (БГКП) и снижает количество мезофильных, мезотрофных аэробов, факультативных анаэробов (КМА-ФАнМ) в стационарных условиях при времени выдержки 15 минут. При этом ПВ с наночастицами диоксида титана, полученными при рН = 9, позволяет уменьшать число КМАФАнМ более эффективно. Как следует из результатов рентгенофазового анализа, эти частицы имеют структуру анатаза и их предшественниками являются гидратированные формы диоксида титана, которым приписывают $TiO_2 \cdot n(H_2O)$. Для наночастицы формулу ТіО(ОН)2 или полученных при низких значениях рН (2-6), характерно присутствие двух фаз: анатаза и рутила, при этом их предшественниками являются основные соли переменного состава.

Таблица 1. Результаты санитарно-микробиологического анализа грязе-

вого раствора торфяной воды

№ об-		Показатели		
разца	рН раствора	КМАФАнМ КОЕ/см ³ нор- матив: не более 500/см ³	БГКП (колиформы)	
1	3	300	присутствуют	
2	6	120	отсутствуют	
3	7	95	отсутствуют	
4	9	70	отсутствуют	
5	-	Сплошной рост	присутствуют	
6	-	110	отсутствуют	

Сорбционное извлечение радионуклидов из водных растворов нанотрубками

А.С. Сатыбекова

К. м. н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет 634050, г. Томск, пр. Ленина,30, anara77790@tpu.ru

Производство обогащенного урана сопровождается рядом химических процессов, в результате которых образуются и накапливаются жидкие и низкоактивные радиоактивные отходы [1].

Особенность радиоактивного загрязнения заключается в том, что его невозможно ликвидировать химическим путём. В этой связи техногенные радионуклиды, поступившие или поступающие в поверхностные водоёмы, должны быть переведены в твердую фазу и в виде радиоактивных отходов изолированы.

Среди методов, успешно применяемых для извлечения радионуклидов из водных сред, можно назвать сорбцию органическими и неорганическими материалами.

Объединенная группа исследователей [2] провела поиск потенциальных кандидатов для «умных» наноадсорбентов из числа ионообменных материалов слоистой структуры (например, нановолокно). Ученые в своем исследовании использовали наноадсорбент волокнистой структуры титанат натрия ($Na_2Ti_3O_7$).

Новизна проекта и его результатов заключалась в том, что поглощение двухвалентных токсичных радиоактивных катионов нановолокнами в конечном счете приводит к разрушению структуры и деформации нановолокна, которая фиксирует радиоактивные катионы в решетке.

Более того, нановолокна твердотельных титанатов способны к избирательному поглощению радиоактивных катионов в присутствии множества других конкурирующих ионов. Из этого следует, что нановолокна титаната являются эффективными адсорбентами радиоактивных ионов из загрязненной водной среды.

Хотя титанатные нанотрубки и нановолокна в основном были интенсивно изучены в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов (Sr, Ba, Cd, Cu) [2], существует несколько работ, сфокусированных на их адсорбционных свойствах по отношению к радиоактивным ионам. Так, в работе [3] было проведено значительное фундаментальное исследование по удалению радиоактивных ионов из сточных вод с использованием титанатных нанотрубок. В качестве источника урана был использован гексагидрат нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2.6H_2O$). В

результате деформации нанотрубок титаната ионы урана оказываются, перманентно, заключены в слоистой структуре. Таким образом, нанотрубки могут быть применены в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов.

Было выявлено, что процесс адсорбции радиоактивных ионов идёт быстро. Также экспериментально доказано, что количество адсорбированных ионов урана в первые 24 часа составляет около 99 % от конечной равновесной емкости. Таким образом, можно сделать вывод о том, что титанатные нанотрубки являются одними из наиболее эффективных сорбентов для поглощения ионов урана из загрязненных природных вод.

Исследования в области разработки сорбционных методов извлечения радионуклидов из водных сред направлены на создание сорбционных материалов с улучшенными селективными и кинетическими характеристиками. Между тем возможности потенциального применения гибридных сорбентов на основе микробиологических объектов и наноматериалов в ликвидации радиоактивных загрязнений природных вод расширяются.

Полученные результаты по синтезу и исследованию новых сорбционных материалов показывают перспективность их использования для решения актуальных экологических задач [4].

Список литературы

- 1. Филиппов Р.А. Способ очистки сбросных растворов, образующихся при извлечении остаточного урана на разделительных производствах// Экология и промышленность России. -2012.-№ 4. С. 8-9.
- D.J. Yang, Z.F. Zheng, H.Y. Zhu, H.W. Liu, X.P. Gao // Advanced Material, 2008, v. 20, p. 2777-2781.
- 3. D.J. Yang, S. Sarina, H.Y. Zhu, H.W. Liu, Z.F. Zheng, M.X. Xie, S.V. Smith, and S. Komarneni, Angew. Chem. Int. Ed., (2011), vol. 50, p. 10594.
- 4. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. Хим. Ж. 2006.- т. L. № 5.- С. 55-63

Разработка устройства для снижения выделения коксовой пыли при погрузке в вагоны

<u>С.С. Солодянкин</u>, С.Н. Дьяков, В.К. Фрицлер

Научный руководитель – к.т.н. С.Н. Дьяков Открытое акционерное общество «КОКС»

650021, г. Кемерово, ул. 1-я Стахановская, 6,SSS@koks.metholding.ru

В последнее время все большее внимание уделяют проблеме охраны окружающей среды от вредных выбросов. Коксохимическое

производство (КХП), как и металлургия в целом, характеризуется высоким антропогенным воздействием на воздушный бассейн, причем свыше десяти процентов от валового выброса загрязняющих веществ приходится на выбросы угольной и коксовой пыли.

Пылевые выбросы могут быть разделены на организованные и неорганизованные: неорганизованные происходят при загрузке угольной шихты в печные камеры, выдачи и тушения кокса, а организованные из выхлопных труб систем аспирации объектов, при операциях транспортировки, измельчения, сепарации, сушки, при перегрузках и рассеве кокса, особенно кокса сухого тушения. Одним из источников загрязнения на коксохимических предприятиях является выделение коксовой пыли при погрузке коксовой продукции в железнодорожные полувагоны, в результате чего запыленность воздуха на рабочих местах коксового цеха и прилегающей территории, в зависимости от свойств отгружаемого продукта, может в несколько раз превышать допустимый норматив.

В данной работе были исследован источник выбросов коксовой пыли при погрузке коксовой мелочи и коксового орешка на коксосортировки коксового цеха. В настоящее время погрузка на косохимических производствах стран СНГ осуществляется навалом в железнодорожные полувагоны через погрузочную течку, установленную стационарно. При погрузках пылящие продукты КХП (коксовый орешек, коксовая мелочь после установки сухого тушения кокса) падает с высоты 4 метров в вагон, что неизбежно влечет значительное запыление рабочей зоны бункеровщика.

Основной проблемой в данном случае является локализация зоны пылеобразования при погрузке. Для этого была разработана установка по беспылевой погрузке коксовой мелочи (орешка). Устройство представляет собой телескопический многосекционный погрузочный желоб, имеющий внешний защитный кожух, систему подвешивания секций, зону локализации выделения пыли (см. рис. 1).

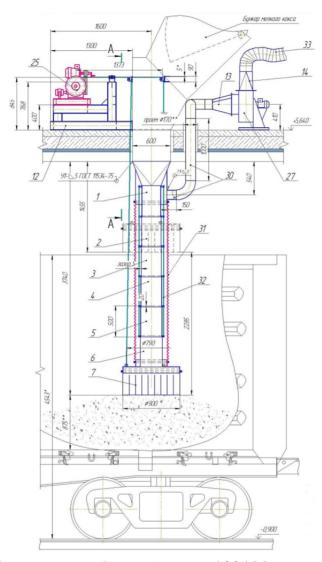


Рис. 1. Схема установки по беспылевой погрузке. 1,2,3,4,5,6 - секции телескопического желоба; 7 - погрузочный фартук; 12 - рама крепления лебедки; 13,14 - переходы воздуховодов; 25 - лебедка; 27 - осевой вентилятор; 30 - воздуховод; 31 - внешний кожух; 32 - калибровочный трос

Перед началом погрузки рукав опускается на днище железнодорожного полувагона до момента касания фартука. Коксовая мелочь

подается по внутреннему каналу в закрытый объем созданный фартуком (зона локализации пыли). По внешнему контуру идет постоянный отсос пылевоздушной смеси по средствам осевого вентилятора. По мере погрузки материала телескопический погрузочный желоб сжимается оставляя постоянным пространство под погрузочным фартуком. При полном сжатии телескопа производится формирование верха коксовой мелочи в полувагоне, вагон перемещается на один метр от места погрузки и погрузка продолжается. После опытно-промышленных испытаний концентрация пыли, выделяемой в атмосферный воздух в рабочей зоне бункеровщика снизилась в пять раз.

Выбор оптимальных условий определения градуировочной функции при рентгенофлуоресцентном анализе сварочных аэрозолей

Т.В. Степанова

Научный руководитель – д.т.н., проф. А.Н. Смагунова Иркутский государственный университет г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, rfa@chem.isu.ru

Оценка уровня содержания тяжелых металлов в сварочных аэрозолях является важной проблемой контроля загрязнения воздуха рабочей зоны. Перспективным методом определения тяжелых металлов в твердой составляющей сварочных аэрозолей (ТССА), собранной на фильтр, является недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [1]. Специфика РФА фильтров, нагруженных сварочными аэрозолями, заключается в том, что такие излучатели являются ненасыщенными для рентгеновского излучения, имеют переменную поверхностную плотность (P_s). Масса собранных частиц ТССА и содержание элементов в них варьируют в широких пределах в зависимости от состава свариваемых материалов, используемых электродов и режимов сварки.

Переменность химического состава и массы нагруженных фильтров диктуют необходимость изыскания способов их учета. Целью настоящей работы является выбор оптимального вида градуировочной функции при рентгенофлуоресцентном определении металлов в сварочных аэрозолях.

Исследования выполнены с помощью синтетических многокомпонентных образцов, моделирующих реальные пробы сварочных аэрозолей, собранных на фильтр. Они представляют собой тонкие органические пленки, содержащие контролируемые в ТССА компоненты в виде порошка с размером частиц менее 5 мкм («носитель» аналитов). «Носителем» аналитов являлась смесь оксидов Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , NiO; наполнителем - соединения CaF_2 и SiO_2 , которые всегда присутствуют в TCCA. Поверхностная плотность излучателей варьировала в диапазоне от 4 до $16~\rm Mr/cm^2$, содержание (A_i) элементов i в образцах изменялось от 1~% до 50~%. Эксперимент проводили на рентгеновском флуоресцентном спектрометре VRA-30~(«Carl Zeiss», Γ ермания). Вторичный спектр возбуждали излучением рентгеновской трубки с Rh-анодом (напряжение $V=40~\rm kB$, ток $I=40~\rm MA$); кристалл-анализатор LiF~(220).

Оценено влияние химического состава и переменности массы аэрозолей на результаты РФА. Показано, что, несмотря на ненасыщенность излучателей, коэффициент вариации (V_0), характеризующий систематические погрешности результатов анализа, изменяется от 2 до 15 % в зависимости от определяемого элемента и вариации массы образца. В отдельных случаях значение V_0 превышает требуемую точность к методам анализа сварочных аэрозолей, характеризуемую $V_{\text{доп}} = 12,5$ % [2].

Проведены исследования по выбору оптимальной градуировочной функции. Показано, что, когда изучаемые эффекты малы, для анализа ТССА можно использовать способ прямого внешнего стандарта. При существенных эффектах взаимного влияния элементов и вариации массы образцов для расчета содержания аналитов предложено использовать эмпирическое уравнение вида:

$$A_{i} = a_{0} + I_{i} \left(a_{i} + \sum_{i=j}^{N-1} a_{ij} \cdot I_{j} + a_{im} \cdot m \right), \tag{1}$$

где I_j — интенсивность аналитической линии влияющего элемента j; m — масса излучателя; a_0 , a_i , a_{ij} , a_{im} — корректирующие коэффициенты, которые определяли, используя взвешенный метод наименьших квадратов при статистическом весе $\nu=1$ / A_i .

Установлено, что применение уравнения (1) снижает величину V_0 примерно в 2 раза.

Изучена возможность учета наблюдаемых эффектов с помощью рассеянного излучения (I_p) — способ стандарта-фона (ССФ). В качестве стандартизирующих параметров использована интенсивность фона (I_{φ}), измеренная рядом с аналитической линией определяемого элемента, интенсивность когерентно ($I_{\kappa \Gamma}$) и некогерентно ($I_{\kappa \kappa}$) рассеянного первичного излучения. Показано, что при использовании классического способа стандарта-фона погрешности результатов РФА достигают 30 % (отн.). Применение комбинированного варианта ССФ снижает величину V_0 до 2-8 % в зависимости от определяемого элемента и вариации массы образца. Установлено, что более эффективным явля-

ется уравнение связи с введением поправки на массу образца; дополнительный учет содержания элементов ј не снижает погрешность результатов анализа.

Полученные рекомендации использованы при разработке методики РФА сварочных аэрозолей, собранных на фильтр.

Список литературы

- 1. Войткевич В.Г. // Автоматическая сварка. 1982. № 3. С. 51-54.
- 2. МУ 4945-88 Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). М.: Рарог, 1988. 169 с.

Мониторинг окружающей среды

О.В. Тхорик

Научные руководители — Т.Н. Барнашова¹, к.х.н. Т.Н. Волгина²

¹МАОУ СОШ № 43, г. Томск, ул. Новосибирская, 38

²Томский политехнический университет

г. Томск, пр. Ленина, 30,oksanathorik@mail.ru

В современном мире, в связи с развитием промышленной деятельности человека, остро встал вопрос об изучении уровня загрязнения окружающей среды, необходимости проведения мониторинга окружающей среды. Наибольшую актуальность в последнее время приобретает экологический мониторинг антропогенных изменений. Наиболее опасные изменения в экологическую систему, природные комплексы, в ландшафт привносят именно хозяйственная деятельность и техногенное воздействие человечества на окружающую его природную среду. Оценка показателей состояния и функциональной целостности окружающей природной среды, выявление причин отклонения показателей состояния окружающей природной среды и оценка последствий таких изменения показателей - главные задачи экологического мониторинга. Эффективность экологического мониторинга природной среды зависит во многом от научного обоснования его методологических и теоретических основ, показателей антропогенных нарушений и изменений в биосфере, критериев оценки разных факторов. Решение этих вопросов может существенно повысить уровень значимости результатов, полученных в ходе реализации программы экологического мониторинга окружающей среды.

В данной работе проводятся исследования по экологическому мониторингу. Проблема данного исследования носит актуальный характер в современных условиях. Об этом свидетельствует частое изучение поднятых вопросов. Тема "Контроль за состоянием окружающей

среды" изучается на стыке сразу нескольких взаимосвязанных дисциплин (экологии, биологии, химии). Для современного состояния науки характерен переход к глобальному рассмотрению проблем тематики. Вопросам исследования посвящено множество работ. В основном материал, изложенный в учебной литературе, носит общий характер. Актуальность настоящей работы обусловлена, с одной стороны, большим интересом к данной теме в современной науке, с другой стороны, ее недостаточной разработанностью.

Целью работы было научиться пользоваться простейшими методиками оценки экологического состояния среды в районе своего проживания.

Объект исследования являлся участок дороги длиной 100 метров возле МАОУ СОШ № 43. Три раза (утром, днем и вечером) проводили учет проезжающих машин и отбор проб снега на проезжей части длиной 100 м. Полученные данные усредняли и подсчитывали среднее количество автомащин за 12 часов.

При исследовании состояния окружающей среды использовали: метод экспресс-оценки экологического состояния воздушной среды, метод изучения запыленности воздуха зимой, метод обнаружения сульфат-ионов и хлорид-ионов в пробах снега.

Расчет вредных веществ был производен в соответствии с количеством автомобилей проезжающих на участке дороги длиной 100 метров в течение 12 часов, которое составило 14400 – легковой транспорт, 120 – грузовой, 1152 – автобусы. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выбросы загрязняющих веществ (г/100 м)

Тип автомо- биля	Угарный газ	Оксид азота (II)	Углеводороды	Сажа
Легковой	2880,0	432,0	288,0	7,2
Грузовой	840,0	84,0	96,0	1,8
Автобус	1152,0	691,2	345,6	115,2

Исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод, что экологическое состояние воздушного бассейна в районе школы отличается большой загазованностью и наличием достаточно высокого количества выбросов загрязняющих веществ.

На данном участке дороги определили наличие сульфат- и хлоридионов в пробах снега, которые отбирали в стеклянные бутылки, ёмкостью 1 литр, в трех местах: у дороги, во дворе школы, возле дома. Сульфат-ионы были обнаружены лишь в пробах снега, отобранных у дороги. Это связано, вероятно, с выхлопными газами автомашин. Хлорид-ионы были обнаружены во всех пробах снега, но в пробах, взятых у автомагистрали в больших концентрациях, что, вероятно, можно объяснить применением хлорида натрия в зимнее время года. Количество твердых загрязняющих частиц больше так же в пробах, взятых у проезжей части. Очевидно, что снег может служить индикатором для определения уровня загрязнения атмосферы.

Таким образом в ходе работы было проведено исследование состояния окружающей среды в зимнее время года и изучена загазованность в районе школы.

Перспективы применения криогелей, на основе водного раствора поливинилового спирта в разработке нового метода защиты почв от эрозии

М.С. Фуфаева, Д.А. Филатов

Институт химии нефти СО РАН

634021, г. Томск, пр-кт Академический, 4, Filatov@ipc.tsc.ru

Наиболее перспективным направлением защиты почв от эрозии представляется комбинация химического и биологического способов. С этой целью может быть использована технология её криоструктурирования с применением водных растворов поливинилового спирта (ПВС). Растворы ПВС после цикла замораживания — оттаивания переходят из вязкотекучего состояния в упругие полимерные тела (криогели), способные к большим обратимым деформациям [1].

Криогели образуются в условиях кристаллизации растворителя (для воды при температуре ниже 0 °C). Температура их плавления превышает +70 °C. Механические и теплофизические свойства криогелей ПВС зависят от состава и концентрации компонентов исходного раствора. Увеличение числа циклов замораживания — оттаивания приводит к упрочнению криогеля. Кроме того, криогели обладают микро- и макропористостью, что обеспечивает свободный массоперенос веществ в объеме криогеля. Благодаря высокой прочности, выраженной пористости, биосовместимости, стабильности в биологических средах и экологической безвредности криогели нашли широкое применение в пищевой промышленности, медицине и биотехнологиях. Они устойчивы во многих средах и мало подвержены биологическому разложению [2].

Экспериментальная часть

Для получения криоструктурированной почвы, в неё вносили водный раствор ПВС (5 % мас.) в соотношении 3 литра на 1 м^2 методом дождевания. Сверху высевали семена многолетних трав. После цикла

замораживания – оттаивания получали криоструктурированную почву с внесенными семенами.

Результаты и их обсуждение

Полученные данные показали, что модуль упругости (G) трехкомпонентного криогеля в 8,5 раз больше по сравнению с двухкомпонентным, т.е. частички почвы прочно склеиваются, что важно при разработке способа защиты эродированных почв.

Коэффициенты теплопроводности (λ Вт/(К·м) воды, влажной и криоструктурированной почв составляют 0,63, 0,45 и 0,34 соответственно. Следовательно, прослойки полимерной матрицы между мелкодисперсными частицами наполнителя (почвы) выполняют демпфирующую функцию и снижают теплопроводность криогеля, наполненного почвой, почти на 50 % по сравнению с водой и на 25 % по сравнению с влажной почвой.

Интенсивность испарения влаги уменьшается при формировании криоструктурированной почвы. Вероятно, полимерная матрица криогеля дольше удерживает влагу и препятствует её испарению с поверхности почвы, поэтому в период высоких среднесуточных температур почва будет меньше высыхать, тем самым повышая выживаемость посаженых в ней растений.

Результаты опытов показали, что криогель, применяемый в качестве криоструктуранта, не угнетает процессы роста и развития почвенной микрофлоры. В опытных вариантах в течение эксперимента численность микроорганизмов превышала контрольные данные в 1,5-2 раза, активность каталазы на протяжении всего эксперимента превышала контрольные данные на 3-7 %.

В криоструктурированной почве всхожесть семян на 7-18 % превышает контрольные данные. Сухая масса надземной части растений и корневой системы в конце эксперимента в опытных вариантах на 3-6 % выше в сравнении с контролем.

Интенсивность фотосинтеза и эффективность использования воды растениями, выращенными на криоструктурированной почве, возрастала на 280 % и на 260 % соответственно. Следовательно, растения, выращенные на почве с криогелем, обладали более высокой адаптивностью по сравнению с контролем.

Заключение

Предложен новый химико-биологический метод предотвращения ветровой эрозии почвы с применением криогеля на основе поливинилового спирта в комплексе с многолетними травами.

Семена, посеянные в криоструктурированную почву, хорошо прорастают и формируют устойчивый растительный покров. Доказано, что растения, выращенные в почве с криогелем, обладают более высокой адаптивностью по сравнению с контролем.

Список цитируемой литературы

- 1. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 10. С. 1689–1692.
- Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г. // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 2. С. 212–222.

Особенности химического состава вод малых рек в таежной зоне Западной Сибири

Ю.А. Харанжевская

ГНУ Сибирский НИИ сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии

г. Томск, ул. Гагарина, 3, kharan@yandex.ru

На современном этапе в условиях увеличения уровня хозяйственной деятельности в Западной Сибири необходим мониторинг водного режима территории, оценка существующего состояния водных ресурсов, а также прогноз их изменений в перспективе. В этом плане наиболее показательными являются бассейны малых рек с высокой заболоченностью водосборов, сток которых формируется преимущественно под влиянием местных физико-географических факторов. Малые реки составляют основу гидрографической сети, являются специфическими природными системами, играют важную ландшафтообразующую и экологическую роль, определяют водность и качественное состояние больших рек. Именно поэтому наибольшее внимание в данной работе уделяется изучению химического состава вод малых рек Западной Сибири. Исследования проводились на 5 малых реках - притоках рек Бакчар, Икса, Парбиг в южно-таежной подзоне Западной Сибири.

В целом речные воды характеризуются как пресные с низкой минерализацией (до 121 мг/л) и нейтральной реакцией среды (рН = 6,42), гидрокарбонатно-кальциевые. Диапазон изменения концентрации ионов между тем весьма интересен. Содержание ионов кальция изменяется от 9,82 до 76,2 мг/л. Как показали исследования условия формирования стока и гидрохимического состава речных вод малых болотных рек весьма разные. Так приток р. Иксы характеризуется низкой жесткостью вод, низким содержанием хлоридов, гидрокарбонатов и соответственно невысокой минерализацией вод. Величина ХПК в данных водах говорит о низком содержании органических веществ. Такой

состав в целом не является типичным для болотных рек региона (с высокой заболоченностью водосбора). В этом плане более типичным является состав рек Ключ, Гавриловка. Для химического состав этих рек характерно содержание кальция в концентрациях от 19,6 до 22,1 мг/л, несколько повышенное содержание в водах ионов аммония (от 2,46 до 5,06 мг/л), которое определяется активными процессами трансформации растительных остатков и широким распространением сосновокустарничково-сфагновых болотных ландшафтов. Для данных речных вод также характерно повышенное содержание железа (1,51-2,97 мг/л). Содержание гидрокарбонат ионов отмечается в пределах от 36 до 308,4 мг/л, более высокие концентрации иона получены в водах притока р. Парбиг и ручья Самарского. По содержанию органических веществ отмечается неоднозначная закономерность. В среднем величина ХПК речных вод составляет 105 мгО/л и в основном изменяется в пределах 120-130 мгО/л, снижение величины ХПК до 36-86 мгО/л отмечается в водах реки Ключ и малого притока р. Икса, а максимальные величины ХПК наблюдается в водах притока р. Парбиг. При этом наблюдается также резкое увеличение количества СО2 что говорит об интенсивном разложении органических веществ в условиях хорошего водообмена, что характерно для сосново-сфагново-кустарничковых биогеоценозов. Соотношение количества минеральных и органических составляющих вод изменяется от 0,94 до 4,33. Таким образом, в реках Бакчар-Иксинского междуречья значительную роль в формировании состава вод играют болотные воды, поступающие с водосборной территории, тогда как для ручья Самарский и притока р. Парбиг наблюдается увеличение роли подземных вод.

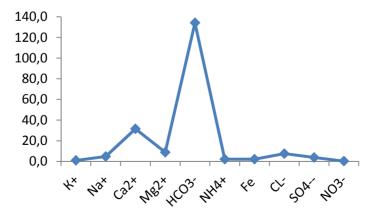


Рисунок. Осредненный химический состав речных вод, мг/л

В составе вод последних наблюдается увеличение общей минерализации вод и увеличение концентрации ионов кальция, натрия. В водах притока р. Парбиг отмечается увеличение концентрации железа в 2 раза по сравнению с ручьем Самарским и снижение ионов аммония в 2,2 раза. Сравнение с предельно-допустимыми концентрациями, установленными для хозяйственнно-питьевого водопользования, показали, что во всех точках отбора проб наблюдается превышение по железу и величине ХПК в среднем в 7 раз, в 4 из 6 изученных объектов обнаружено превышение норм по содержанию ионов аммония в среднем 1,44 раза.

Очистка питьевой воды от растворимых примесей марганца, железа и никеля при их совместном присутствии

А.И. Черепанова

Научный руководитель: ассистент В.В. Смирнова Томский политехнический университет 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, ai cherepanova@mail.ru

Питьевая вода является веществом, которое каждый человек ежедневно использует (3-4 литра) на протяжении всей жизни и ее качество во многом определяет качество жизни человека, в том числе и продолжительность его жизни. Поэтому тот факт, что в России более 95 процентов потребляемой волы не соответствует по чистоте международным стандартам не может не вызывать опасение [1]. К наиболее распространенным загрязнителям воды можно отнести железо, марганец, никель (тяжелые металлы) сульфиды, фториды, соли кальция и магния, различные органические соединения. На территории Российской Федерации для очистки питьевой воды преимущественно используется кварцевый песок, «горелая порода» и ряд минералов (в частности, альбитофир). Но эти сорбенты чаще всего являются механическими фильтрами, которые не способны улавливать не только растворимые в воде примеси, но и коллоидные частицы (например коллоидное железо). В связи с этим, использование сорбента, свободного от этих недостатков, является актуальным. Работы, проведенные ранее, показали, что диоксид титана проявляет высокую сорбционную активность по отношению к примесям ионов железа и марганца [2, 3].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное обоснование возможности применения диоксида титана для извлечения из воды растворимых примесей железа, марганца и никеля при их совместном присутствии.

Диоксид титана получали химическим способом, используя реакцию гидролиза реактива TiCl₄. Полученный осадок промывали дистиллированной водой (метод декантации) и прокаливали при 900 °C для формирования кристаллической структуры рутил.

Сорбцию проводили помещая 0,2 г полученного сорбента в 100 мл модельного раствора, содержащего 3,00 мг/л ионов железа (II) и по 1,00 мг/л ионов марганца (II) и никеля (II). Модельный раствор готовили растворением точных навесок солей железа, марганца и никеля. Концентрацию примесей в исходных растворах и после сорбции контролировали с помощью стандартных методик фотоколориметрии: ионы железа в щелочной среде образуют окрашенное в желтый цвет комплексное соединение с сульфосалициловой кислотой, ионы марганца в кислой среде окисляются персульфатом аммония или калия в присутствии ионов серебра в качестве катализатора до окрашенного в розовый цвет MnO_4 , ионы никеля находили при помощи диметилглиоксима, который окрашивает ион Ni^{2+} в розовый цвет. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбционная емкость диоксида титана по отношению к растворимым примесям железа, марганца и никеля

 Определяемый ион
 Введено, мг/л
 Найдено, мг/л

 Железо (II)
 3,00
 1,04

 Марганец (II)
 1,00
 0,49

 Никель (II)
 1,00
 0,46

Согласно полученным данным, диоксид титана, синтезированный гидролизом реактива четыреххлористого титана, эффективно сорбирует растворенные в воде примеси, снижая концентрацию ионов железа в 2,9 раза, а ионов марганца и никеля в 2,0 и 2,2 раза, соответственно.

Таким образом, в работе проведено исследование, которое показывает возможность использования диоксида титана в качестве сорбента для извлечения растворимых примесей ионов железа, марганца и никеля при их совместном присутствии в растворе.

Список литературы

- 1. Руководство по контролю качества питьевой воды. Рекомендации. Женева ВОЗ. 1986. Т. 1. 126 с.
- 2. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. Применение оксидов и гидроксидов титана для очистки питьевой воды // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VIII международной конференции студентов и молодых ученых. Томск: ТПУ, 2011. С. 383-385.
- 3. Смирнова В.В. Нанопористый диоксид титана эффективный сорбент растворимых примесей тяжелых металлов // Функциональные наноматериалы

и высокочистые вещества: Сборник материалов III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы, Москва, 28 Мая – 01 Июня 2012.— Москва ИМЕТ РАН, 2012 – С. 534–535.

Повышение уровня утилизации попутного нефтяного газа и снижение выбросов вредных веществ с факельной установки на месторождении нефти

Т.В. Щукина

Научные руководители — ст.преп. О.А.Реутова; к.х.н. К.С. Гуляев Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского 644077, г. Омск, проспект Мира, д. 55A, vladimirovna991@mail.ru

Попутный нефтяной газ (ПНГ) на удалённых и небольших нефтяных месторождениях сжигается из-за невозможности утилизации на месте. Это обусловлено его низким метановым числом (метановым индексом) и высоким содержанием в нем тяжелых углеводородов, что делает невозможной его транспортировку или использование в качестве топлива для газопоршневых электростанций (ГПЭС) без предварительной подготовки [1].

При сжигании ПНГ на факеле, особенно при нарушении оптимальных режимов горения, происходит выброс в атмосферный воздух разнообразных загрязняющих веществ и ухудшение экологической обстановки в нефтепромысловых районах [2].

Добиться стабильного режима работы электростанции и снижения выбросов вредных веществ в факельных установках можно, модернизируя систему конденсатосборов.

Перед подачей на ГПЭС газ поступает на установку подготовки, которая включает в себя теплообменник, систему охлаждения, центробежный сепаратор, предназначенный для очистки газа от капельной жидкости, а так же дренажной емкости для отвода конденсата.

В программной среде HYSYS построена модель блока подготовки газа со сбросом на факел. Показано, что при установке сепаратора (в результате конденсации) в газе уменьшается доля тяжелых углеводородов, при этом повышается метановое число, снижается вероятность детонации топлива, увеличивается выработка электроэнергии на ГПЭС. Кроме того, горение излишков газа, сбрасываемых на факел, осуществляется в благоприятном (безсажевом) режиме со снижением продуктов неполного сгорания – СО и N_хO_v в 1,5 раза.

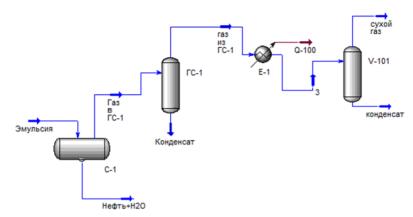


Рис. 1. Компьютерная модель блока подготовки газа: C-1 - нефтегазовый сепаратор; ГС-1 газовый сепаратор; Е-1 теплообменник; V-101 — центробежный сепаратор

По стандартным методикам для бензинов проведен лабораторный анализ собранного в сепараторе конденсата: определены плотность, показатель преломления, октановое число, давление насыщенных паров, выполнена фракционная разгонка. Показано сходство конденсат из сепарационной емкости с бензином марки А-76, что определяет возможность его применения на маломощной технике непосредственно на месторождении.

Еще одним неоспоримым преимуществом дополнения установки подготовки газа сепаратором является снижение выбросов вредных веществ в атмосферу, что так же является существенным слагаемым в решении актуальной и сложной в технологическом, экономическом и экологическом смысле проблемы нефтедобывающей отрасли – утилизации ПНГ.

Список литературы

- 1. Соловьянова А.А., Андреева Н.Н., Крюкова В.А., Лятс К.Г. Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации. М.: 3AO «Редакция газеты «Кворум»», 2008. 320 с.
- 2. Стрижевский И.И., Эльнатанов А.И. Факельные установки М.: Химия, 1979 179 с.

Section 7.

Chemistry and Chemical Engineering, in English Cerung VII.

Химия и химическая технология на иностранном языке

Investigation of coal deposits in Sharyngol (Northern Mongolia) F.S. Abakarova

Scientific supervisor — Ph.D., S.G. Maslov Linguistic advisor — Senior lecturer, A.A. Syskina Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, fara-abakarova@mail.ru

This paper deals with study of coal deposits Sharyngol (Northern Mongolia). This coal deposit is one of the largest in Mongolia. Coal is the largest source of energy for the generation of electricity worldwide. Each type of coal has a certain set of physical parameters which are mostly controlled by moisture, volatile content and carbon content. That's why coal plays an essential role in our life. The purpose of the work is to determine coal quality: content of external moisture, ash, volatile matter, description of fixed residue, content of costly components.

Coal can be used to power means of transport, to extract commercial carbon for metal industry, to be source material for graphite products, liquid synthetic fuels. The objective of analysis is to make recommendations on effective use of coals. 50 samples of coal are analyzed, 35 of them are from a deposit Sharyngol. The evaluation was conducted according to technical analysis (moisture state standard 27314-91, state standard 11022-95, ash, volatile standard 6382-2001), in addition, neutron activation analysis (NAA) method was applied to coal and bottom ash content of 28 elements. It is clear from these results that the ash content varies widely from 5.1 to 84.3 %, moisture content from 0.9 to 9.0 %. The last characteristic speaks for the fact that these coals can be attributed to long-flame .Volatile content varies from 12.0 to 32.0 %. Nonvolatile residues obtained after the determination of the yield of volatile substances have predominantly agglutinate or powdered form. According to the Russian classification, these coals can be attributed to the brand lean coal. Thus, to determine the real grade of coals more research is needed, and namely determination of plastometric indicators. After study of these indicators coals can be attributed to long-flaming coals.

Content of As is 2826.7 grams per ton, which is 9 times higher than the threshold of "toxicity" of the content of minor elements in coal. Ce content in coal exceeds 79 times the concentration of commercial coals (1 gram per ton), and in the oxidized coal ash content of Ce is 575.3 grams per ton, which exceeds 115 times the commercially important concentration (5 gram per ton). Content of Cr is 264 grams per ton, that is 2 times more, and content of Co is 1.3 times more – it is 133.4 grams per ton. In the oxidized carbon Sr is 2928 grams per ton (min 2000 gram per ton), Ta - 1.3 grams per ton (0.3 gram per ton), Sb - 13.0 (6 gram per ton), Zn - 284.8 gram per ton (200 gram per ton). In addition, non-oxidized coals contain small amounts of U (26.89 gram per ton), which is a toxic element.

Coal from deposits Sharyngol can be used as vehicle fuel, raw materials for the production of carbon and graphite materials, ionite sand and lime, as well as for reducing carbon.

Thereby, the potential of Sharyngol's coal deposits with its diversity in grade composition and substantial reserves will meet the needs not only of fuel industry of the country, but also receive important coal chemical products.

Extraction of the elements and minerals is higher than the commercially important concentration. There are Ce, Cr, Co, Sr, Ta, Sb, Zn contained. So, these minerals can be used in different areas of the industry.

References

- S.I. Arbuzov, V.V. Ershov // Geochemistry of rare elements in coals of Siberia. -Tomsk, «D-Print», 2007.
- Finkelman R.B. // The origin, occurrence, and distribution of the inorganic constituents in low-rank coals // Proc Basic Coal Sci. Workshop, Cambridge MA, 1982. P. 69-90.

Kinetic parameters of the reactions passing in the process of benzene alkylation with ethylene

N.S. Belinskaya, I.O. Dolganova, E.Y. Martemyanova

Scientific supervisor: Dr., professor E.D. Ivanchina, Dr., associate professor E.N. Ivashkina
Linguistic advisor: assistant professor A.N. Oleinik
Tomsk Polytechnic University
30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, ns belinskaya@sibmail.com

In this article search of kinetic parameters (rate constants and activation energy) of reactions passing in the benzene alkylation process are presented. Kinetic parameters of the model was determined, using the theory of activated complex. According to the literary data [1] the activation energy and

preexponential factor in Arrenius equation can be calculated through the change of Gibbs energy in process of transient state formation. For the bimolecular reaction:

$$E_a = \Delta G^{\neq} + RT$$

where E_a is activation energy, J/mol; ΔG^{\neq} is change of Gibbs energy in process of transient state formation, J/mol; R is absolute gas constant, J/(mol·K) T is temperature, K.

$$k_0 = \chi \frac{k^* T}{h} \cdot e^{\frac{RT}{RT}} = \chi \frac{k^* T}{h} \cdot e$$

where k_0 is a preexponential factor in Arrenius equation; χ is atransmission coefficient; k^* is Bolzmann constant, J/K; h is Plank constant, J·s.

For the preliminary estimation of activation energy value it is necessary to calculate change of Gibbs energy in transient state formation. In case of multi-stages mechanism for activation energy estimation it is necessary to determine change of Gibbs energy of transient state formation in limitative stage. In case of alkylation process in presence of chloric-alumina catalyst complex the reaction of alkylation passes very fast. This process is strongly accelerated by mechanical immixture or intensive bubbling gaseous olefins through the reaction bulk and passes in diffusion region. Its rate increases with pressure growing, but depends on temperature slightly. The reaction of alkylation has also low activation energy. In contrast to alkylation, the transalkylation passes greatly slowly and essentially accelerates with temperature growing [2]. Consequently, the reaction rate of transalkylation limits the rate of the whole benzene alkylation process.

It is accepted that limitative stage in mechanism of aromatic electronseeking substitution is the stage of σ -complex formation. Possibility of other stages to be limitative isn't proved [3]. Hence, for the activation energy estimation it is necessary to calculate thermodynamic characteristics of reactions, in which transient state forms, for this elementary stage of mechanism.

Table 1. Change of Gibbs energy in transient state formation and activation energy

Реакция	⊿G [≠] , kJ/mol	E _a , kJ/mol	k, mol/(l·s)
Benzene + Ethylene = Ethylbenzene	22,0	25,3	2,37·10 ¹
Ethylbenzene + Ethylene = Diethylbenzene	16,1	19,4	1,77·10 ⁻¹
Benzene + Diethylbenzene = 2*Ethylbenzene	67,7	70,9	2,99·10 ⁻¹
Benzene + Triethylbenzene = = Diethylbenzene + Ethylbenzene	38,1	41,3	8,15·10 ¹
Ethylene + Ethylene = Butylene	48,8	52,1	4,10·10 ⁻¹
Benzene + Butylene = Second butilbenzene	15,2	18,5	$3,93 \cdot 10^3$

Benzene + Propylene = Cumene	16,9	20,2	$2,13\cdot10^3$
Toluene + Ethylene = Ethyltoluene	23,6	26,9	$1,11 \cdot 10^{1}$
2*Benzene + Ethylene = 2*Toluene	22,0	25,3	8,34·10 ⁻²

Next, for the determination of kinetic parameters the deviations of calculated values was minimazed with experimental, using the program, developed in programming environment Delphi 7. Rate constants are presented at table 1.

After determination of kinetic constants the developed mathematical model was checked up on the adequacy to the real process. Because the model is appropriate, the optimal technological conditions of alkylation was found (the temperature is 130 °C, molar ratio «benzene: olefins» is 14:1). At the optimal regime the output of desired product – ethylbenzene – is greatly increases and the output of diethylbenzene – parent substance in target transalkylation reaction – decreases a little. Also the output of the byproducts increases slightly. Thus, the carrying out process of benzene alkylation at optimal technological conditions allows to utilize natural resource and resource of plants and industrial power, that, certainly, will give more positive economical effect.

References

- Emanuel N.M., Knorre D.G. The course of chemical kinetics. M.:Vyssh. shk., 1984. – 463 p.
- 2. Sychoroslova M.M., Novikov V.T., Bondaletov V.G. Laboratorial training at chemistry and technology of organic compounds. Tomk; TPU., 2002. 132 p.
- 3. Organic chemistry. Part 2. / O.A. Reutov, A.L. Kurc, K.P. Butin M.:Binom., 2009. 544 p.

Estimation of thermodynamic and kinetic parameters of the hydrodewaxing process

N.S. Belinskaya, G.Y. Silko, E.V. Frantsina

Scientific supervisor: Dr., professor E.D. Ivanchina, Dr., associate professor E.N. Ivashkina Linguistic advisor: Senior Lecturer, Anna A. Syskina Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, ns_belinskaya@sibmail.com

Thermodynamic analysis and search of rate constants of the reactions passing in hydrodewaxing of diesel fuel are presented in this work.

Thermodynamic analysis includes: calculation of thermodynamic characteristics of reactions, such as enthalpy and entropy, using quantum-chemical method B3LYP, realized in program Gaussian. Thermodynamic

possibility was estimated by the value of Gibbs energy change in the course of reaction that was calculated using equation [1]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$
,

where ΔG is change of Gibbs energy in course of reaction, J/mol, ΔH is change of enthalpy in course of reaction, J/mol, T is temperature, K, ΔS is change of entropy in course of reaction, J/(mol·K).

As a result of thermodynamic analysis, hydrocarbons conversion is developed. At the base of conversion scheme the kinetic model of the dewaxing process is made.

$$\begin{cases} \frac{dC_{Monoarom}}{d\tau} = 2 \cdot W_1 - 2 \cdot W_{-1} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{Polyarom}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_7 \\ \frac{dC_{Olef}}{d\tau} = -W_2 + W_{-2} \\ \frac{dC_{N-paraf}}{d\tau} = W_2 - W_{-2} + 2 \cdot W_4 - W_5 + W_{-5} \\ \frac{dC_{N-paraf}}{d\tau} = W_3 - W_{-3} + W_6 - W_{-6} \\ \frac{dC_{Naft}}{d\tau} = W_3 - W_{-3} + W_6 - W_{-6} \\ \frac{dC_{lsoparaf}}{d\tau} = W_5 - W_{-5} - W_6 + W_{-6} \\ \frac{dC_{Hydrogen}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_2 + W_{-2} - 3 \cdot W_3 + 3 \cdot W_{-3} - W_4 + W_6 - W_{-6} + W_7 \\ \frac{dC_{Coke}}{d\tau} = W_7 \end{cases}$$

According to the law of mass action the expressions for reactions rates are written. Computer realization of kinetic model is made using program language Pascal.

Estimation of rate constants is made by solving the inverse kinetic problem using experimental data from existing hydrodewaxing unit.

Results of thermodynamic analysis and rate \rightleftharpoons constants estimation are presented at the table 1.

Table 1. Change of Gibbs energy	and rate constants	s of the reactions	in the hy-
drodewaying process			

Reaction	ΔG , kJ/mol	k
1. Hydrogenation of polyaromatic compounds Polyaromatics + Hydrogen → 2*Monoaromatics	- 65,14	7,00.10-4
2. Hydrogenation of olefins to n-parafins $C_4 - C_{16}$ Olefins + Hydrogen \longrightarrow N-parafins $C_4 - C_{16}$	- 52,22	2,30
3. Hydrogenation of monoaromatics to naphthenes Monoaromatics + 3*Hydrogen ← Naphthenes	- 32,52	5,24·10 ⁻³
4. Hydrocracking of n-parafins $C_{17} - C_{27}$ N-parafins $C_{17} - C_{27} + \text{Hydrogen} \rightarrow$ $\rightarrow 2*\text{N-parafins } C_4 - C_{16}$	- 85,16	4,50·10 ²
5. Isomerization of n-parafins $C_4 - C_{16}$ N-parafins $C_4 - C_{16} \longrightarrow$ Isoparafins	- 5,85	7,8·10 ⁻¹
6. Cyclization of isoparafins to naphthenes Isoparafins ← Naphthenes + Hydrogen	- 11,68	1,5·10 ⁻⁴
7. Coke formation Polyaromatics → Coronen + Hydrogen	- 593,58	0,50

Creation of hydrocarbons conversion scheme in process of dewaxing, development and program realization of kinetic model are important stages of mathematical modeling. While solving inverse kinetic problem with use of program realized kinetic model kinetic parameters were determined.

The obtained kinetic parameters are used in mathematical model, which is based on physical-chemical laws of the process and allow carrying out prediction of unit work and recommending optimal technological conditions with the object of resource efficiency increase.

References

 Salem R.R. Physical chemistry. Thermodynamics. M: FIZMATLIT, 2004. – 352 c.

Oxidation system produced by electrolysis of sulfuric acid A.I. Tatarkina, O.Y. Fedorova, E.V. Bokova

Scientific supervisors: PhD A.A. Manankova; PhD T.N. Volgina Linguistic advisor: senior instructor A.V. Makarovskikh Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, ksy.9308@mail.ru

It is known that a number of compounds such as hydrogen peroxide, oxygen, ozone, hydroxyl radical, persulfuric and monopersulfuric acids are synthesized during the electrolysis of water solutions of sulfuric acid [1].

They form a strong oxidizer mixture because these particles have high oxidation potentials.

In our experiments the electrolysis of sulfuric acid was conducted in a laboratory setup composed of a constant current source, diaphragm-free electrolyzer with lead electrodes equipped with a jacket and a magnetic mixer, the basic unit of which represented an electrolytic cell [2].

Sulfuric acid of chemically pure grade and distilled water were used to prepare the electrolyte.

The conditions for carrying out the process: 10-70 mass. % concentration of sulfuric acid, current density of 0.1-1.5 A/cm²; the requisite temperature (from 10 to 70 °C) was maintained by means of a thermostat, under atmospheric pressure.

The process was monitored using the spectrophotometric technique. The concentrations of lead ions in solution were determined using stripping voltammetry. The concentrations of $H_2S_2O_8$, H_2O_2 and H_2SO_5 , O_2 , O_3 were monitored of the KMnO₄ and KI titration correspondently. The experimental data were processed using the data analysis package (regression analysis) Excel 2003.

Absorption spectrums show the composition of electrolyte varied in the process of electrolysis. The change of optical value of solution after an electrolysis makes possible to explain formation of the activated particles and products of their recombination. By titration it was determinate that in the conditions of our experiment in the electrochemically activated acid there present such oxidizers as a peroxide of hydrogen, mono- and persulfuric acid, and also ozone and oxygen.

As a result of experimental data processing, it was set that the reactions of formation of oxidants flow on the pseudofirst order [1, 3]. The maximal amount of oxidizers appears in 15–20 minutes after the beginning of electrolysis of acid that comports with well-known literary data.

The mechanism of formation of individual oxidizers on leaden electrodes is similar to the mechanism of formation of these oxidants on platinum electrodes. On the first stage a leaden anode is covered by an oxide film and then it works as a steady oxide electrode:

$$Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$$

 $PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$

Our experiments show that a leaden anode is very strong in acid medium. The loss of mass of electrode is no more than 1 mgs per 1 hour of work.

After forming PbO₂ the electrolysis of sulfuric acid goes along with a good yield of oxygen. Therefore the processes of formation of strong oxi-

dants are accelerated considerably as on electrodes so and in the volume of electrolyte [4].

At the anode, the oxidation of sulfuric acid into persulfuric acid and the formation of hydrogen peroxide take place:

$$S_2O_8^2 + H^+ \rightarrow HS_2O_8 \rightarrow HSO_4 + SO_4$$

 $O_2 + 2H^+ = H_2O_2 - 2\bar{e}$
 $SO_4 \rightarrow SO_3 + \frac{1}{2}O_2$
 $SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_5$

Then persulfuric acid in the solution of concentrated sulfuric acid gets oxidized at first to form sulfuric acids and monopersulfuric. The last substance reacts with water in a reaction:

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2O_2 + H_2SO_4$$

And formation of oxygen from H₂O₂:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

This process is accompanied by the formation of ozone as an admixture:

$$3H_2O = O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}$$

 $H_2O + O_2 = O_3 + H^+ + 2\bar{e}$

PbO₂ is one of the top electrode materials with high oxygen evolution overpotential which is widely used for the production of ozone.

Analysing the processing data of electrooxidation of sulfuric acid solutions allows with most optimally approach of solving the problem of activation of these solutions.

References

- Chernova E.E. Regularities of electrochemical activation of water media for sample preparation to analyze soluble compounds: Dissertation of the candidate of chemical sciences. 1997. 21 p.
- 2. Ivasenko V.L., Kukurina O.S. // Engineering ecology, V. 2. 2000. P. 17.
- Pozina M.E. Hydrogen peroxide and peroxide compounds. Goskhimizdat, 1951.
 475 p.
- Serysheva G.A.. Chemistry and technology of hydrogen peroxide. L.: Khimiya, 1984. 200 p.

Creating a generic methodology for the determination of food dyes in food products

O.N. Levchenko, E.A. Domukhovskaya, Y.S. Shirokovskaya

Professor, PhD. A.A Bakibaev Supervisor, PhD L.V. Maletina Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, sypoty@gmail.com

Food dyes are used to make products attractive appearance, loss of color during processing. Now synthetic dyes are not safe for humanity. However, they have a number of advantages for the producer, compared with natural and therefore they used more often: they are cheaper, stored longer, have a more vivid color [2].

List of color additives permitted for use in the food industry in Russia, included 31 color (including the sources and methods of obtaining - 54 types), but did not specify the area and their application rates in different types of food additives [1].

At the present time, the interaction of all food additives included in a product not been analyzed fully. Only certain types of research will be held. Therefore, it is impossible to predict the consequences will have a food product contained therein dye on the body. It is shown, that synthetic dyes can cause allergic reactions, swelling and cancer [2].

There is a normative document [3], which regulate the quantitative content of permitted food synthetic dyes in food. According to it is necessary to strictly control this parameter. So the question immediately arises what better way to do it. Any of the methods must be sensitive, selective, precise and fast as possible.

In this regard, the question was originated how to carry out the analysis of dyes. At present, there are three officially approved methods of identification of dyes in foods:

- 1. Spectrophotometric method based on the study of the dependence of the absorption intensity of the test substances on the incident light wavelength. In these measurements require use the photometric equipment. (GOST 52671-06 "Food Products. Identification and for determination of synthetic dyes in caramel").
- 2. Densitometric method or thin layer chromatography is determining the intensity of the transmitted or reflected light transmitted through the plate. Now it method used less from of obsolescence and the emergence of more improved methods. (GOST 54068-10 "Canned fruits. Method of determining the presence of synthetic dyes and floksin erythrosine B").
- 3. High performance liquid chromatography (HPLC), based on the mechanism of separation of substances on the column with the sorbent

Method based on the difference in the equilibrium distribution of them between two immiscible phases, one of which is stationary and the other moving - eluent.

The first two methods have several disadvantages: low sensitivity and inclusiveness in the case of the analysis of the multicomponent system [4].

The HPLC method has advantages compared from other, however, there are currently no officially accepted techniques that would allow the study to the mark. Techniques are being developed for specific types of products in limited quantities or they are rare, which greatly complicates the identification of a particular dye. For example, there are techniques that are governed by state standard for the determination of food coloring in the canned fruit, caramel, spices and wine in wine, but there are no methods for the determination of starchy foods, and fat-containing oil and other products. Therefore, almost always the consumer is not able to prove the high content of color additives and unsafe products in the absence of procedures for determining.

Often it is impossible to analyze due to of the complexity sample preparation. Therefore, the target is set for the development of techniques that can be applied to specific product classes. For example fruit, milk, fish and meat products, baby food and more. Sample preparation is particularly difficult in the case of the analysis of starchy products, as tacos.

In view of this situation it was necessary to establish a universal method for determining the dyes in food. According to the result of learning methods to quantify the content of synthetic dyes in food, the last - HPLC method is the best for solving this problem. Because it is faster, determines the content of several dyes at the same time and is possible to determine in low concentrations of dyes.

References

- V. Bessonov Diss. Development of methods and systems for hygienic control the use of dyes in food products dock. Biological Sciences. Moscow: Academy of Medical Sciences, 2001.
- 2. E. Smirnov // Food coloring. Directory-SPB.: Occupation 2009, 352 p.
- SanPiN 2.3.2.1293-03 sanitary-epidemiological rules and norms SanPiN 2.3.2.1293 - 03 "Hygienic requirements for the use of food additives".
- www.nsc.ru/ws/show_abstract.dhtml?ru+ 168 12 708 (Conference ICT SB RAS)

Preparation of starch-based graft copolymers: radical grafting of acrylic acid

M.V. Edeleva¹

Scientific advisors – Prof. E.G. Bagryanskaya, ² Dr. V.K. Khlestkin³

¹International Tomography center SB RAS
Institutskaya 3A, 630090, Novosibirsk, Russia,masha@tomo.nsc.ru

²Novosibirsk institute of Organic Chemistry
Lavrent'ev av. 6, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³ "Our Lab" ltd.

Inzhenernaya 20, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

The indispensable plastic materials in various forms have contributed greatlyto quality and comfort for everyday life. By 2010, over 300 million tons of plastic materials have been utilized worldwide [1]. Rapid growth in plasticconsumption during last few decades will continue in the future. The most common plastics are all derived from petroleumresources. As demand of plastic products increases, the rate of discovery of fossiloil reserves declines continuously since it has been acknowledged that 95 % of all recoverable oil has now been found. The discrepancy between oil consumptionand oil discovered will undoubtedly lead to future oil crisis. In addition, plasticproducts derived from petroleum presents a major disposal problem due to its non-biodegradability. Once the plastic materials have been discarded, they persistin the environment and cannot be degraded by ecosystem, thus give rise to amultitude of environmental and ecological issues. The common approachesto dispose plastics are all problematic. The landfill method leads to extremelyslow rates in degradation and decomposition of plastics as well as discharge oftoxic agents into the soil [2].T o reduce economical and ecological impacts induced by manufacture, utilization and disposal of conventional petrochemical plastics, it is a prospective alternative to use bioplastics as substitutes. Bioplastics or bio-based plastics aredefined as manmade or man-processed organic macromolecules derived fromrenewable biological resources, such as cellulose, starch, protein, vegetable oiland microbes, and used for conventional plastic applications.

Starch-based plastics attract much attention nowadays. Several products based on thermoplastic starch have been commercialized recently. The major problem of starch-based plastics is the lack of mechanical properties. One of the ways to modify the tensile properties of plastics is the preparation of co-polymeric structures [3]. Block-copolymers exhibit the advantages of combined physical properties of their block, whereas the covalent bond between block of different nature prevents the material from phase separation.

Hereafter we provide the results on the preparation of starch-based block copolymer with polyacrylic acid. Radical polymerization was used to prepare grafted cornstarch. Starch was pregelatinized and then reacted with acrylic acid in the presence of radical polymerization initiator. The resulting mixture was used to prepare cast-films by means of spin-casting process. All polymers obtained showed excellent film forming properties.

The efficiency of grafting was analyzed by gel-filtration chromatography of the resulting starch-based polymer. When large (> than 40 % wt.) amount of acrylic acid was reacted with starch the latter started to undergo hydrolytic degradation. Thus 10-20 % of acrylic acid was found to be optimal for grafting. In this reaction conditions more that 90 % of grafting efficiency was observed.

Thermal properties of film obtained were studied by differential scanning calorimetry. It was shown that grafting of polyacrylic acid reduces both the gelatinization and the grass transition temperature of the polymer.

Tensile properties of the films obtained were also investigated and compared to those of polyethelene. The films showed 3 MPa stress at brake that is 30 % of polyethelene.

We would like to acknowledge RFBR project numbers 12-03-1042a, 12-03-33010, President's foundation program MK-1654.2013.3, Bortnick foundation (S.T.A.R.T. program grant № 14907) for the financial support.

Literature

- 1. Halden, R.U. // Annu.Rev. Public Health 2010. V. 31. P. 179–194.
- Yamamoto, T.; Yasuhara, A.; Shiraishi, H.; Nakasugi, O. // Chemosphere 2001.
 V. 42. P. 415–418.
- 3. A. Bhattacharya, B.N. // Prog. Polym.Sci. 2004. V. 29. P. 767–814.

Iminodiacetic ligands: synthesis and application

O.A. Firstova

Scientific supervisor - P.S. Postnikov, PhD, assist. prof. Linguistic advisor – senior English instructor E.S. Lanberg Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, firstovaoa@mail.ru

Currently in medicine and biotechnology increases the need for nanoscale materials. To increase the range of their use are necessary substances, allowing to modify the nano-sized surfaces [1, 2]. These ligands are used to immobilize radioactive label for medical diagnosis and treatment of cancer with drug-delivery system [3, 4].

The aim of this research is developing of synthetic methods for iminodiacetic ligand synthesis for further diazotization and surface modification.

Scheme 1. The synthesis of p-nitrobenzyl bromide

The synthesis was carried out in several stages, starting from p-nitrotoluene (1) and diethyl iminodiacetic acid (3). Bromination of p-nitrotoluene under UV-irradiation resulted in 80 % yield of the final p-nitrobenzyl bromide, which is reacted with (3).

$$O_2N$$
 O_2N
 O_2N

Scheme 2. The synthesis of p-nitrobenzylamine

The product (4) has been prepared in two ways: with sodium borohydride in the presence of palladium on carbon in methanol (Scheme 3)

O OEt NaBH₄, Pd/C NeOH
$$H_2N$$
 OEt OEt (4) (5)

Scheme 3. Reduction of p-nitrobenzilamine by sodium borohydride and zinc dust in the presence of formic acid (Scheme 4).

$$O_{2}N \longrightarrow OEt \qquad Zn \qquad OEt \qquad OOEt \qquad OOT \qquad$$

Scheme 4. Reduction of p-nitrobenzilamine using zinc dust in HCOOH

Despite the published data on the efficiency of the NaBH4/Pd/C in the reduction of aromatic nitro groups, the final product of the reaction (scheme 3) was not detected. This may be due to the complexation of palladium and a sharp decline of reductant activity as a result.

Unlike this way, the use of zinc dust in formic acid is allowed to achieve a high yield target amine (5) after filtration of zinc dust and upsetting in the water.

References

- Guptaa A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. // Biomaterials. – 2005. Vol. 26. – P. 3995-4021;
- Kubik T., Bogunia-Kubik T., Sugisaka M. Nanotechnology on Duty in Medical Applications. // Current Pharmaceutical Biotechnology. – 2005. – Vol. 6. – P. 17-33
- 3. Shuang Liu, Eric Cheung, Milind Rajopadhye, Neal E. Williams, Kirsten L. Overoye, D. Scott Edwards. Isomerism and Solution Dynamics of ⁹⁰Y-Labeded DTPA-Biomolecule Conjugates. // Bioconjugate Chem. − 2001. − Vol. 12. № 1 / P. 84-91.
- 4. Ellen L. Crossley. Andrew. Selective Aggregation of a platinum- Gadolinium Complex Within a Tumor-Cell Nucleus //Chem/ 2010. № 122. P. 1253.

Definition and identification impurities of in lactic acid solution V.N. Glotova, O.S. Gordeeva, A.V. Yarkova

Research supervisor: associate professor V.T. Novikov Linquist adviser: associate professor A.N. Oleynik Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, glotovavn@sibmail.com

Lactic acid (LA) is α -hydroxyl-propanoic acid. Synthetic lactic obtained by a method 2-chloropropionic acid hydrolysis and its salts or lactonitrile. As a result, we obtain ethers yield and hydrolyses of which lead to a qualitative product.

Some other methods of lactic acid obtaining are known. They are the following: oxidation of propylene by nitrogen oxides with the following treatment by H₂SO₄ as well as by interaction of CH₃CHO with CO [1].

At present the main method of obtaining lactic acid is fermentative fermentation mainly glucose, as well as grain or potatoes mashes [1]. Lactic acid is applied in the food industry, in tanning production, in fermentative shops as a bactericidal means, for obtaining medicines, softeners.

Ethyl -and butyllactates are applied as solvents of cellulose ethers, drying oils, vegetable oils. Only butyllactates is applied as solvent of some synthetic polymers.

Lactic acid is one of widespread types of raw materials for biodegradable polymers. Polylactide on its basis is widely used in medicine as a surgical sutural material; as artificial vessels for cardiology and regeneration of fabrics. Biodegradable polymers are also used in ophthalmology for restoration of a vitreous body of an eye; as various implants and also as a cover for the prolonged drugs [2, 3, 4].

Lactic acid possesses high hygroscopicity and therefore, is used as the concentrated water solutions.

Lactic acid is produced in Russia in the form of water solution with concentration 47.5 up to 95 % in accordance with GOST [5].

It can contain impurities (in quantities up to 10 %): oxalic, wine, lemon, acetic, propionic, ant and other acids, besides, glycerin, mannitol and so on.

Availability of these impurities often leads to increase of gumming when obtaining lactide and, respectively, to decrease of a product yield.

Therefore, it was of great interest to define and identify impurities in (LA) solutions.

The high effective liquid chromatography method (Agilent 1200) was used for this purpose. The obtained data are given in table 1.

Tal	ole 1. The	content	of impu	ırities	in	lactic	acid	of	various	producers	S

Name of a side	SKIMK	PURAC
Name of acids	Contents,%	Contents,%
Wine	0,2	
Ant	0,1	0,5
Lactic	83,7	79,8
Lemon	1,2	
Amber	2,8	0,7

By using this method it was established that dicarboxylic acids (wine, lemon, amber) are left in the vessel, but as for monocarboxylic acids (ant, acetic, propionic) they are overtaken.

It is connected with that ant, propionic, oil, isovalerian acids form azeotrope with water and are overtaken at simple and vacuum distillation to 100 °C [6, 7].

Therefore, the yield of lactide decreases by 10-30 % from (LA) SKIMK in comparison with (LA) PURAC.

List of references

- Smirnov V.A. Food acids (lemon, dairy, wine). M.: Light and food industry, 1983. 264 p.
- Tasekeev M.S., Yeremeyev L.M. Production of biopolymers as one means of solutions of environmental problems and agrarian and industrial complex. Almaty.: NC NTI, 2009. 200 p.
- Brown D. Practical guidance on synthesis and research of properties of polymers. M: Chemistry, 1976. 256 p.
- 4. Marychev S.N., Kalinin B.A. Uchebn, aid Vladimir.: VGU, 2001. 68 p.
- 5. GOST 490-2006 Lactic acid. Specifications.
- Horsys L. Tables of azeotropic mixes. Publishing house of foreign literature. M.: 1951, 294 p.
- Rabinovich V.A. Havin Z.Ya. Short chemical directory. Reference media. SPb.: Chemistry, 1994. 587 p.

Research of process of getting porous ceramic material K.S Kamyshnaya

Scientific Supervisor: Prof., Dr.t.s. T.A. Habas Linguist: Dr.p.s. Maletina L.V. Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, ksene4ka.01@mail.ru

Annotation: In this research opportunity of getting porous ceramic material on basis of alumina and zirconium oxide was researched by method of slip molding from water suspension. The samples were prepared from different compounds zirconium oxide stabilized by yttrium oxide and aluminum oxide. At the result, properties of material depend of type of electrolyte and ratio of oxide components in base mixture was determined.

Different types of material for prosthetics exist at present time. Usual metallic materials of implant almost don't have penetrant spongy defect, tissue of person can't penetrate in implant in enough extent and effectiveness of their application is come down [1].

Biocompatibility of ceramics is higher then metal material [2]. Ceramic mass has high chemical resistance, at the result burning ceramic mass are the material for medicine. Application of ceramics in medicine was described in research T.O. Vartanova, T.V. Thamaraiselvi, S. Rajeswari, Mixailovoi etc [3, 4].

Application of alumozirconium oxide mixtures is available because ceramics on basis of this raw material has low cost and necessary physic-mechanical characteristic (high strength, high electroresistanse, crack resistance, wear-resistance) and use for esthetic stomatology (colour and optical properties).

Ceramic slurry are filled in the by method of conveying liquid form and continues top up to that moment when cavity of form shouldn't filled by the molding mass [5]. Slip molding has a lot of advantages: cheapness, mobility, production of difficult form. Suspension for slip molding should has necessary fluctuation. Fluctuation are increasing due to electrolytes.

As the result of the above investigation of the aim of the research is to study influence of electrolytes on properties of ceramic material on basis of Al_2O_3 and ZrO_2 by slip molding.

For achieve the aim of the research samples of different compositions on basis of zirconium oxide stabilized of yttrium oxide and aluminum oxide with addition C₆H₈O₇ and HCl for necessary fluctuation and organic sticker for strength were prepared. Molding of samples has been done in metallic rigging, blurred by oil, on gypsum plate. Time of drying was 48 hours after molding. After that the samples had been burned at the temperature of 1580 °C and 1550 °C during 2 hours in medium of air with its increase up

to $T \sim 2$ °C in minute. Moreover, moisture absorption (B_o), spongy defect (Π_o), density (ρ_{ap}) of samples have been accounted after burning (method of hydrostatic weighing with degassing). Results of research are summarized in table 1 and table 2.

On basis of obtained data the following conclusion has been done: spongy defect of ceramics depend on componently composition. The less porous sample (44 %) was got from suspensions with ZrO_2 and electrolyte of $C_6H_8O_7$. Spongy defect of burning samples are increasing with increasing of quantity of Al_2O_3 in componently composition. Samples with 95 % Al_2O_3 are less porous than samples with 70 % Al_2O_3 .

Shrinkage after burning is increasing by increasing of temperature of thermal processing. Shrinkage of samples burning by 1550 °C is less than shrinkage of samples burning by 1580 °C.

Composition of electrolytes influences on packing of ceramic material. Shrinkage of samples with $C_6H_8O_7$ is less than shrinkage of samples with HCl on 3 %. But on the other hand density of burning samples with $C_6H_8O_7$ is larger than density of burning samples with HCl.

For suspension of this composition $C_6H_8O_7$ as a electrolyte is better than HCl because X-ray analysis shows that $C_6H_8O_7$ doesn't react with oxides. On the other hand HCl forms difficult salts with Al_2O_3 and ZrO_2 . What is more samples forming with $C_6H_8O_7$ has better index of strength, density, spongy defect moisture absorption after burning.

In future research we plan to use glass phase and hydroxyapatit calcium for dipping ceramic material and producing endoprosthesis of bone.

References

- Williams L., Adams Y. "Nanotechnologies without secrets: guide" Ecsmo, 2010.
 368 p.
- Verehagin V.I., Habas T.A., Kulinich E.A., Ignatov V.P. "Ceramic and glassceramic materials for medicine" study book. Publishing house TPU, 2011 – 148 p.
- 3. Mixailina N.A., Podzorova L.I. and other "Ceramics on base of tetragonal zirconium oxide for stomatology" // Available materials, 2010, № 3, p. 44-48.
- 4. Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 18 (1), pp 9-17, (2004).
- Dobrovolski A.G. "Slip molding" Publication 2, Publishing house "Metallurgy", 1977, 240 p.

The basic components in the seawater composition

L.I. Khudyakova

Scientific adviser – PhD(Chem) A.P. Astashkina Linguist – PhD Y.V. Kolbysheva Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, Khudyakova lubov@mail.ru

The seawater composition can vary a lot. Almost everything can be found in the seawater. This includes the dissolved materials from Earth's crust as well as the materials released from the organisms. The most important components of the seawater that influence the life forms are salinity, temperature, dissolved gases (mostly oxygen and carbon dioxide), nutrients and pH. Each of these is discussed below along with how it varies (or does not vary) and its influence on the marine life.

Variations occur in ocean salinity due to several factors. The most common factor is the relative amount of the evaporation or the precipitation in an area. If there is more evaporation than the precipitation then the salinity increases. If there is more precipitation than the evaporation then the salinity decreases. Another factor that can change the salinity in the ocean is due to a very large river emptying into the ocean. The runoff from the most small streams and rivers is quickly mixed with the ocean water by the currents and has little effect on the salinity. But the large rivers (like the Amazon River in the South America) may make the ocean have little or no salt content for over a mile or more out to the sea. The freezing and thawing of ice also affects the salinity. The thawing of the large icebergs will decrease the salinity while the actual freezing of the seawater will increase the salinity temporarily.

The temperature of the seawater varies with the amount of sun that hits that area. This includes the length of time as well as the angle of the sun's rays. The longer the time and the more direct the rays of the sun fall on the ocean, the greater the temperature of seawater [1]. Thus, the tropical areas that get more year-round sun and more direct sun (almost 90 degrees, straight down for most of the year at noon) have warmer surface waters than polar areas that may have no sun at all for several months every year and then very steep angles of the sun's rays (never directly overhead at noon). But, when we look below the surface we find that the oceans are also vertically stratified and the marine scientists recognize the basic three layered ocean - the upper mixed layer, the main thermocline and the deep (bottom) water.

The temperature, the salinity and the pressure affect the density of the seawater. Large water masses of the different densities are important in the layering of the ocean water (more dense water sinks). As the temperature

increases the water becomes less dense. As the salinity increases the water becomes denser. As the pressure increases the water becomes denser. A cold, highly saline, deep mass of water is very dense whereas a warm, less saline, surface water mass is less dense. These responses to density are the reason for some of the deep oceans [2].

The concentration of dissolved oxygen and carbon dioxide is very important for the marine life forms. Although both oxygen and carbon dioxide are gases when outside the water, they dissolve to a certain extent in the liquid seawater. The dissolved oxygen is what animals with gills use for the respiration (their gills extract the dissolved oxygen from the water flowing over the gill filaments). The dissolved carbon dioxide is what marine plants use for the photosynthesis [1].

Fertilizers, like nitrogen (N), phosphorous (P), and potassium (K) are important for the plant growth and are called 'nutrients.' The level of dissolved nutrients increases from animal feces and decomposition (bacteria, fungi). The surface water often may be lacking in nutrients because feces and dead matter tend to settle to the bottom of the ocean. In the oceans most surface water is separated from the bottom water by a thermocline (seasonal in temperature and marginal polar regions, constant in tropics) which means that once surface nutrients get used up (by the plants there) they become a limiting factor for the growth of new plants. Plants must be at the surface for the light. The nutrients are returned to surface waters by a special type of current called 'upwelling' and it is in these areas of upwelling that we find the highest productivity of the marine life [2].

pH is a measure of the acidity or alkalinity of a substance and is one of the stable measurements in the seawater. The ocean water has an excellent buffering system with the interaction of carbon dioxide and water so that it is generally always at a pH of 7.5 to 8.5. Neutral water is a pH of 7 while acidic substances are less than 7 (down to 1, which is highly acidic) and alkaline substances are more than 7 (up to 14, which is highly alkaline). Anything either highly acid or alkaline would kill marine life but the oceans are very stable with regard to pH.

The list of references

- 1. Alekin O.A., Ljahin J.I. Chemistry of the ocean. Л: Гидрометеоиздат, 1984.
- 2. http://www.marinebio.net/marinescience/02ocean/swcomposition.htm

Computer modeling system for high-octane gasoline compounding process efficiency increasing

M.V. Kirgina

Scientific supervisor: Dr., professor E.D. Ivanchina Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, mkirgina@gmail.com

The main challenge facing the Russian oil industry is to improve the efficiency of oil refining and of oil products. A major role in solving this problem is given to high-octane gasoline compounding process. To improve the quality and yield of produced gasoline it is necessary to improve the technology of compounding. However, the presence of a large number of the involved components leads to difficulties in process optimization. The solution to such multi-factor and multi-criteria optimization problem can be the use of mathematical modeling method.

The main difficulty in compounding process calculation is that the detonation resistance, which is the main characteristic of the fuel is not an additive property. The experimentally determined blending octane number of flows significantly differ from the weighted sum of individual components octane numbers. The reason for rejection is the presence of intermolecular interactions (IMI) between the hydrocarbons that make up gasoline. The investigations showed that the determining IMI forces depend on the polarity of the gasoline mixture components.

During the work, quantitative regularities between the magnitude of the gasoline mixtures components polarity (dipole moment) and the nonadditivity of blending octane number were established. Further studies showed that not only the gasoline hydrocarbons, but also additives involved in the compounding process displayed nonadditivity on blending, due to their polarity. Mathematical model of compounding process, which takes into account the influence of anti-knock additive to increase base gasoline octane number based on the mechanism of anti-knock additives action was developed [1].

On the basis of mathematical model the computer modeling system «Compounding» was created. The developed modeling system allows calculating knock characteristic of separate gasoline streams, and their blend with antiknock and oxygenate additives. Also computer modeling system allows to define an optimum ratio of components, for receiving gasoline of demanded composition.

The main goal of compounding process optimization is to develop a recipe of gasoline components blending meeting the requirements of ecological standards. Using the developed computer modeling system different recipes of gasoline were calculated (Table 1).

Table 1. Compounding recipes for 92, 95, 98 gasoline, % wt.								
FLOWS	92 gasoline	95 gasoline	98 gasoline					
IBP 20-80 °C fraction	3	-	-					
IBP 35-70 °C fraction	10	-	-					
Reformate	65	50	45					
Isomerizate	-	15	12					
Catalytic cracking gasoline	5	-	-					
Alkylate	-	13	10					
n-butane	6	5	8					
isopentane	5	7	10					
MTBE	6	10	15					
MMA	0.4	0.7	1.3					
Motor octane number	85.0	88.0	91.0					
Research octane number	92.1	95.0	98.3					
Benzene, % wt.	0.6	0.6	0.2					
Aromatic hydrocarbons, % wt.	45.5	34.1	30.6					
Saturated vapor pressure, kPa	54.1	56.2	67.9					

Table 1. Compounding recipes for 92, 95, 98 gasoline, % wt.

The question of cost and availability of various gasoline components for each refinery is a matter of private order, to a large extent dependent on the range of existing processes, distance from suppliers, etc. Recipes of gasoline were calculated taking into account the involvement of the maximum amount of the cheapest and most basic component of gasoline - Reformate and minimal involvement of the most expensive components - antiknock and oxygenate additives (MTBE and MMA).

Hydrocarbon composition of high-octane gasoline components is not constant even for the same refinery plant unit and change over time, depending on process conditions and quality of raw materials. Therefore, to optimize the compounding process and avoid overrun of high-quality and expensive components rapid calculation of the optimal and precise recipes of blending is required.

Cost-effectiveness of implementing a developed computer modeling system for rapid and accurate calculation of flow rate can be up to 500 million rubles per year.

References

Smyshlyaeva J.A., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Duong Chi Tuyen, «Mathematical modeling of fuel compositions compounding process with anti-knock additives», World of petroleum products. Journal of petroleum companies, vol. 1, 2011, pp. 10-14.

Research of raw material composition effect on the efficiency of the dehydrogenation of paraffins using computer modeling system

S.V. Kiseleva

Scientific supervisor – PhD, associate professor E.V. Frantsina Linguistic advisor – senior English instructor A.V. Makarovskikh Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, svk2207@sibmail.com

Dehydrogenation of hydrocarbons is important in the petrochemical industry and among the largest ones. Dehydrogenation is unsaturated hydrocarbons, which are a valuable raw material for the production of products such as synthetic rubber, plastics, detergents and high-octane components of gasoline [1].

The process of dehydrogenation of higher paraffins C9-C14 to the corresponding olefins is one of the stages of obtaining linear alkyl benzene (LAB) and alkyl sulfonates. Linear alkyl benzenes (LABs) are widely used in the manufacture of alkyl sulfonates, the base of emulsifiers and biodegradable detergents. Several technologies have been used for the production of linear alkylbenzenes [2]. In industry, this process is carried out at a temperature of 460 ... 520 °C and pressure of 0.2 MPa in the presence of a supported platinum catalyst. In addition to the desired reaction in the dehydrogenation of alkanes C9-C14 it is possible to have a large number of side reactions: dehydrocyclization, aromatization, isomerization, cracking and coking, which lead to the formation of dienes and trienes with different arrangement of double bonds in the molecule, izoalkenes, cycloalkanes and arenes. Coke structures are formed by polycondensation of arenes and polyenes [3].

The research was conducted with a computer modeling system developed at the Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics, Tomsk Polytechnic University. The model is based on the physical and chemical reactions depending on the platinum catalyst. The model takes into account hydrodynamic flows of material in the reactor and the composition of raw materials, including the composition of paraffin exploded component.

In the course of the study the analysis of the influence of raw material composition on the efficiency of the dehydrogenation process was carried out. Prediction computing of the reactor of dehydrogenation with different composition of raw materials (raw materials 1-5) was produced.

As a result of this study it was found that the composition of raw materials affects the lifetime and selectivity of the catalyst, the yield of LAB and the yield of aromatic compounds, which are a by-product.

When working on a raw material 1 one catalyst lifetime is the greatest and contains 458 days, the concentration of aromatic compounds is the least (0.73 % wt.) that has a positive effect on the yield of LAB, but at the same time the selectivity of the catalyst is low (70.45 %), so the forecast LAB output is lower than when working on other raw materials.

The smallest length of the catalyst is observed in raw material 2 and is 288 days, the selectivity of the catalyst is also the least (69.22 %), but the forecast output LAB is quite high, which may be due to the high selectivity of the catalyst.

When working on the raw material 3 it has the highest selectivity of the catalyst (76.14 %), but the yield of aromatic compounds is higher than for raw materials 2 and 1.6 % wt., so the lifetime of the catalyst and the forecast output of LAB is reduced.

Yield of aromatic compounds in raw material 4 is less than in the raw materials 2, 3 and 5, the selectivity of the catalyst is high (75.4 %), which is the reason of quite big catalyst lifetime and LAB output.

When working on the raw material 5 it has the highest yield of aromatic compounds, the selectivity of the catalyst is lower than when working on raw materials 3 and 4, catalyst lifetime is also lower, but the yield of LAB remains high.

From the results of the research it follows: efficiency of the dehydrogenation process is the highest using raw materials 1, as the operation of this raw material catalyst lifetime is the greatest and concentration of aromatic compounds is minimal.

References

- Bulkatov A.N. Application process for the dehydrogenation of hydrocarbon raw material in petrochemical products // Refining and Petrochemicals. – 2008. -№ 10. – p. 30-36.
- 2. Lira A., Tailleur R.G. Dehydrogenation of C12–C14 paraffins on PtCu/meso-structured Al2O3 catalyst for LAB production: Process simulation // Fuel. 2012. № 97. p. 49-60.
- Zahedi G., Yaqubi H., Ba-Shammakh M. Dynamic modeling and simulation of heavy paraffin dehydrogenation reactor for selective olefin production in linear alkyl benzene production plant // Applied catalysis A: General. 2009. V. 358. p. 1-6.

Metal Tungsten Obtaining from Waste of Tin Production E.I. Kurchenko

Research supervisor: assistant, S.N. Chegrincev Linguistic advisor: senior teacher, Ya.V. Rozanova Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia

Key words: tungsten, tungsten waste, sorption, desorption, anion exchanger, autoclave bleach, purification.

On the territory of Open Stock Company «Novosibirsk Tin factory» more than 600 000 tons of waste are accumulated and the content of tungsten in the waste makes up nearly 2.5%. It is necessary to note that market price of tungsten is about 50 000 dollars per ton, therefore waste processing is a favorable and perspective enterprise [1].

Moreover it is necessary to note that to put into operation these raw materials, it is a good alternative to the natural ores use.

A technological scheme has been developed to extract tungsten on 87 %. Wastes of tin production contain tungsten oxide (VI) from 0.5 % to 3 %. Oxides of silicon, iron, calcium and aluminum are the macro components of slag in tin metallurgy; sulfur is present at raw materials.

Besides, the researches on autoclave extraction of tungsten in solution have been conducted. Bleach process is realized in autoclave with sodium carbonate concentrated solution and it occurred under pressure and temperature 225 °C; the mix rate is 60 rpm (rotations per minute). Changed parameters in the process were the following: time of running a process and the proportion of bleach solution to waste. The greatest tungsten extraction 87 % occurred at the ratio wastes: solution -1:5 in six hours. In the solution except sodium tungstate silicon, sulfur, boron and tin pass.

After the autoclave-sodium bleach process, tungsten in solution is in a tungstate – ion condition and for its extraction from the solution the ionic exchange was applied as the most effective method for sorption.

As tungsten in solution is in the anion state $-\mathrm{WO_4}^2$ -and the concentration process is carried out in the strongly alkaline environment, as considered ion-exchange pitches the high-basic pitches were chosen. Experiments were made on such pitches as AV - 17-8 and Amberjet 4200.

Before the ionic exchange process the purification of tungsten containing solution from sulfur and silicone impurities was carried out with help of flocculator VPK-402.

During the experiment it was fixed that the ionite AV-17-8 charged in sulphatic SO_4^{2-} form has higher capacity by tungsten.

The sorption process is necessary to fulfill in two stages: first carbonate ion is sorbed then tungstate ion is sorbed.

As regards to ionic exchange process it is necessary to conduct the desorption process of tungstate ion; for this purpose the following solutions were used: NH₄OH (250 g/l), NH₄NO₃ (1000 g/l), (NH₄)₂SO₄ (500 g/l), Na₂SO₄ (140 g/l) and compound (NH₄)₂SO₄ (50 g/l) with NH₄OH (200 g/l). Desorption of tungsten with simultaneous ionite charge in a sulphatic form occurs when the mixture with the compounds – (NH₄)₂SO₄ (50 g/l) cNH₄OH (200 g/l) is used. Thus, the solution (NH₄)₂WO₄ is obtained.

Therefore the obtained solution of (NH₄)2WO₄ is subjected to crystallization after the desorption process. Crystals of a tungstate of ammonium are subjected to thermal decomposition to tungsten oxide. Gaseous ammonia and water formed in the process are captured with receiving ammoniac water and come back on the obtaining stage of ammonium tungstate.

A solid tungsten oxide is exposed to hydrogen reduction with formation of metal tungsten.

Finally it can be inferred:

- 1) To extract the tungsten in solution in autoclave is possible to carry out by the concentrated soda solution at temperature 225 °C and with a ratio waste to solution 1:5; the mix rate is 60 rpm.
- 2) Productive solution purification of autoclave leaching from nonmetal impurities can be carried out by flocculator VPK-402.
- 3) Equilibrium capacity of anionite AV 17 8 in the sulfur form by tungsten is about 42 kg on 1 m³.
- 4) Sorption of tungsten from product solution it is necessary to realize in two stages: carbonate ion sorption and tungstate ion sorption.
- 5) To obtain the ammonium tungstate solution it is advisable to fulfill by washing the resin with solution containing $(NH_4)_2SO_4$ (50 gm/l) and NH_4OH (200 gm/l).

References

- 1. http://www.hidromet.ru/
- 2. Kerr, Paul F. Tungsten Mineralization in the United States. New York. Columbia University, 1946, p. 241.
- $3. \quad http://www.chemicool.com/elements/tungsten.html$

Development of complex preparation system of finished petrol fuels V.V. Kurtukov

Научный руководитель — к.т.н., доцент, Н.В. Чеканцев Лингвист — ст. преподаватель, А.А. Сыскина Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia

Nowadays, one of the main sources of income for the majority of oil refineries is production and selling of motor fuels, including high-octane petrol. It is acquired as a result of compounding – blending different petrol components: straight-run petrol, secondary oil refining process products (catalytic reforming, isomerization, cracking, alkylation etc.), various high-octane additives and antidetonation agents designed to raise characteristics of resulting petrol fuels.

While planning production of finished petrol fuels, many enterprises use special computer-based modeling systems designed to solve wide range of tasks. However, the main problem of such programs is that practically none of them take into account the fact that antiknock rating (one of the most essential exploitation properties of the fuel), or its numerical equivalent – octane number, is not an additive property, i.e. octane number of the resulting compound is not equal to the weighted sum of octane numbers of its components. This can lead to differences between expected and real octane numbers of finished petrol fuels. The reasons of these deviations are intermolecular interactions of hydrocarbons included into the petrol. It was discovered that intermolecular interaction forces are directly depending on hydrocarbon molecular polarity.

Molecular polarity, in its turn, can be characterized with dipole moment magnitude as we can estimate mutual influence of atoms and bonds in the molecules judging by it, and antiknock rating is an integral characteristic of chemical reactivity which directly depends on the molecular structure.

There is a modeling system of preparation of finished petrol fuels created in the Department of Chemical Technology and Chemical Cybernetics of Tomsk Polytechnic University. It includes stages of obtainment of basic motor fuel components – isomerization and reforming processes.

Baseline data for this modeling system is material acquired from chromatographic analysis of components for blending. The system allows to estimate characteristics of both separate currents and their mixtures containing, among other things, special additives and agents. The resulting software product allows to calculate optimal balance between components in order to get required petrol fuel corresponding to requirements of ecological standards. Also, the system takes into account concentration limitations of certain substances (e.g. benzene, olefins), density requirements and saturated vapour pressure standards for finished petrol fuels. Moreover, this complex modeling system is easily integrated into chemical plant database, allowing to calculate and provide recommendations in real-time mode.

The system considers both nonadditivity of blending currents depending on feedstock characteristics and influence of composition and volume of treated raw materials, as well as catalyst activity changes and antidetonation agents influence. After conducting calculations using developed models it was mentioned that average absolute deviation of expected data from experimental information does not exceed 5 % (the result is comparable to the operational margin of chromatographic analysis), proving the adequacy of the acquired models.

Utilization of complex modeling system may allow to lower the risks of producing off-grade batches of petrol fuels, diminish the overconsumption of valuable high-quality components and optimize feedstock distribution between technological processing units of a refinery.

Influence of current density and the concentration of electrolytes KCL on the electrochemical oxidation of copper under the action of alternating current

M.I. Lezhnina

Research supervisor: PhD, docent D.A. Gorlushko Linguistic adviser: senior lecturer A.A. Syskina National Research Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia kalipoki@sibmail.com

Currently, the most current issue in the production of nanopowders is receiving oxides of metals with advanced properties like a high purity of product, developed specific surface of material.

Electrochemical synthesis of metal oxide on an alternating current allows to receive metal oxides with a nominal diameter of primary particles in the nanometer range. High dispersion, developed surface, the presence of predominant quantity of mesopores and low content of impurities in the products of the electrochemical synthesis of positively distinguish them from metal oxides prepared by other methods [1, 4].

The main advantage of this method is the ability to produce high-purity oxides and hydroxides. Control of electrical parameters of the electrolysis process allows you to create a set of dispersion powders that also increases its practical value. It is known that the greatest influence on the speed of formation of phase metal oxides impact the following factors: the composition and concentration of the electrolyte, temperature and density of the electrolysis of alternating current [2, 4]. During researches it was determined that density of alternating current is the technological parameter which is most intensifying process of electrolysis. In most cases the specific surface area of oxides of metals grows with increase in density of alternating current.

One of the most important trends of the existing industrial methods for inorganic substances by electrolysis is the intensification of electrochemical processes by increasing the current density, in spite of the increase consumption of electric power. Economic efficiency in this case is achieved by increasing the productivity of the electrolysers and reducing capital costs and significantly improving the quality of products.

The purpose of this research work was to study change of speed of destruction of copper at electrolysis by alternating current of industrial frequency in solution of KCl. The experiments were performed at constant temperature (90 °C) and a current density of 1 and 2 A/cm², the concentration of the electrolyte solution was varied from 3 to 25 %. Speed of destruction of copper was determined by a decrease of weight of electrodes by a weight method [5]. According to the data received during experiments dependence of speed of destruction of copper on concentration of electrolyte was constructed at a constant temperature and the current density, presented in fig. 1.

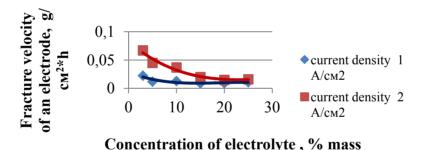


Fig. 1. Fracture velocity dependence of the electrode from concentration of electrolyte at the constant temperature (90 °C) and current density (1 and 2 A/cm²)

From fig. 1 it is clear that with increase of concentration of KCl in the range of 3–25 % mass. oxidation rate of copper decreases. The maximum oxidation rate observed in 3 % solution of KCl, it is 0.0226 and 0.067 g/cm² · h respectively. Proceeding from the received results, it is possible to conclude that when current density is increases the rate of destruction of the electrode is also increasing. Also fracture velocity of copper electrode depends on the chemical nature of the oxides which are formed on the surface of the electrode and rising with increase current density at the analyzing temperature [4]. Thus, to increase capacity it is necessary to increase current density to an optimum level.

References

- Konovalov D.V., Korobochkin V.V., Hanova E.A. Electrochemical synthesis of zinc oxide on alternating current // TPU News. - Tomsk, 2003. - T. 306. -No. 5. - Page 67-71.
- 2. Korobochkin V.V., Kosintsev V.I., Bystritsky L.D. Kowalewski E.P. Aluminum hydroxide gel receiving by electrolysis on alternating current // Inorganic materials. 2002. T. 38. No. 9. Page 1087-1090.

Integrated schemes of oil distillation

T.Y. Matveyeva

Scientific supervisor – PhD in Engineering, docent, M.A. Samborskaya Linguistic supervisor – Senior teacher, A.A. Syskina National research Tomsk polytechnic university tranya-m@mail.ru

Syntheses of optimal distillation flowsheets are among the most challenging problems of the chemical industry because of the following factors:

- 1. Distillation is the most widely used method of separation.
- 2. Distillation is a very power-consuming technique, up to 70% of the total power consumption in basic organic and petrochemical syntheses is spent for separation.
- 3. The problem of optimal distillation design has high dimensionality, because the number of possible flowsheet grows tremendously with increasing number of fractions to be separated [1].

To save energy and increase the resource efficiency integrated schemes of oil distillation were developed, among which DWC (Dividing wall column), Petlyuk column, Kaibel column, etc. These distillation technologies based on use of column sequences with fully and partially coupled streams.

Authors [2] developed the ways of energy saving by access of distillation to thermodynamically reversible process. The main ideas of reversible distillation were taken for creation of rectification schemes with thermally and material coupled streams.

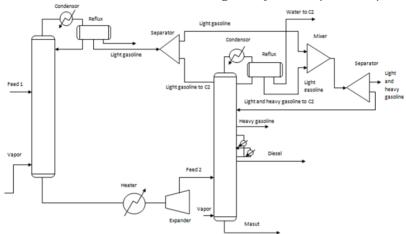
The main trouble is the occurring of inconvertible mixing process – it results in entropy production enhancement and reduces thermodynamical efficiency of distillation.

Thermodynamically reversible distillation is an ideal process, but in real schemes some features of this process can be used:

- 1. Intermediate heat supply
- 2. Distillation with fully separated compounds, which has intermediate relative volatility, between bottom and overhead products.

There are two most widely used integrated schemes: FTCDS (Full thermal and material coupled distillation system) and PTCDS (Partial thermal and material coupled distillation system). FTCDS is difficult to control. PTCDS is the middle variant between classic rectification and FTCDS, it reduces energy consumption on distillation to 30 %.

There is one variant of realization integrated system in operational plant.



Picture. Real Partially integrated oil distillation scheme

In this flowsheet partial thermal and material integration presents. - First column (C1) serves as prefractionator, it separates crude oil to two products: light gasoline fraction and residue. All intermediate fractions are distributed between these two flows. There is such element of integration as stream mixing: overhead products of C1 and C2 are mixed and then used as reflux of the two columns. Presented distillation system makes possible energy and resource saving.

Integrated refinery is complex to control because of technological restraining and occurrence of steady-state multiplicity; nevertheless these difficulties can be overcome with help of mathematical modeling.

References

- 1. Timoshenko A.V. Topological and Graph-Theoretic Approach to Distillation Flowsheet Syntheses and Analysis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2004. V. 38. № 4. P. 366-374.
- 2. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тациевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. Энергосбережение в ректификации с использованием комплексов со связанными потоками // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 28-38.

Voltammetric determination of cholesterol with 4-aminoantipyrine A.A. Mihaylov, E.V. Derina, E.V. Dorozhko

Scientific supervisor – Dr., professor, E.I. Korotkova Linguistic advisor – assistant professor, A.N. Oleinik Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, cleoyl@gmail.com

High serum cholesterol level is correlated with arteriosclerosis, hypertension, myocardial infarction and lipid metabolism dysfunction [1]. That is why determination of cholesterol is important in clinical practice. A variety of different analytical techniques for cholesterol detection have been proposed. They are usually based on spectrophotometry, chromatography or enzymatic interactions [2]. All that techniques have their own advantages and disadvantages. For example, spectrophotometric methods are reproducible, sensitive and accurate, but require comlex and time-consuming sample preparation. Chromatographic techniques are sensitive and accurate, but require as spectrophotometric techniques time-consuming sample preparation and high qualification of personnel. Enzymatic techniques are simple, rapid, specific, do not require sample preparation, but have low sensitiveness and low reproducibility. Voltammetric techniques have not described disadvantages. That is why, in this study voltammetry was selected as a method of cholesterol determination.

Experiments were carried out with a three-electrode cell in which the glassy carbon electrode and silver chloride electrode were used as a working electrode and a counter electrode, respectively. All potentials were measured and reported against the external silver chloride reference electrode with 0,1 M KCl solution. The surface of the working electrode was polished on fine emery paper. Finally, the electrode was rinsed with water and dried before use.

Standard solutions for electrochemical experiments were prepared by dissolving a suitable amount of cholesterol in an ethyl alcohol. The stock solution was stored in the dark and cool. Background solution was prepared by dissolving standard powder of NaClO₄ in 1 L volumetric flask.

All voltammetric experiments were performed using an electrochemical analyzer ("Polyant" Ltd., Tomsk).

Cholesterol have no its own electrochemical signal, that is why, a signal of 4-aminoantipyrine (4-AAP) was used in this study. The decreasing of 4-AAP peak is relevant to cholesterol concentration in cell. Voltammetry on glass carbon electrode was used to explore the voltammetric behaviour of cholesterol and the obtained voltammograms (Fig. 1) showed an oxidation peak around 0.410 V vs Ag/AgCl. The shape of the voltammogram, and the

heights of the maximum peak currents, depend on the scan rate, the optimum value being 30 my s^{-1} .

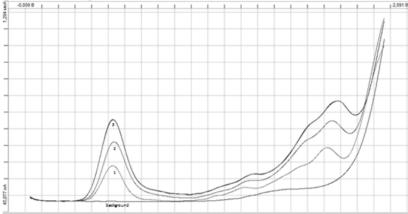


Fig. 1. Voltammogram ($v = 30 \text{ my s}^{-1}$) without 4-aminoantipyrine (background) and with $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ cholesterol (1), $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ cholesterol (2), $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

It is planned to develop this electrochemical technique and to apply it in real bioobjects.

This study was supported by Grant FCP "Scientific and Science-pedagogical personnel of innovative Russia" № 14.B37.21.1183

References

- 1. Bongiovanni C., Ferri T., Poscia A., Varalli M., Santucci R., Desideri A. An elretrochemical multienzymatic biosensor for determination of cholesterol // Bioelectrochemistry № 54, 2001, p. 17-22.
- Nakaminami T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H. Amperometric determination of total serum cholesterol at gold electrodes covalently modified with cholesterol oxidase and cholesterol esterase with cholesterol use thionin as an electron mediator // Analytical Chemistry, Vol. 71, No. 5, 1999, p. 1068-1076.

Studying the inhibitory effect of *Populus tremula* bark extract on the activity of enzymes

L.K. Mingazheva

Scientific supervisor - Associate professor, PhD M.L. Belyanin Linguist - Dr. P.S. L.V. Maletina Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, vinsent 422@mail.ru

Abstract. Opisthorchiasis is one of the most prevalent helminthisms in Russia. *Populus tremula* bark extract is used as anthelminthic remedy. It was shown that *the* extract contains salireposide, salicin, caffeic acid, salicily salicin, tremulacin. The purpose of this paper was to study inhibitory effect of these substances on the enzyme activity. Yeast leucine aminopeptidase, yeast ATPase and human salivary amylase were tested. The study showed that the *P. tremula* bark extract inhibits all three enzymes, but although examined substances show the inhibitory effect on the enzymes none of them is as effective as the extract.

Opisthorchiasis is one of the most prevalent helminthisms in Russia. The Western Siberia region is known to be among the most dangerous locations of opisthorchiasis in the world. The infection rate among the local population in the area is considered to be 70-80 % [1]. Opisthorchiasis may cause development of cholangiocarcinoma [2].

Populus tremula bark drug is used as anthelminthic remedy [3]. Photochemical analysis showed presence of salireposide (1), saliciloyl salicin (2), salicin (3), tremulacin (4), caffeic acid (5), ferulic acid (6), vanillic acid (7) in *P.tremula* bark [4].

Information regarding effect of particular substances contained in *P.tremula* bark on enzymes is lacking. Thus, as part of our ongoing in vitro characterization of this substances as Opisthorchis enzymes inhibitors, we

have investigated inhibitory effect of substances 1-5 and P.tremula bark extract on enzymes, obtained from different available sources.

Three enzymes were studied: leucine aminopeptidase, ATPase, amylase. As a source of enzymes yeast extract was used for leucine aminopeptidase and ATPase and human saliva for amylase. Inhibitory effect analysis was carried out according to 5. The results are shown in table 1.

	leucine peptidase		ATI	Pase	amylase		
	% inhibi- tion	Conc., µM	% inhi- bition	Conc., µM	% inhi- bition	Conc., (µM)	
P.tremula bark extract	46,8	0,54 mg/ml	16,5	0,04 mg/ml	48,2	1,11 mg/ml	
Tremulacin	49,67	1,01	19,07	0,08	0	0,54	
Salireposide	55,95	1,31	0	0,10	0	0,70	
Caffeic acid	77,78	2,96	15,5	0,23	0	1,59	
Saliciloyl salicin	25,88	1,31	4,6	0,10	0	0,70	
Salicin	0	1,86	20	0,15	0	0,10	

Percent inhibition value was calculated using eq. 1 for leucine aminopeptidase and ATPase, and using eq. 2 for amylase.

$$\% inhibition value = \frac{D_{control} - D_{sample}}{D_{comple}} * 100\%$$
 (1)

%inhibition value =
$$\frac{D_{\text{control}} - D_{\text{sample}}}{D_{\text{sample}}} * 100\%$$
%inhibition value =
$$\left(1 - \frac{D_{\text{control}} - D_{\text{sample}}}{D_{\text{control}} - D_{\text{enzyme}}}\right) * 100$$
(2)

D – optical density.

The findings suggest that the *P.tremula* bark extract is capable of inhibiting all three enzymes, but none of examined substances is as effective as the extract. It may be explained by synergetic action of several extract components or by presence of more effective inhibitors with unspecified structure or undetected inhibitory activity in *P.tremula* bark extract.

References

- 1. Bronstein A.M., Tokmalev K.M. Human parasitic diseases: protozoal diseases and helminthiasis. Moscow.: PFUR press, 2002. 207 p.
- 2. Smout M.J., Sripa B., Laha T., Mulvenna J., Gasser R.B., Young N.D., Bethony J.M., Brindleye P.J., Loukas A. // Mol. BioSyst. 2011. № 7. P. 1367-1375.
- 3. Patent RF 2162701 «Method of preparation of medicine with antiopisthorchiasic activity». BI. 2001. № 4.
- 4. Thieme H., Benecke R. // Die Pharmazie. 1970. № 25. P. 780.
- 5. Bissvanger H. Practical enzymology. Moscow.: Binom. 2010. 328 p.

Creating new filtering system for water purification from various types of contamination in country houses

A.Yu. Mosolkov, D.V. Martemyanov, A.V. Rykov

Scientific Supervisor: Ph.D. S.P. Zhuravkov Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, ornitolog99@gmail.com

Today the state of our environmentleaves much to be desired and that is why we need to use effective water treatment systems in construction of country houses [1]. The market of water treatment system has a wide variety of names, manufacturers and designs [2]. We must focus on the water purification from iron and manganese, hardness as well as microbiologic contamination. In addition to the above, we should purify water from dissolved gases and make organoleptic properties better, adjust pH and concentration of organic contaminants on the way out from the complex [3]. The purpose of this paper is todescribewater treatment system for country houses, and choice of necessary equipment, as well as selection and development of sorption materials.

There are the following basic equipment in the water treatment system:

- mechanical filter;
- storage tank;
- aeration column:
- column with deferrizing filling;
- column for water softening;
- three sorption modules.

Beside standard water treatment equipment and materials, the most effective catalytic materials for deferrizing of water (AC and MC) and reagentless water softener SOFTNOR is selected. AC and MC sorbents will ensure effective oxidation of Fe (II) to Fe (III), and the softener SOFTNOR will remove hardness without reagent.

Originality of this system is nano sorption filtering material, which is put into one of three filtering modules. This sorbate ensures effective purification of water from chemical and microbiological contaminants. The essence of this design is modification of inert porous supporter by nanoparticles of oxyhydroxide of aluminium and immobilization of particles of copper on its surface. This combination ensures effective water purification from chemical substances and microbiological contaminants, and also adds bacteriostatic and bactericidal properties to material.

For the work, five samples of new materials with the different content of active component were chosen. Results are presented in table 1.

1 11 2 1 2 0	pendence square or samples is	om voidine
№	S_{sa} , m^2/g	$ m V_{sv}$ pores, $ m sm^3/g$
1	29	0,012
2	41	0,018
3	119	0,051
4	99	0,043
5	36	0,015

Table 1. Dependence square of samples from volume

From these measurements, it is clear that with increasein the active component in sorbentincreasing of specific surface area of material may be seen. Sorption researches of the material were also conducted.

Water treatment system for water purification is created that comply with a number of objectives. The necessary equipment and materials from different manufacturers for system working is selected. The new type of nano sorption filtering material is developed, five samples of sorbent are chosen and physical, chemical and sorption properties are defined.

References

- 1. Ekologiya goroda: Uchebnik. K.: Libra, 2000. 464 s.
- 2. Ekologiya: uchebnik / pod redaktsiyey Tyagunova G.V, Yaroshenko Yu.G. M.: IntermetInzhiniring, 2000. 300 s.
- Mazur I.I., Moldavanov O.I., Shishov V.N. Inzhenernaya ekologiya. Obshchiy kurs. Spravoch. posobiye / Pod red. Mazura I.I. – M.: Vyssh. shkola, 1996. – T. 2. – 638 s.

Analgesic and anticonvulsant activity of Alfredia cernua extract R.N. Mustafin

Scientific supervisor: Professor A.A. Bakibaev Linguistic advisor: Senior Lecturer A.A. Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, rustamustaf@sibmail.com

Alfredia cernua (L.) Cass. is the Siberian (Asian) perennial, used in Altay's folk medicine for treatment of nervous diseases, convulsion and as a painkiller [1]. Pharmacological research results tell about antioxidant, nootropic, anxiolytic and antidepressant effects of Alfredia c. aerial part's extract.

The aim of the work is to study analgesic and anticonvulsant activity of Alfredia cernua extract with 40 % ethanol [2, 3].

Extract was obtained with 40 % ethanol processing of Alfredia herbs during 2 hours at 80-85 °C with ratio of raw-solvent = 1-12. After the re-

moval of ethanol ($t \le 50$ °C) amount of flavonoids is 0,8 % in terms of quercetin in the extract. Dry residue is of 22 %.

Studies were performed with 216 white outbreed mice, weight 20-28 grams. Experiments were carried out in autumn and winter.

Analgesic activity was studied by «acetic acid-induced writhing test». Writhes were caused with intraperitoneal injection of 0,75 % acetic acid, whereupon number of writhes were counted during 15 minute. Extract in doses 10; 50; 100; 200 mg/kg and metamizol sodium (300 mg/kg) as comparator were introduced.

Anticonvulsant activity of extract was studied with methods of strychnine-induced and thiosemicarbazide-induced convulsions. Strychnine was injected in dose of 2 mg/kg subcutaneously one hour prior to the experiment. Thiosemicarbazide in dose 28 mg/kg was injected intraperitoneally half an hour after administration of extract. The effect was assessed by change in time of the onset of convulsions, the number of convulsions and lifetime after injection [4].

With the introduction of the extract in acetic acid-induced writhing test the data values were comparable to values of metamizol sodium group. In doses of 100 mg/kg extract increases 2,2 times the latency time of onset of pain response and decreases 3,2 times the number of writhes ($p \le 0,05$).

In doses of 200 mg/kg extract increased 1,7 times the latency time of pain, the number of writhes decreased 1,8 times. Analgesic properties of Alfredia cernua extract can be connected with activity of its flavonoids.

The use of the extract of Alfredia cernua has anticonvulsant effect; this fact validates the data of traditional medicine. In model of strychnine-induced convulsions extract in doses of 50 and 200 mg/kg evinced the most pronounced effect. Introduction of extract in dose of 50 mg/kg not only reduces total time of convulsion and increases lifetime by 32 % and time of convulsion start by 31 %.

Extract in dose of 200 mg/kg minimizes the duration of convulsion in mice that received strychnine and reduced number of convulsive episodes by 25 %.

Administration of the extract did not affect the time of onset of convulsions and lifetime of mice in case of thiosemicarbazide administration. High doses of extract reduced number of convulsive episodes.

Among other mechanisms of extract anticonvulsant action the most likely one is the inhibition of neuronal excitability abnormality. Such effect can be mediated by flavonoids [5], which are contained in the plant - quercetin dihydroquercetin, luteolin, apigenin, isoquercitrin, luteolin-7-glucoside [6] – but it does not exclude the influence of other groups of biologi-

cally active compounds. Apparently inhibition of neuronal excitability also causes analgesic effect of the extract.

- 1. Nikiforov Yu.V. Healing Herbs of the Altai. Biisk: Katun, 2002. 200 p.
- Mustafin R.N., Zelenskaya K.L, Shilova I.V., Suslov N.I., Bakibaev A.A. // Chemistry of plant raw materials. 2012. № 1. Pp. 211-214.
- Mustafin R.N., Shilova I.V., Suslov N.I. // Plant resources. 2011. V. 47. № 3. Pp. 130-136.
- Khabriev R.U. Guideline for experimental (preclinical) studies of new pharmacological agents. Moscow. Medicine, 2005. 832 p.
- 5. Ray Sahelian M.D. // Planta medica. 2004. № 70. Pp. 1008-1011.
- Shilova I.V. Autoref. ... doc. pharm. sciences. Pyatigorsk: Pyatigorsk state pharmaceutical academy, 2010, 48 p.

The application of nanopowders in the production of high heat conducting ceramics

K.R. Omurbekova, A.V. Volkova

Scientific supervisor: Candidate of technical science, A.A. Ditts, linguistic supervisor: Candidate of pedagocical science, L.V. Maletina Tomsk Polytechnic University

30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, Omur kymbat@mail.ru

Introduction. Ceramics based on aluminum nitride will replace ceramics from beryllium oxide, because the original BeO powders are highly toxic and have harmful effects as on human body (carcinogenic) and on environment. At present, all ceramics with high thermal conductivity, as AlN, and BeO, come to Russia only by import.

Ceramic based on aluminum nitride (AlN) with high heat-conductivity are intended to use in electronics and electrical engineering, primarily as substrate material for large power and microwave semiconductor devices (diodes, transistors, thyristors), chips, micro assemblies and multiple-chip modules, and thermal modules, power LEDs substrates and other components and devices, where high dielectric properties, strength and thermal conductivity of material are required.

Materials. In this research we used aluminum nitride manufactured by HC Starck Grade B.In order to reduce the sintering temperature of the aluminum nitride was injected yttrium oxide powder with a different particle size distribution, produced by HC Starck Grade C and ABCR Karlsruhe produced by nanopowder.

According to X-ray analysis performed on a diffractometer Shimadzu XRD - 7000 aluminum nitride has single phase as yttrium oxide powders. Electron microscopy data confirmed by laser granulometry data of particle size obtained by laser diffraction analyzer SALD 7101 are presented in Ta-

ble 1. Yttrium oxide nanopowder by microscopy data presented by agglomerates, such agglomeration is typical for the most of nanopowders.

Table 1. Powder particle size

Powder	Pa	rticle size, μm	
rowder	D_{10}	D_{50}	D_{90}
AlN	0,612	4,511	9,187
Y2O3	0,889	3,022	11,910
Y2O3 nano	0,532	1,509	3,305

To break up agglomerates ultrasound and mechanical exposure, pretreatment in a globe mill in solvent medium were used, which are presented in Table 2. The destruction of the agglomerates were conducted under the influence of ultrasonic and mechanical globe milling. The data are presented in Table 3

Table 2. The granulometry data of yttrium oxide powders after different treatments

novidou	Method of deag-	Particle size, μm					
powder	glomeration	\mathbf{D}_{10}	\mathbf{D}_{50}	D_{90}			
V.O.	UZ	0,527	1,482	3,227			
Y_2O_3	Mech	0,766	2,793	10,904			
Y_2O_3	UZ	0,132	0,809	1,305			
nano	Mech	0,531	1,494	3,252			

Initial powders mixed by chosen mode previously [1], are prepared in this way polydisperse charge then was mixed with a plasticizer. Granulate for pressing was prepared on a temporary bond. Its content was ranged up to 4 % of mass. Sintering of the samples were carried out in a high-temperature graphite furnace in a nitrogen atmosphere. To reduce the impact of temperature gradients generated in the furnace, to protect the samples a capsule from boron nitride with ground covers was used.

Conclusion. The obtained ceramics has a difference in the structure and properties. This difference is mainly due to the difference in size distribution of sintering additives. Ceramics with application as sintering additives micron powder of yttrium oxide has a good density, low water absorption, high heat conductivity (table 3). The ununiformity distribution of sintering additives, sintering additives grain size is 10 microns. Ceramics with application of yttrium oxide nanopowder using as sintering additive has excellent microstructure. The distribution of sintering additives is more uniform, the average grain size of sintering additives from is1 to 2 mm. The properties of ceramics are higher than with micron powders. Nanopowder application allows to provide uniform distribution of yttrium oxide, and thus organize more qualitative purification of aluminum nitride grid from oxygen, linking

it to yttrium aluminum phase, thereby reducing its concentration and the phonons scattering. The application of yttrium oxide nanopowders does not significantly increase the cost of the obtained ceramics because its content is less than 3 % of mass.

Table 3. Obtained ceramics properties

Ceramics with	Rel. density, %	Water absorp- tion, %	Thermal conductivity, W/m•K
Y_2O_3	97	0,01	160
Y ₂ O ₃ nano	99	0,005	174

References

1. Ditts A.A., N.A. Mitin, Zemnitsky A.Y., Pestretzoff N.E., Larin K.V. Obtaining high-heat materials of aluminum nitride // Trans. Physics. - 2012 – 55 T. - № 5/2 - C. 110-113.

Designing PVT-model of the formation fluid for a deposit of Tomsk Region

E.A. Osipenko

Research supervisor - E.A. Kuzmenko, associate professor Linguistic advisor — A.A. Syskina, senior lecturer Tomsk Polytechnic University 30 Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia, osipenkoea90@mail.ru

State change of natural hydrocarbons systems determines mass exchange in the processes of development and exploitation of natural gas and oil. Awareness of regularity of state change, ability to predict and analyze are needed for a qualified calculation of mineable resources, designing, oil pool development, field processing, serial processing and transportation of extracted raw materials, development of methods to increase condenser and oil recovery.

The formation fluid is a volatile oil and belongs to a class of hydrocarbon systems that are intermediate in composition and phase behavior between typical oil and gas condensate. Volatile oil is impossible to distinguish from gas condensate, based on the characteristics of well production to the surface [1]. Therefore, a relevant problem of a PVT- simulation of volatile oil to clarify the phase behavior of the hydrocarbon system and to verify the results of laboratory experiments arises.

For designing the model software package ECLIPSE, module PVTi, is used, this allows using experimental data to create the equation of state for the formation fluid. With help of the program PVTi the following experiments were simulated: the calculation of the saturation pressure, vapor-liq-

uid equilibrium, the standard separation, stage separation, differential liberation.

The resulting model allows accurate predicting of the value of the saturation pressure, density, viscosity, gas content and the volumetric ratio of crude oil, density, viscosity of the oil, gas content and volume ratio of the stages of separation and differential liberation, phase state of the reservoir fluid in the reservoir.

For the most reliable description of behavior of formation fluid selection equation of state was applied. It was found out that a more appropriate model, with greater predictive power may be obtained by using the three-parameter Peng-Robinson equation in the calculation.

In PVTi program a phase diagram of the formation fluid was also drawn, demonstrating that the investigated formation fluid is a type of "volatile oil" (Fig. 1).

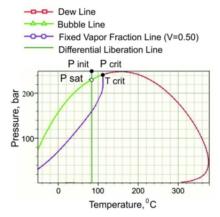


Figure 1. The phase diagram of the formation fluid at the deposit

The diagram allows determining the critical pressure, temperature and saturation pressure of formation fluid, and visually verifying that this oil field is near-critical state.

Also using ProSim Ternary Diagram a triple chart of formation fluid was constructed and combined with a triple diagram obtained in Cronquist [2] based on the analysis of a large number of experiments.

The resulting graph shows that the studied reservoir mixture is a transitional type between typical black oil and gas condensate (volatile oil).

Thus, in the work a PVT-model of formation fluid was created; selection equation of state was applied, allowing to describe more adequately the behavior of formation fluid; the phase diagram of the formation fluid was obtained; ternary diagram of the reservoir fluid was drawn, it was confirmed

that the investigated formation fluid is rarely found in nature as a transitional type between typical oil (black oil) and condensate, called volatile oil.

References

- Brusilovsky A.I. Phase changes in exploitation deposits of oil and gas. M.: Graal', 2002. - 575 p.
- Cronquist C. Evaluation and exploitation of reservoirs with volatile oil // Oil, Gas and Petrochemistry abroad. - 1979. - № 4.

Influence of promoters on state of gold supported on mesoporous silica R. V'elez, $R\'abago^I$

Scientific advisers – O.A. Martynyuk^{2,3}, Ph.D., H. Tiznado³, Ph.D.

¹Universidad Autónoma de Baja California

Km. 103 Carretera Tijuana – Ensenada, CP. 22800

Ensenada, B.C., México

²Tomsk Polytechnic University

30 Lenin av., Tomsk, 634050, Russia

³Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM

Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP. 22800

Ensenada, B.C. México, oxanam@cnyn.unam.mx

Introduction

Hexagonal mesoporous silica (HMS) has a strong potential in catalysis due to their high surface area and large pore volume, tunable pore size with a narrow distribution, and good chemical and/or thermal stability. These properties of HMS materials make them potentially suitable for catalysis. Metal modified HMS support exhibit different redox and acidic properties and can show higher stability and activity in catalytic processes. In same time the modification of the HMS support can help to stabilize nanoparticles preventing their aggregation.

Supported gold nanoparticles attract great attention due to unique catalytic activity at low temperature in low-temperature CO oxidation, liquid phase oxidation of alcohols and other important processes for industry. The catalytic activity of gold catalysts critically depends on the support material, promoters, the method preparation of catalysts, gold particle size and etc. The nature of different Au sites is considered as one of the most important for their catalytic activity. Infrared spectroscopy of CO adsorption has been widely used for study of electronic state of gold nanospecies.

The aim of the present work is investigation of variation in electronic state of gold nanospecies in supported catalysts with some promoters (Ce, Fe, La, Mg) after redox pretreatments.

Experimental

Gold catalyst prepared by co-precipitation (Me-HMS) and impregnation (Me/HMS) Ce-, Fe-, La-, Mg-modified hexagonal mesoporous silica with $Au(C_2N_2H_4)_2Cl_3$ solution.

The FTIR spectra of CO adsorbed on the catalysts were recorded at a resolution of 4 cm⁻¹ by using a Bruker Tensor 27 Fourier transformed infrared (FTIR) spectrometer in transmittance mode. In situ experiments were carried out in a quartz cell with NaCl windows capable of working at temperatures from 100 to 500 °C and pressures from 10⁻² to 760 Torr.

The powder catalyst samples were pressed into self-supporting disks 13 mm in diameter and less than 20 mg in weight and placed at the center of the cell. They were then exposed to set pressures of carbon monoxide (Matheson Research grade) without further purification.

The CO adsorption FTIR experiments were performed after the sample pretreatments in vacuum, oxygen (100 Torr), hydrogen (100 Torr) at different temperatures (100, 300, 500 °C) for 1 hour.

Results and discussion

The electronic state of different Au species supported on Ce, Fe-modified hexagonal mesoporous silica has been studied by infrared spectroscopy of adsorbed CO. The spectrums of the samples contain pronounced absorption bands (a.b.) at 2171, 2131, 2118-2120, 2106, 2058-2069 cm⁻¹. The most researchers attributed a.b. at 2171 cm⁻¹ to Au+-CO complex with high effective charge close to +1. The signals at 2118-2120 cm⁻¹ is characteristic for carbonyls of the Au⁰-CO type on metallic gold particles. The region 2058-2069 cm⁻¹ is characteristic for carbonyls of the Au⁰-CO type on metallic gold particles (bigger than species characterized by a.b. 2120 cm⁻¹). Few reports demonstrated that the bands in the range 2058-2069 cm⁻¹ may be attributed to negatively charged gold carbonyls Au⁸-CO. CO adsorption on Au³⁺ ions is very weak and usually is not observed in IR spectra; however, some authors assign signals at 2170-2180 cm⁻¹ to Au³⁺-CO carbonyls.

The study of the IR spectra at room temperature CO adsorption led to conclusion about the presence of three types of gold carbonyls (Au⁺-CO, Au⁰-CO and Au^{δ +}-CO) in all spectra of the as prepared sample and the one pretreated with O₂. Increasing the pretreatment temperature led to the oxidation of Au⁺ to Au^{δ +} and Au⁰ to Au^{δ +}. The number and intensity of the Au⁰-CO peaks increases with increasing the reduction temperature. Usually the as-prepared catalysts contain mainly Au^{δ +} ions, which are reduced to Au⁺, Au^{δ +} and Au⁰ during hydrogen pretreatment.

IR spectroscopic measurements showed that every catalyst contain at least three states of supported gold: Au^0 neutral metal particles, ions Au^+ and a number of partly charged states Au^{δ^+} with different effective charge.

 Au^+ and $Au_n^{\ \delta^+}$ states are rather stable, probably, due to strong metal-support interaction. These states may be catalytically active sites of supported gold. The shift for the metal carbonyls Au^0 -CO can attributed due to the aggregation of metal clusters.

The influence of electronic state of gold species varied by addition of different promoters on redox pretreatments and catalytic properties is discussed

Research of crystal structure of cesium tetrafluorobromate

A.V. Rybakov, S.I. Ivlev, V.I. Sobolev

Scientific Supervisor: PhD R.V. Ostvald Linguistic Advisor: senior lecturer N.N. Zyablova Tomsk Polytechnic University 30, Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050 Andrey374@mail.ru

Tetrafluorobromates of alkali and alkaline-earth metals which have molecular formula $Me(BrF_4)_n$ are perspective fluorinating agents in various fields of chemical technology. Despite noticeable number of the research works devoted to this class of compounds, many of their physical and chemical properties are either absent in literature or defined with poor degree of reliance. The main reason for this is the extremely high reactivity of all tetrafluorobromates which makes direct measurement of their properties complicated [1].

This problem can be partially solved by using modern methods of solidstate chemistry which allow to estimate the values of some physical and chemical properties of individual compounds with sufficient accuracy. However, the crystal structures, which are essential for such calculations, are not determined for all tetrafluorobromates yet. That is why the purpose of this work is to determine the crystal structure of cesium tetrafluorobromate.

Cesium tetrafluorobromate synthesis was carried out according to the methodology [2], which is based on the following reaction:

$$CsF + BrF_3 \rightarrow CsBrF_4$$

The reactor was filled with bromine trifluoride and freon, the cesium fluoride was put into the reactor by portions, then the mixture was agitated during one hour. In an hour after agitation the system was heated up to freon boiling point. Evaporating freon transferred to the catching system for condensation and purification. Obtained cesium tetrafluorobromate was kept in a sealed teflon container under argon atmosphere.

The structure determination was carried out by means of powder X-rays diffraction analysis. The diffraction study was done on Stadi-P diffractometer (Stoe, Germany) using $CuK\alpha$ radiation with a germanium monochromator and a Mythen1K detector. The measurements were carried out in 0.3 mm glass capillaries in Debye-Scherrer geometry. The angle step was set to 0.03 ° with the acquisition time of 20 seconds.

The obtained powder pattern was indexed using WinXPow software. The only one solution with the figure of merit considerably higher than average was found. According to this solution cesium tetrafluorobromate crystallizes in an orthorhombic centered lattice.

Further powder pattern processing was carried out in Jana2006 software [3] using ICSD crystallographic database. When investigating this database, it was found that $KBrF_4$ and $RbBrF_4$ were isostructural with $KAuF_4$ and $RbAuF_4$ respectively, therefore it was decided to suppose that $CsBrF_4$ compound is isostructural with the corresponding tetrafluoroaurate.

The main results of this crystallographic research are presented in table 1.

Table 1. The main results obtained from X-ray diffraction on CsBrF4 powder								
Space group	Lattice parameters, Å	Z	R_p	R _{all}				
	a=12.2770,							
Immm	<i>b</i> =6.8259,	4	0.0368	0.12				

c=5.6451

Table 1. The main results obtained from X-ray diffraction on CsBrF4 powder

For additional confirmation of accuracy of obtained data the *ab initio* calculation within DFT theory using the method of pseudopotentials in the ABINIT software [5] was carried out. The results obtained within this method have difference of several percent from the experimental data that, as a whole, confirms the correctness of this research.

References

- А.А. Опаловский. Фторгалогены щелочных металлов // Успехи химии. 1967. – Т. 36. – № 10. – С. 1674-1700.
- 2. Шагалов В.В. Дисс. «Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия» канд. хим. наук. Томск: ТПУ, 2010. 156 с.
- 3. Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L.(2006). Jan 2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- 4. Bergerhoff, G. & Brown, I.D. In "Crystallographic Databases", F.H. Allen et al. (Hrag.) Chester, International Union of Crystallography, (1987).
- X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, et al, Computer Phys. Commun. 180, 2582-2615 (2009).

Content of organic substances in bog waters of the Tom River low current

K.V. Ses

Scientific supervisors: Professor S.L. Shvartsev, PhD A.I. Matveenko National Research Tomsk Polytechnic University Tomsk, Russia, ses_ksenya@sibmail.com

The territory of Tomsk Oblast is characterized by high swamping of the region [1]. Significant water resources are concentrated in the swamps of the Tomsk region. Accordingly, the bog waters are subject to extensive research. Particular attention is paid to observation of the chemical content of bog waters. On the other hand, components of dissolved organic compounds, which are prevalent in swamp waters, are under investigated.

The purpose of this study is to investigate bog waters of the Murashka's lake to determine the quantitative content and features of the dissolved organic substances composition, to detect the specific classes of organic compounds in swamp waters.

Geochemistry of the bog waters has been investigated in the Tomsk Oblast, where there are relatively few oligotrophic swamp - Dark $(18.9 \ km^2)$, which is poorly drained. Thickness of peat varies from 3 to 6 meters. Occurrence depth of the bog waters reaches $0.3 \ meters$.

The area where water samples were collected during the field works in autumn 2012 is located on the bank of Murashka's lake. Peat has a lake genesis. Water samples were taken from the lake and 5 wells located at a distance of 30-50 cm from each other in an area of about 2 m².

The chemical analysis of waters was made in the accredited Hydrogeochemical Laboratory of Tomsk Polytechnic University. During field works analyzes of rapidly changing components were performed. The part of the selected samples was preserved and sent to the Institute of Oil Chemistry of the Russian Academy of Science (Siberian Branch) to conduct a detailed qualitative and quantitative analysis of the components of the dissolved organic substances. The results of water chemical analysis are shown in Table 1.

The obtained data show (Table 1) that all waters are sweets, subacid (total salt content varies from 17 to 60 mg/l), rarely acid (lime status (pH) is 3.9-5.9), calcium hydrocarbonate mineral waters or calcium - sodium, seldom calcium - magnesium and sodium - calcium according to the S.A. Shchukarev's classification. Content of the dissolved organic substances in terms of C_{org} ranges from 20 to 100 mg/l.

Table	Table 1. The Chemical Composition of the Bog Waters									
sample	Sampling	Depth sam- pling	che	ysical and emical atures		Content of organic substances				
Nº s	location	De	pН	TSC*	Corg*	Fa *	Ha *	Aqua- bitumoid	Hydro- carbons	OCC.
		m		mg/ l		m	ıg/ l		mkg	/ l
1	Lake	0,5	5,9	16,8	21,20	20,55	0,27	0,59	38,3	4,3
2	Hole 1	1	5,7	59,9	77,85	117,88	14,10	1,46	25,2	2,6
3	Hole. 2	1,2	4,3	25,6	72,80	125,82	11,98	1,71	33,7	3,2
4	Hole. 3	1,7	3,9	28,6	94,81	129,24	8,16	6,79	281,7	8,0
5	Hole. 4	3	4,0	26,1	80,29	124,00	10,50	1,16	6,3	8,4
6	Hole, 5	3.55	4.4	33.8	81.14	102.50	12.18	4.62	454.5	3.8

Investigated waters of the Murashka's lake area are presented by the different groups of organic compounds. There are carboxylic acids, hydrocarbons, aromatic compounds. The humic compounds are the main component of dissolved organic substances of inner-deposited and surface waters. Among humic compounds the fulvic acids prevail sharply, the contents of which exceeds considerably the content of humic acids in waters of Dark bog and reaches nearly 130 mg/l. Contents of organic substance are maximum in swamp water and minimum in lake water. The direct dependence between indicators of pH and C_{org} is not stated.

Apart from humic substances in bog waters the content of bituminous components and separate groups of hydrocarbons was investigated. Hydrocarbons in peat bog waters were mostly represented by alkanes. They are accounted for 74-86 % of all identified hydrocarbons.

In the lake water and peat deposit waters fatty acid prevails with the predominance of palmic acid among oxygen-containing compounds.

The detailed chemical analysis has revealed that in investigated waters there are various groups of organic compounds, including substances called «oil products», which reflect the nature of bituminous components of bog waters. The waters are rich in dissolved organic substances, total content of which greatly exceeds the amount of mineral salts. Consequently, these waters can be referred to as organogenic [2].

References

Sidorenko T.N., Zdvizhkov M.A. 1. Shvartsev S.L., Rasscazov N.M., Geochemistry of the natural water of Large Vasyugan Bog // Large Vasyugan

TSC - total salt content; Corg. - total content of organic compounds; Fa - fulvic acids; Ha - humic acids; OCC - oxygen-containing compounds.

- Bog. Contemporary conditions and development processes Tomsk: Atmosphere Optics Publishing House, RAS SB, 2002. P. 139–149.
- Shvartsev S.L., Serebrennikova O.V., Zdvizhkov M.A., Savichev O.G., Naimushina O.S. Geochemistry of natural water in the lower part of the Tom River basin (the South of Tomsk Oblast) // Geochemistry. 2012. P. 403–417.

Stable gas condensate Fractionation Unit design

E.V. Sheina

Supervisor of studies - Senior Lecturer O.A. Reutova Omsk F.M. Dostoevsky State University 644077, Omsk, Prospect Mira, 55 – A, iuneva.nova @ gmail.com

The main producers of stable gas condensate (SGC) in the Russian Federation are: Tyumen Region -47 %, Astrakhan Region -28 %, Orenburg region -19 % (2011 - 10.2 million tons). The advantages of stable gas condensate (SGC) as the primary distillation of raw materials are the high content of fractions boiling up to 350 °C, the lack of water and hydrocarbons C_1 - C_3 , and the salt content of less than 3 mg/l [1]. All this allows the refinery to process SGC without its desalting and dehydration and enhances the oil refining efficiency and motor fuel fractions distillate.

Design objective is to calculate the design and operating parameters of Stable gas condensate Fractionation Unit, provides products of required quality.

Goals of the project:

- 1. model development set in the software product «UniSim Design»;
- 2. for computer experiment: selection of optimal parameters for a required products (gasoline IBP 180 °C, a jet fuel, summer diesel fuel component).

Stable gas condensate Fractionation Unit model was developed in «Uni-Sim Design» software. Two-column configuration of crude distillation unit has a widespread application in Russian petroleum refining [2].

Preflash column function is a preliminary evaporation of light oil fractions to improve the clarity of their subsequent fractionation in the atmospheric column [3]. During the SGC processing the preflash column vapor capacity increases. While the developing Two-fractionators unit model (Figure 1) the raw materials features has been taken into account. The model includes process solutions as follows:

- atmospheric tower with two pumparounds and two side-strippers to provide the side cuts withdrawal;
- there are the jet fuel component withdrawal and reboiler heat supply in the first stripper;

- there is a withdrawal of summer diesel fuel component, heat supply is provided by steam for stripping light hydrocarbons.
- unstable gasoline combined into a single stream from two columns.

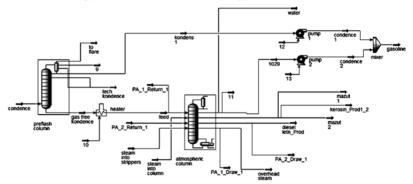


Fig. 1. Stable gas condensate Fractionation Unit model developed in «UniSim Design»

Conclusions:

- 1. Stable gas condensate Fractionation Unit model was developed in «UniSim Design». Process unit capacity is 137 000 kg/h.
- 2. The optimal process parameters was selected for the specified products manufacturing: gasoline fraction (IBP 1800,5 cm) 109 t/h, jet fuel 20 t/h, summer diesel fuel 7.5 t/h.

References

- Babynin A.A., Nisabullina A.I., Shuvalov A.S., Kharlampidi H.E. // Oil processing and petrochemistry. 2010 Number 5. p. 44-50.
- Bekirov T.M., Lanchakov G.A., Kabanov N.I. Processing of gas and condensate.

 Moscow: Nedra, 1999. 360 p.
- 3. Scott W. Golden. // Revamps & Operations. Ptq special report. 2005 p. 11-14.

Using of Ionic Liquids in polymerization process Anastasija V. Shemeryankina

Scientific adviser – Alexey N. Pestryakov, DSc Linguistic supervisor – Anna A. Syskina, senior lecturer National Research Tomsk Polytechnic University, shemer@bk.ru

The study of ionic liquids began in 1914 with an observation by Paul Walden, who described the physical properties of ethyl ammonium nitrate ([EtNH₃][NO₃]; mp 13–14 °C), which was formed in the reaction of the neutralization of ethylamine with concentrated nitric acid [1].

The usefulness and scope of ionic liquids as solvents and in organic reactions and catalysis has been reviewed sufficiently recently. It is especially instructive to read the table of 51 different reactions in ionic liquid solvents compiled by Olivier-Bourbigou and Magna [2]. A large majority of reactions employ ionic liquids with the 1,3-dialkylimidazolium cation. Reichardt, in his book about solvents for organic reactions, states the generally accepted rule for selecting a solvent for a reaction, –: "... maximum working range between melting and boiling point, good solubility of reactants and products (or sometimes insolubility of the products), compatibility with the analytical methods employed, and usually high degree of purity". Other solvent properties are important as well, but it is clear that ionic liquids often meet the basic criteria for an appropriate solvent [3].

It is known that using ionic liquids (ILs) can provide better results in reaction efficiency and selectivity against the reaction in usual solvents. Moreover, ILs are "green solvents" that can be refreshed and reused many times [4]. Up to now there are several reports and patents about polymerization in ionic liquids [1].

Ionic liquids (ILs) attract the attention of a growing number of scientists and engineers due to their unique characteristics as "green" solvents:

- recyclability,
- negligible vapor pressure,
- non-flammability,
- low melting point.

Although investigations on physicochemical properties of ILs, in particular their thermodynamic and thermophysical properties, are still unsystematically studied, remarkable progress has been made in recent years in the synthesis of ILs and the study of chemical reactions in ILs as well as in electrochemistry [5].

There are perhaps about five common types of cations, and a similar number of anions that comprise most ionic liquids. Salts built on the 1,3-dialkylimidazolium cation (imidazolium) and various polyatomic anions (e.g., $AlCl_4^-$, BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)N^- = Tf_2N^-$) are the most commonly used ionic liquids reported in the early paper on these types of materials in 1982 [3].

A number of examples of obtaining polyolefins with ionic liquids (oligomerization and polymerization of 1-butene, isobutylene, hexene-1, etc.) are described, and there are some articles in which ILs-act as catalysts, and in other cases, they are used as a medium for the formation of catalytic systems based on transition metals.

Nowadays obtaining polymers presents a number of difficulties, for example:

- the toxicity of solvents;
- the complexity of the resulting separation of the polymer;
- partial dissolution of the polymer in the reaction medium.

Acceleration of formation and activation of polymers in ionic media, easy separation of polymer from the ionic liquids and the possibility of reusing the latest one open wide prospects for the application of this class to use as a medium for the polymerization.

In addition to regulatory action, these compounds are non-toxic. Replacing toxic, explosive and corrosive reaction media used in the production of polymers with ionic liquids is one of the most actively developed problems in recent years, approaches to solving environmental problems relate to the pernicious influence of traditional solvents on the environment.

References

- N.V. Plechkova, K.R. Seddon Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chemical Society Reviews. 2008. N 37. P. 123–150.
- 2. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, J. Mol. Catal. 182–183 (2002) 419.
- 3. John S. Wilkes Properties of ionic liquid solvents for catalysis // Journal of molecular catalysis A: Chemical. 2004. N 214. P. 11–17.
- 4. Zhang Z.C.; Advances in Catalysis 2006, 49, 153–237.
- Zhang, H.; Mays, J.W. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley&Sons, Inc. 2005.

Extrusion of sorbents for waste oils regeneration

A.A. Shevchenko

Research advisor – PhD., docent, O.K. Semakina Linguistic advisor – Senior lecturer A.A. Syskina National Research Tomsk Polytechnic University 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30, annshevchenko13@sibmail.com

Petroleum oils are applied differently for the operation of modern technology. Each year, the consumption of lubricants is increasing, as a consequence, the volume of waste oils also enhances. Waste lubricating materials are the waste products of human activity and are characterized by unsatisfactory environmental properties, i. e. toxicity, carcinogenicity, risk of fire and explosion. Therefore, it needs to be environmentally friendly utilized, which means to produce the goods that meet the customer quality requirements. Consequently, it is very important to find and use low-cost sorbents, which presents the current research task, and the basis for this study.

The purpose of this study is to investigate the possibility of sorbent production in the pellets form from waste, which hereafter can be used for refining the waste mineral oils.

The objects of the study are the waste products - mineral sludge after purification of artesian water by aeration of iron. The precipitate is red-brown fine powder. To prevent dusting and workability it is desirable for the sorbent to be in granular form (tablets, cuttings, or sphere). The aim of this study is to obtain a sorbent from waste products in the cuttings form. The extrusion molding method has been chosen [1].

Methylcellulose (MC), polyvinyl alcohol (PVA) and either of polyethylene glycol (PG) are used as a liquid binder. Liquid binder content in the grain ranges from 0.25 to 3 mass %.

The optimal ratio of the solid phase and liquid binder, SF : LB = 1: 0.25-1 is chosen to obtain the plastic form mass.

The physical and mechanical properties of the initial powder such as fractional composition, crushing strength under static conditions and the pore space and the resulting sorbent granules are investigated.

Particle size, mm	Mass,	Percentage, %	Total yield of grains, %
< 0.25	6.3706	16.29	16.29
0.25-0.5	16.1431	41.29	57.58
0.5-1.02	14.9179	38.16	95.74
1.02-1.5	1.3905	3.56	99.3
>1.5	0.2742	0.7	100
Σ	39.0963	100	_

Table. Fractional composition of the initial powder

The strength characteristics of the resulting granules show that the strongest granules are obtained with PVA. The concentration of PVA varies from 0.12-1 %.

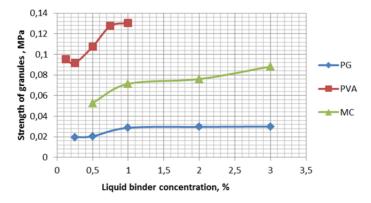


Fig. Line graph of the granules strength of the liquid binder concentration at 20 °C

The resulting sorbent granules are calcined at 100 and 250 °C during 2 hours, after this the physical and mechanical characteristics are also investigated, and hereafter, studied at the Institute of oil Chemistry for sorption capacity, the results of which show that the degree of industrial oil purification is 90 %.

Consequently, the possibility of sorbent production in the pellets form from waste, which hereafter can be used for refining the waste mineral oils, is investigated. The optimal ratio of the solid phase and liquid binder, SF: LB = 1: 0.25-1 is chosen to obtain the plastic form mass.

References

 Semakina O.K. and others // Granulation of particulates in liquid media. Tomsk: Institute of Atmospheric Optics, 2003. – 346 p.

New diene monomer for synthetic rubber

E.A. Skrebotun

Research supervisors – lecturer L.S. Soroka, c.c.s. V.V. Suvorova Linguist – lecturer A.A. Syskina National ResearchTomsk Polytechnic University Tomsk, Lenin avenue, 30, 634050,windpipe-ska@rambler.ru

Global rubber consumption is forecast to rise 4.3 percent per year through 2015 to 30.5 million metric tons. Rubber demand will be stimulated by a pickup in tire output growth as global motor vehicle production accelerates following a relatively weak 2005-2010 period in many developed nations around the world.

1.3 dienes are the main monomers are used in modern industrial production of synthetic rubber. To improve the mechanical and chemical properties of rubber is a constant search for more efficient production techniques and new materials. Therefore, the actual problem is getting new elastomers based monomers which differ from butadiene and isoprene.

There are several ways to obtain monomers:

- elimination of water from unsaturated alcohols splitting off water from glycols;
- splitting off hydrogen halides from unsaturated halides, halide splitting off of dihalides, dehalogenation tetrahalides;
- decomposition of quaternary ammonium compounds (derived from unsaturated 1,4-diamine exhaustive methylation);
- Wittig reaction.

Based on 2-phenylbutadiene-1,3 can obtain different monomers, with their further polymerization. For example getting 2-phenylbutadiene-2,3 in the solution of acetophenone in isopropyl alcohol in the presence of traces of acetic acid. The solution was is treated with acetyl chloride and N-phenyl- β -naphthylamine. The yield is 92 % [1].

As well can get the monomer 1 - (9-metilkarbozolil-3) -1,3,4,4-tetracyano fenilbutadien-2-1,3. Способ его получения прост, и основан на взаимодействии 9-метил-3-фенил-этинилкарбазола с тетрацианэтиленом в среде ацетонитрила при комнатной температуре. Выход целевого продукта составляет 83 %.

Next monomer relates to new butadiene and new pyrrolidine derivative. This monomer include pyridine, pyrimidine or a benzene ring, the hydrocarbon radicals and carbonyl group [2].

There are several ways to get the polymerization of 1,3-diene monomers. 1,3-Dienes are polymerized in aqueous emulsion using conventional catalysts in the presence of a preformed polymer, the preformed polymer being a crystalline polyether, polyamide and/or polyurethane which contains at least one vinylidene group. The preformed polymer may be used in an amount of from 0.1 to 50 % of the total of preformed polymer and monomers. Specified catalyst are cobalt (III) acetylacetonate, p-methane hydroperoxide and potassium persulphate. The process may be continuous or batch [3].

Next method is copolymerization of a conjugated diene compound with a conjugated polar vinyl compound. As a result, the distribution of composition of resultant copolymers becomes wide and thusa great deal of effort is required in controlling physical properties of resultant polymers. Besides, since apparent polymerization rates in these homogeneous polymerization systems are remarkably reduced due to a large resonance stabilization of propagating radical of a conjugated diene, the above-mentioned -copolymerization methods hardly have practical value. It is possible to double the effect of this process by selecting specific additives, photo sensitizers, or monomer feed ratio.

The present method relates to radiation-reactive multiblock copolymers having an elastomeric midblock and phenylbutadlene endblocks, and more particularly to such copolymers wherein radiation crosslinking may be selectively induced in the phenylbutadlene endblock phase. These polymers exhibit both thermoplastic properties owing to the thermoplastic endblocks, as well as elastomeric properties due to the elastomeric internal block, these polymers have found a wide variety of commercial applications. One such commercial application employs the multiblock polymer in a blend with a tackifying resin for pressure sensitive adhesive (PSA) compositions. The copolymer preferably comprises endblocks of poly (2-phenylbutadiene) and a midblock of poly isoprene or polybutadiene [4].

List of references

- Ohmitsu Hiroshi, Akio Ohtani, Ohgiku Tsuyosi, Sai Hiroshi Murakami Dzun. (JP 2167863) Derivatives of butadiene and their method of preparation, amino-butadiena derivatives and process for their preparation, pirolidina derivatives and process for their preparation. Published: 27.05.2001.
- Fieser, Louis. Reagents for Organic Synthesis: Per. from English. / L. Fieser, M. Fieser. - Academic Press. 1970.
- 3. Kastning Ernst-Guenther, Naarmann Herbert. Pat. (US3431227) Process preparing rubbery 1,3-diene polymers by polymerizing 1,3-diene in the presence of a preformed polymer.
- Audett Jay. Pat. (US 5066728) Radiation-reactive phenylbutadiene multiblock copolymers. Publication date 1991.

New Method of Chemical Waste Oxidation A.A. Tatarkina, E.V. Bokova, O.Y. Fedorova

Scientific Supervisor: PhD, associate professor T.N. Volgina, PhD, senior lecturer A.A. Manankova

Linguistic advisor: senior instructor A.V. Makarovskikh National Research Tomsk Polytechnic University 634034 Tomsk, Lenin avenue, 30, ksy.9308@mail.ru

Nowadays chemicals with organic substances are widely used in the most of industrial areas all over the world. But during storage a large volume of forbidden or unsuitable substances to use is accumulating.

The range and volume of such chemicals constantly grows; the integrity of containers during storage is broken, that results in formation of unknown mixes and increasing ecological and fire hazard of storehouses.

The most known detoxication methods, such as thermal, catalytic oxidation, plasmochemical destruction, have a number of large technological lacks – necessity of the creating the bulky installations, the difficulty in operating and the presence of the secondary polluting substances etc.

The purpose of the given work is studying the process of oxidation of chemical waste aromatic under the influence of oxidizing system generated by passing an electric current through water solutions of sulfuric acid.

Organic compounds of an aromatic series (e. g. aniline) are one of the most toxic and biologically steady pollutants, having negative influence on the environment. The maximum-permissible concentrations have low value for the environment. Their presence at biosphere is a characteristic for such industries as chemical, petrochemical and textile.

Aniline, phenylamine or aminobenzene is an organic compound with the formula $C_6H_5NH_2$. Consisting of a phenyl group attached to an amino group, aniline is the prototypical aromatic amine.

The choice of a method of neutralization of waste is defined by many parameters: properties of chemical substances (entering into a waste); a modular condition of a waste; economical, ecological, technical, social and other factors.

By analysing the available ways of the degradation we have chosen the wet oxidation in a liquid phase under low temperatures and atmospheric pressure, thus the oxidizer is electro generated. We suggest using the water solutions containing sulfate ions. The process passes as a result of electrochemical formation of the intermediate, thermodynamically unstable connections with the high oxidizing potential: Caro's acid (HO-O-S(O)₂-H), peroxydisulfuric acid (HO-S(O)₂-O-O-S(O)₂-OH), ozone (O3), oxygen (O2), hydrogen peroxide (HO-OH), etc.

It was found out, that in case of aniline concentration smaller 1 mmol/l as a result of oxidizing destruction of organic waste forms safe substances – nitrogen dioxide, carbon dioxide and water, by scheme:

$$\begin{array}{c|c} NH_2 \\ NH_2 \\ \hline \\ NH_2 \\ \hline \\ NO_2 \\ \hline \\ R(COOH)n \\ \hline \\ CO_2 + H_2O \\ \hline \end{array}$$

Enrichment an initial concentration results in reactions of oxidative polymerisation. Firstly, two radical cations dimerize, in the next stage the dimer is oxidized to the radical cation and then it can be combined with the radical cation which formed by the oxidation of the monomer or another dimer. In the next step the totally oxidising polymer recovers to the semi-oxidised state of emeraldine in redox reaction with the monomer.

The polymer chain obtained via the above-described reaction is the most reduced state (leucoemeraldine form). In reality, during the next step, it undergoes further oxidation to pernigraniline. In this process the radical cation of aniline is formed and it can either initiate the growth of a new chain or alternatively can participate in propagation of already growing chain. After that the polymer is in its basic form. In reality, in the highly acidic reaction it undergoes protonation of the imine nitrogens.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array}$$

Polyaniline has electrical properties. It can be reversibly controlled by charge-transfer doping and protonation. Polyaniline is environmentally stable and an inert substance which may be used as an anticorrosive coat. Also polyaniline is used in electrical, electrochemical, and optical devices. Polyaniline is currently used in cell phones and calculators, and other LCD technology.

Thus the method of indirect oxidation of chemical waste allows toreceive polymer with properties of metal.

Chemical resistance of modified polymeric-bitumen compositions N.L. Tulina, J.P. Ustimenko

Scientific supervisor – engineer O.I. Slavgorodskaya Linguistic advisor – senior English instructor A.V. Makarovskikh National Research Tomsk Polytechnic University 634050, Tomsk, Lenin av, 30, Natashka1710@mail.ru

Introduction

Petroleum bitumens are widely used in different branches of industries 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. Polymers are included in structure of coatings based on bitumen for improving physical and mechanical properties. The cost of modified bitumen can be reduced by using low-cost modifiers.

The objective of this work is the investigation of chemical stability of coatings based on modified polymeric-bitumen compositions (PBC).

Experimental

The object of the research is the bitumen BN 70/30. Commercial petroleum resin (TU 2451-024-78780418-2006) obtained by thermal polymerization of C9 fraction of liquid pyrolysis products and oxidized with peracetic acid, which is formed *in situ*, is used as a modifier. The oxidation of the petroleum resin allows inclusion into the structure of the molecule of up to 13 % of epoxide groups, which later on will intensify the process of the

composition condensation by macromolecular crosslinking [1]. The mixture of tetrabutoxytitanium and polyanhydride of sebacic acid at a ratio of 2:1 (% wt.) was used as a hardening agent for PBC. This mixture of different types of hardening agents (cold and hot) can reduce curing time of composition from 180 to 60 minutes. The content of the modifier in the samples was 7.5%, the amount of hardening agent -2.5% and 5%. Such content is the most effective in terms of economical and technological costs. The coatings were applied to the aluminum substrate by applicator and dried in a vacuum oven at 150 °C.

Results and discussion

The most aggressive environment for coatings of this type is acidic, and therefore the most particular interest is to study the stability of the coating in acid solutions of different concentrations. Prepared samples were placed in a 3 %, 5 %, 10 % and 15 % aqueous solutions of $\rm H_2SO_4$, and visual inspection and measurement of impact resistance of coatings were done for every 24 hours.

Figures 1 and 2 show the dependence of the coatings impact resistance of exposure time and $\rm H_2SO_4$ solutions concentration.

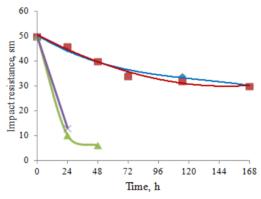


Fig. 1. The dependence of the coatings based on PBC, containing 5 % of hardening agent, impact resistance of the exposure time and sulfuric acid solution concentration

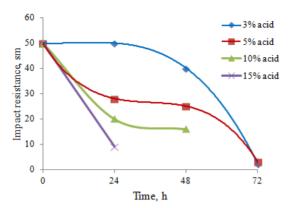


Fig. 2. The dependence of the coatings based on PBC, containing 2,5 % of hardening agent, impact resistance of the exposure time and sulfuric acid solution concentration

The analysis of the properties shows that the resistance characteristics of the coatings significantly decreased in the acid solution with a concentration of 15 and 10 % after 24 hours, and after 48 and 72 hours in these solutions coatings were completely destroyed. Compositions containing 2.5 % of hardening agent were completely destroyed only after 115 hours, while the composition containing 5 % of hardening agent, had high impact resistance (30-35 cm) even after 168 hours.

Conclusion

Physical and mechanical properties of coatings based on PBC allow to conclude that the mastics, prepared by the presented technology, can be used to metal surfaces protection effectively.

References

 Slavgorodskaya O.I., Bondaletov V.G. // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST - 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18-21, 2012. - Tomsk: TPU Press, 2012 - Vol. 1 - p. 96-99.

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.

The Influence of Zeolit Fractional Compositionon Efficiency of Fe Ions Extraction from Solutions

S.R. Zhantuarov, D.V. Martemyanov, O.I. Levchenco

Scientific Supervisor: Associate Professor, Senior Researcher, S.P. Zhuravkov Language Advisor: Associate Professor, T.G. Petrashova National Research Tomsk Polytechnic University 634050, Lenin st. 30, Tomsk, Russia, sultzhantuarov@mail.ru

Introduction

The research and application of zeolite minerals were started in the world (USA, Japan, England) in the middle of the 60's [1]. Zeolite can sorb cations and molecules of different matters [2]. This is a popularsorption material produced by means of zeolitemodification [3]. The aim of this work is to determine the influence of zeolite fractional compositions taken from different deposits on the extraction of Fe-ions from water when sediment sorption is used.

Theory

As it is known, natural zeolite is a very good ion exchanger. Zeolite is related to tectosilicate. Due to channel and cavity systems, zeolite has a well-developed inner surface opened to adsorb molecules.

Zeolite refers to neorganic ionits, for which the ion exchange is an ability or property of a solid phase to exchange ions between liquid or gas electrolytes without the destruction of a crystallites structure of original zeolite.

Results of experiments

The determination of sorption characteristics of natural zeolite taken from different mining fields was performed in static conditions (at mixing). The original solution of Fe ions hasbeen produced from [Γ CO] Fe (III) with basic concentration of C = 5 mg/dm³. The comparison of zeolite sorption properties at extraction of Fe-ions from water is shown in table 1.

Table 1. The Comparison of Sorption Properties of Zeolite with Different Fraction Composition

Zeolite	Fraction, mm	The ion concentration of Fe (III) in solution after sorption, mg/dm ³	Grade of sorption,
Chuguevskii	< 0,1	2,79	44,2
Chuguevskii	0,25-1,5	0,05	99
Chuguevskii	2,5-3	1	80
Shivirtuiskii	< 0,1	0	100
Shivirtuiskii	0,25-1,5	0	100
Shivirtuiskii	2,5-3	0	100

Holinsky	<0,1	0,16	96,8
Holinsky	0,25-1,5	0,1	98
Holinsky	2,5-3	1	80

Conclusion

As a result of the research work, the optimal fraction composition of zeolite wasdetermined at ionsorption from water solution. The zeolite samples were taken from different deposits. The measurements of concentration of water solutions were made using the inversial voltammetric analysis of Feconcentration in water solutions. The best sorption properties were demonstrated by smaller fractions (0,25-1 mm) at the extraction of Fe ions (III). However, the sorption ability of zeolite decreases with the increase of fractional composition.

References

- Ropot V.M., Kerdivarenko M.A., Tarasevich U.I, Urasova V.A. The Natural Sorbents and TheirRole in SolvingEnvironmental Problems// Conference Proceedings "Adsorbents and AdsorptionProcesses in Solving Environmental Problems". – Kishinev: Shtiinca, 1986. – P. 17-24.
- L.A. Marchenco. The Sorption Filtering of Waste Waters [Text]
 L.A. Marchenko, T.N. Bokovikova, A.S. Shabanov // The Ecology and Industry of Russia. 2007. № 10 P. 53-55.
- Lisetskyii V.N., Lisetskaya T.A., Merkusheva L.N., Sorbent for Water Purification fromHeavy Metal Ions // The Description of PatentInvention, Tomsk, 2008, P. 1.

Analysis of stabilizers used for polypropylene

E.V. Zangieva

Supervisors: O.S. Kukurina¹ – PhD {Chemistry}, associate professor M.K. Zamanova² – junior researcher

¹National research Tomsk polytechnic university

²Laboratory of physical and chemical methods of investigation, Ltd NIOST Tomsk, Lenina av., 30, kukurina@tpu.ru

Polymers are very popular all over the world owing to their unprecedented physical properties. Various additives are blended into polymeric materials to modifier certain properties of the polymer formulation. Erucamide, Irganox 3114, Irganox 1010, Vitamin E (tocophenol), Irganox 1076, Tinuvin 320 and Irgafos 168 are often use as antioxidants to prevent the degradation of polypropylene by light, heat, and oxygen [1].

The aim of this work is to familiarize oneself with stabilizers in polypropylene and with methods of it determination.

Specific additives and their concentrations in polymer formulation are critical to the properties of polymer, and careful analysis is required to ensure that additives and levels are appropriate for the intended use [2].

Gas chromatographs with conventional detector or mass spectrometers (MS) can readily analyze many small molecules; however the increased molecule weight and decreased volatility of many antioxidants makes gas chromatography generally unsuitable. Liquid chromatography is a common choice because it can analyze materials exhibiting a wide molecule weight range and varied solubility. Since liquid chromatography is generally a nondestructive technique, it offers the possibility of compound isolation and recovery [6].

The presents of functionalized aromatic rings, oxygen, nitrogen, phosphorous, and sulfur in many of the antioxidants also makes them ideal candidates for investigation by atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Compound identity can be supported by matching retention data, UV/VIS spectra, and from the mass spectrometers, a molecular ion (essentially giving the molecule weight of the compound). Depending on the type of ionization and mass spectrometers chosen, further identification can be made where higher energy is employed, causing fragmentation of the molecules. These fragments help experienced users propose chemical structures [7].

Irganox 1010, Irganox 1076, Tinuvin 320, and Irgafos 168 may analyze using reversed phase liquid chromatography and diode-array detection in polypropylene. Irganox 1010 for example is a highly effective, non-discoloring stabilizer for polypropylene. Tinuvin P can be used to protect plastics against UV irradiation as it absorbs the UV light and transfers it into thermal energy which can not destroy the polymer. Both compound classes have a wide rending molecular weight and molecule structure.

All mentioned compounds are soluble in organic solvents and can be analyzed using reversed phase high performance liquid chromatography with ion-pairing modifier [3].

Actually of analysis is the most important requirement for ensuring that the additives and levels are suitable for intended use. A liquid chromatography system with robust gradient pump, precise autosampler, and linear UV detector are required to execute this method. The ultraviolet absorbance for the compounds are measured at 200 nm and Tinuvin P is used as an internal standard [4].

Infrared spectroscopy is the method for determination of Irganox 1010 and chemically identical antioxidants in polypropylene where the assistive package is known. The method utilizes a characteristic ester carbonyl band associated with the assistive that is common in many other additives. There-

fore, the total additive package must be known to confirm that other additives present do not contain bends that would interfere with the measurement. The method typically used for process control of additive addition is not recommended for filled or pigmented resins. The sample must be pressed into film or coupon prior to the analysis [2].

On the whole, as the structure of polymers has become more and more complex, there has been an increasing need for the reliable analysis of additives to meet more exacting performance demands Accurate and precise analytical methods are required for the manufacture of high quality products. The analytical needs for additives analysis are qualitative identification, screening for potential contamination, and reliable, accurate quantitative determination of additive concentration in a complex matrix. A considerable analytical challenge is the ability to provide all of this information in a single analytical run [5].

Reference

- Copyright 2007 Agilent Technologies Released 01/07, Publication Number 5989-5849EN.
- Copyright 2012 Agilent Technologies Released 05/12, Publication Number 5991-0505EN.
- Copyright 1997 Agilent Technologies Released 06/97, Publication Number 5965-9041E.
- 4. ASTM D6042-09, "Standard Test Method for Determination of Phenolic Antioxidants and Erucamie Slip Additives in Polypropylene Formulation Using Liquid Chromatography (LC)". Volume 08.03 Plastics (|||): July 2009.
- 5. K. Figge and W. Freytag, Additive migration from various plastics with different processing or properties into test fat HB 307., Food Additives and Contaminants v.1, n.4, 1984.
- Copyright 2003 Agilent Technologies Released 03/03, Publication Number 5988-8610EN.
- 7. J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chemical Engineering Science, 1956, 5, 271-289.

Obtaining of monomers from hydroxyl carboxylic acids for biodegradable polymers

A.V. Yarkova, V.N.Glotova, T.N.Izhenbina

Scientific supervisor: PhD., assistant professor V.T. Novikov Linguistic adviser: assistant professor A.N. Oleinik

> National research Tomsk Polytechnic University Tomsk, Russia, kriknoch@yandex.ru

Introduction

The field of biopolymers is growing in popularity every day while it is still in the early stage [1].

They can be broken down in the environment by microorganisms, moisture, temperature and other factors. Completly decomposed products are primarily carbon dioxide, water and humus [2]. Some biopolymers degrade in only a few weeks, while the degradation of others takes several months [1].

The main applications of biodegradable polymers is food packaging: foil, containers, foam, tableware, disposable bottles and bags for collection and composting of waste. In addition, biodegradable polymers are used in medicine as a surgical suture material from polymers of lactic, glycolic and other hydroxy carboxylic acids; in pharmacology as a shell for long-acting drugs [3]; in tissue engineering; implants made from polymers of α and β -alkanoates, in orthopedics for bone connection instead of using metal wires, brackets, braces and other devices [4, 5].

Experimental

The objects of the research are glycolic (HOCH₂COOH) and lactic (HOCH₃)-COOH) acids.

Synthesis of polymers based on glycolic, lactic and other hydroxy acids is the most successful nowadays.

The synthesis of biodegradable polymers on the basis of lactic and glycolic acids includes the following stages:

- 1. Concentration of acid solution:
- 2. Obtaining of oligomers of lactic acid and glycolic acid by using of catalysts (zinc oxide, antimony trioxide);
- 3. Obtaining of raw lactide and raw glycolide.

Oligomer of lactic acid was obtained by rotary vacuum evaporator, thus reducing time of concentration of lactic acid and obtaining the oligomer.

Results and discussion

Synthesis of raw lactide was carried out at 190-220 °C and 40-50 mm Hg. The resulting raw lactide is from light yellow to white crystals, which usually also contains lactic acid and oligomers.

Synthesis of raw glycolide was carried out at 265-285 °C and 15-20 mm Hg. The resulting raw glycolide is an oily yellow substance, which usually also contains glycolic acid and oligomers. Impurities must be removed and controlled to obtain the desired polymer quality.

The results of glycolic and lactic acids synthesis are shown in the table 1.

Table 1. Data of the synthesis of glycolic and lactic acids

Acid	V, ml	m of glycolide, lactide, g	W, %
Chrastia said	30	14,14	82,8
Glycolic acid	50	24,68	83,41
Lactic acid	100	59,08	86,19
Lactic acid	100	56,1	85,4

Conclusion

As a result of this work the following methods were developed:

- dehydration of industrial glycolic and lactic acid solutions;
- – obtaining of prepolymer by thermal condensation and:
- prepolymer transformation into raw glycolide and raw lactide without nitrogen.

References

- Flieger M., Kantorova M., Prell A., Rezanka T., Votruba J. // Folia Microbiol. 2003. № 48 (1). pp. 27-44.
- Tasekeev M.S. Production of biopolymers as a way to solve environmental and agriculture problems. Almaty: NC STI, 2009. - 200 p.
- 3. Volkov A.A. // Cell Transplantation and Tissue Engineering. 2005. N_2 2. pp 43.
- 4. Marychev S.N. Polymers in medicine. // Marychev S.N., Kalinin B.A. Training, Pos. / Vlad. State. Univ Vladimir: VSU. 2001. pp. 68.
- 5. Anderson J.M. // Rev. Mater. Res. 2001. № 31. pp. 81–110.

Содержание

Секция **IV**.

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки природных энергоносителей

Исследование углеи месторождения Шарынгол (Северная Монголия) Ф.С. Абакарова	3
Технология получения дорожного битума из каменноугольных смол — отходов коксохимических производств	
Центрального Казахстана А.А. Айнабаев, А.К. Айтымов, Р.З. Касенов, С.А. Блялев, Д.А. Кайкенов	5
Полифункциональный массивный сульфидный катализатор гидрогенолиза. Подходы к регулированию свойств А.С. Акимов	6
Технология переработки тяжелого остатка процесса каталитического риформинга Т.Р. Аминев, А.Г. Осипенко, А.В. Ахметов	8
Модернизация технологии переработки побочного продукта пиролиза угля — сырого коксохимического бензола С.Э. Вагнер, С.Н. Дьяков, В.К. Фрицлер	10
Разработка модели сплиттера установки гидроочистки бензина В.Г. Васковский	12
Определение оптимальной подачи пара на установках фракционирования нефти Н.С. Вдовушкина, А.В. Вольф	14
Моделирование процесса разделения водонефтяной эмульсии в трехфазном сепараторе С.Н. Гизатуллина	15

Пространственно затрудненные фенолы нового поколения в	
качестве эффективных ингибиторов полимеризации для процессов	
переработки жидких продуктов пиролиза	
А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, В.А. Соколенко, Н.М. Свирская,	
Дам Тхи Тхань Хай, Д.С. Руденко, И.В. Петерсон, А.И. Рубайло,	
В.К. Станкевич, О.И.Баранов	. 17
Оптимальное управление интегрированными установками фракционирования нефти на основе математического моделирования	
И.А. Грязнова, А.В. Вольф	. 19
Разработка рекомендаций по поддержанию стабильной работы реактора алкилирования и колонны регенерации катализатора с использованием компьютерной моделирующей системы И.О. Долганова, Е.Н. Ивашкина	. 20
Разработка моделирующей системы для расчета процесса гидратонакопления в газопроводе К.В. Дубровская	. 23
Исследование действия присадки на свойства нефти Т.В. Иванова	. 25
Формирование неравновесной модели реакционной ректификации Е.В. Индыгашева, О.Е. Митянина	. 27
Экстракционная деароматизация катализата риформинга Н.Б. Капизова	. 29
Влияние радикал образующих добавок на направление термических превращений высокомолекулярных соединений гудрона	
Ю.О. Карпов, Е.Б. Кривцов, А.К. Головко	. 31
Применение модульного принципа для построения математической модели трехфазного сепаратора С.Ф. Ким, Н.В. Ушева	. 33
Исследование влияния состава сырья на эффективность	
процесса дегидрирования	
С.В. Киселёва	. 35
Формирование комплексной системы приготовления	
товарных бензинов	٥-
В.В. Куртуков	. 37

Разработка компьютерной модели установки МТБЭ с целью получения Фэтерола	
Д.Б.Литвинова	39
Модернизация конструкции трубчатой печи в условиях реализации схемы индукционного обогрева змеевика С.Ю. Ляшонок, С.Г. Дьячкова, Г.В. Боженков	41
Разработка рецептур смешения бензинов на Ачинском НПЗ М.В. Майлин, М.В. Киргина	42
Применение метода математического моделирования в решении проблемы очистки сточных вод производства этилбензола Е.Ю. Мартемьянова, Н.С. Белинская, В.В. Ткачев	44
Расчет эксплуатационных свойств моторных топлив В.В. Машина	46
Изучение влияния магнитного поля на процесс осадкообразования и вязкостно- температурные свойства нефтегазоконденсатной смеси Т.В. Новикова, Ю.В. Лоскутова	49
Анализ влияния технологических параметров на эффективность процессов промысловой подготовки нефти Е.А. Новосельцева, А.Ю. Житникович	51
Влияние технологических режимов на энергопотребление установки фракционирования нефти В.В. Норин, А.В. Вольф	53
Реологические свойства деасфальтизатов висбрекинг-остатка западносибирской нефти А.М. Петров	55
Классификация палеозойских нефтей Юго-востока Западной Сибири с помощью кластерного анализа М.И. Пикалова	57
Моделирование процесса обезвоживания нефти в нефтегазоводоразделителе с подогревом продукции А.А. Салищева	58
Влияние условий крекинга природных битумов разных месторождений на состав продуктов Н.Н. Свириденко, Е.Б. Кривцов, А.К. Головко	60

XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2013	309
Моделирование процесса гидрирования оксида углерода О.В. Седельникова	62
Исследование термодинамических и кинетических закономерностей протекания реакций в процессе гидродепарафинизации дизельного топлива Г.Ю. Силко, Н.С. Белинская	64
Разработка математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива А.А. Татаурщиков	67
Анализ технологических схем сбора и подготовки нефти с применением компьютерной моделирующей системы Е.С. Хлебникова	68
Оптимизация процесса регенерации катализатора риформинга В.А. Чузлов	70
Проект блока фракционирования стабильного газового конденсата Е.В. Шеина	72
Применение метода математического моделирования при мониторинге промышленной установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ И.В. Якупова	74
Секция V. Химическая технология редких элементов	
Электролизер осаждения золота из тиомочевинных растворов Д.Д. Аманбаев	77
Аппарат получения металлического никеля из хлоридного раствора Е.А. Баймуканов	79
Исследование кристаллической структуры тетрафторобромата бария М.Ю. Войтенко, С.И. Ивлев, В.И. Соболев	79

Исследование термического разложения силицида магния при малой скорости подвода реакционного газа
Е. О. Демидовская
Синтез и свойства наночастиц гексагонального селена Д.В. Акимов, В.В. Довыденко, К.В. Обмуч
Квантово-химическое обоснование формы аниона ${\rm BrF_4}^-$ в составе тетрафтороброматов щелочных металлов
С.И. Ивлев, В.И. Соболев
Ионообменное извлечение вольфрама Е.И. Курченко
Исследование взаимодействия урана и тория с тетрафтороброматом калия А.И. Лизунов, И.В. Волошин, С.И. Ивлев
Использование отходов алюминиевой промышленности в качестве источника фтор-иона Л.Н. Малютин, И.В. Петлин
Исследование термического разложения силицида магния Т. Ю. Морозова
Исследование продуктов фотолиза водных растворов $Na_4[Pb(S_2O_3)_4]$ К.В. Обмуч 95
Определение параметров кристаллической решетки тетрафтороброматов цезия и бария А.А. Пастухов, С.И. Ивлев, В.И. Соболев
Дистилляционная очистка свинца от примесей Д.В. Акимов, А.Б. Новоселов, Е.А. Рулев
Разработка технологии и оборудования производства неодима и сплава неодим-железо А.В. Рыбаков
Исследование влияния концентрации H_2SO_4 на процесс кислотного разложения промышленных отходов содержащих неодим и самарий
Ю.А. Седельникова, Н.Н. Басхаева

Секция VI.

Подсекция «Химическая технология полимерных материалов»

Творческий проект: «Полимерный дом»	
А.А. Архипов, Т.Н. Иженбина, А.М. Васькина, М.А. Никулина, В.И. Бакулева	
Сополимеризация как способ модификации нефтяных дорожных битумов	
А.Г. Баскакова; Н.А. Агапкина	. 109
Особенности полимеризации дициклопентадиена Д.В. Бестужева	. 111
Цветометрическое определение эозина и родамина с помощью модифицированной полиметакрилатной матрицы А.А. Билялов, Т.А. Толстогузова	. 113
Математическое моделирование трубчатого реактора растворной полимеризации дициклопентадиена Г.В. Борисов	115
Композиции на основе нефтеполимерных смол и их применение Н.В. Власова, Е.И. Задорожная	
Влияние углеродных наполнителей на термостабильность полиуретанового связующего О.Г. Волокитин, С.В. Мелентьев	. 119
Реакционная способность дициклопентадиенсодержащих фракций жидких продуктов пиролиза Т.А. Воробьева	Í
Изучение возможности использования экологически безопасных ускорителей вулканизации – диалкилдитиофосфатов в составе шинных резин	
А.В. Гуцал	. 123
Синтез и исследование диазониевых солей на основе высокомолекулярного полистирола	
	. 125

Стерически затрудненные нитроксильные радикалы и нитроны имидазолинового ряда как эффективные медиаторы радикальной
полимеризации
М.В. Еделева, Д.А. Морозов, Д.А. Пархоменко,
Б. Канагатов, С.В. Никитин, С.А. Добрынин
Направления развития в химии термостабилизаторов
полипропилена
Е.В. Зангиева 129
Создание полимерных композиционных материалов
пониженной плотности
Д.И. Земляков, А.А. Ляпков
Очистка лактида и гликолида
Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова, А.В. Яркова
Практическое применение гидрогелей на основе
полиэтиленгликольмаленната с акриловой и
метакриловой кислотами
А.К. Ковалева, Т.О. Хамитова
Вопросы использования и контроля полимерной упаковки,
предназначенной для контакта с пищевыми продуктами
Л.В. Горцева, Т.В. Шутова, Т.П. Костюченко
Использование полиангидрида себациновой кислоты и
тетрабутоксититана в процессах отверждения
эпоксидированных нефтеполимерных смол А.Н. Кошеварова
-
Влияние условий реакции на выход лактида
А.Н. Мирошниченко, В.Н. Глотова
Получение стеклопластика на основе полидициклопентадиена
Нгуен Ван Тхань
Влияние химических модификаторов на свойства
полимерных материалов
Нгуен Суан Тьук
Области применения бутилацетата
Д.Н. Пескова
Новый способ улучшения адгезионных свойств
поливинилацетатной дисперсии
Ю.Е. Похарукова, Е.В. Вихарева

Исследование влияния воздушной атмосферы на процесс окисления дициклопентадиена методом ИК-спектроскопии
Д.А. Русаков, Е.И. Короткова, А.А. Ляпков, О.Й. Славгородская 151
Особенности гетерофазной полимеризации акриловых мономеров К.А. Самарова, О.В. Ротарь
Использование отвержденных эпоксидированных нефтеполимерных смол в композиции с битумом И.В. Седельникова
Новые диеновые мономеры для синтетического каучука на основе 2-фенилбутадиена-1,3 Е.А. Скреботун
Исследование свойств покрытий на основе битума и эпоксидированной нефтеполимерной смолы К.С. Старцева
Определение оптимальной температуры полимеризации смеси диметилэндикатов Та Куанг Кыонг
Исследование химической стойкости покрытий на основе модифицированных полимербитумных композиций Ю.П. Устименко, Н.Л. Тулина
Модификация нефтеполимерной смолы комплексом электрогенерированных окислителей О.Ю. Федорова, Е.В. Бокова
Влияние температуры процесса полимеризации диенов на неодимовой каталитической системе на свойства каучука Е.В. Харламова
Полимеризация пропилена в присутствии титан-магниевых каталитических систем с различными электронодонорными соединениями
П.А. Хахулин, А.Н. Суханова, С.В. Семакин, Р.Р. Мубаракшин. 169 Олигомеризация гликолевой и молочной кислот Е.Г. Шаповалова, В.В. Ботвин, Е.В. Зенкова
Перспективные направления использования кремнийорганических полимеров Т.Н. Шелезенко

Использование ионных жидкостей для получения высокореактивного низкомолекулярного полиизобутилена А.В. Шемерянкина	75
Получение гидрированного бутадиен-нитрильного каучука некаталитическим способом и апробация его в резиновых смесях Н.М. Щеглова	77
Секция VI.	
Охрана окружающей среды и рациональное	
использование природных ресурсов	
Анализ эффективности применения диспергентов при разливах нефти А.К. Айтымов, А.М. Пудов, И.М. Пудов, А.А. Айнабаев	79
Сопоставление различных методов отбора проб воздуха для определения в них органических соединений А.О. Алещенкова, А.Р. Гадельшина, Р.М. Хатмуллина, В.И. Сафарова	81
Изучение технологических свойств растительных экстрактов, полученных из низкосортной окорки древесины хвойных пород А.А. Андрухович, Т.Б. Тумурова	82
Биосорбция ионов урана из природных вод В.В. Боков	84
Взаимодействие импульсного электронного излучения с растворами солей Н.С. Ермоленко, С.В. Ротарь, Л.Р. Меринова, М.И. Кайканов 18	86
Получение материалов на основе наночастиц серебра, золота и оксида цинка методом лазерной абляции и исследование их оптических свойств Е.В. Ефремов, В.В. Ботвин, Е.Г. Шаповалова	88
Определение эффективности извлечения солей жёсткости из водных растворов, модифицированными цеолитами различных месторождений, с разным фракционным составом С Р Жантуаров Л В Мартемычнов Л Н Мухортов	90

XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2013 315
Изучение поглотительной способности природных сорбентов Д.В. Искрижицкая, Д.Н. Дегтярев
Методы исследования сорбции тяжёлых металлов на гуминовых веществах бурых углей О.А. Камаева
Переработка ванадийсодержащих техногенных отходов и отходов угольной промышленности Е.В. Корсукова
Каталитический способ утилизации органических отходов с использованием металлов и их оксидов в наноструктурированной форме Ф.Г. Космынин
Правильное обращение с отходами О.А. Ларионова, В.В. Пигеева, В.В. Царюк, С.А. Антропова 199
Экологические аспекты добычи урана на месторождениях пластово-инфильтрационного типа X.H. Жанбеков, Ж.С. Мукатаева, Ж.А. Лахбаева, Н.А. Шадин 201
Проектная деятельность как эффективный метод формирования экологической культуры студентов Т.И. Лысачёва
Определение физико-химических характеристик различных минералов, а также определение их сорбционных свойств, при извлечении ионов As ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Ni ²⁺ из водных сред Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников, А.В. Рыков
Ресурсоберегающий способ переработки бурых углей на гуминовые вещества К.Ж. Масакбаева, Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова
Биотестирование как средство определения антропогенной нагрузки города A.C. Мишунина
Окислительная деструкция некондиционных товарных форм фунгицидов из группы карбаматов Е.В. Мокринская
Определение эффективности походной установки при очистке водных растворов от ионов тяжёлых металлов и микробиологических загрязнений А.Ю. Мосолков, Д.В. Мартемьянов, А.В. Рыков

Разработка современного сорбента для очистки сточных вод от радиоактивных загрязнений Ю.А. Муксунова	214
	214
Изучение очистки воды от ионов никеля на сорбенте	
из отходов деревообработки А.С. Озерская, О.О. Вторушина	216
А.С. Озерская, О.О. Вторушина	210
ТБО - проблема урбанизированных территорий	
В.В. Пигеева, О.А. Ларионова, В.В. Царюк, С.А.Антропова,	210
А.В. Дроздов	218
Агрегация асфальтенов в смесях раствора нефтяного парафина	
и тяжелой нефти	210
К.В. Рубцов, Г.И. Волкова	219
Сравнительный анализ бактерицидных свойств	
поверхностномодифицированныхнаночастицами серебра и	
диоксида титана полипропиленовых волокон	222
A.C. Pyxob	223
Сорбционное извлечение радионуклидов из водных	
растворов нанотрубками	
А.С. Сатыбекова	
К. м. н., доцент М.В. Чубик	225
Разработка устройства для снижения выделения коксовой пыли	
при погрузке в вагоны	
С.С. Солодянкин, С.Н. Дьяков, В.К. Фрицлер	226
Выбор оптимальных условий определения градуировочной	
функции при рентгенофлуоресцентном анализе	
сварочных аэрозолей	220
Т.В. Степанова	229
Мониторинг окружающей среды	
О.В. Тхорик	231
Перспективы применения криогелей, на основе водного раствора	
поливинилового спирта в разработке нового метода защиты	
почв от эрозии	
М.С. Фуфаева, Д.А. Филатов	233
Особенности химического состава вод малых рек	
в таежной зоне Западной Сибири	
Ю.А. Харанжевская	235

XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2013	317
Очистка питьевой воды от растворимых примесей марганца, железа и никеля при их совместном присутствии А.И. Черепанова	. 237
Повышение уровня утилизации попутного нефтяного газа и снижение выбросов вредных веществ с факельной установки на месторождении нефти Т.В. Щукина	220
т.в. щукина	. 239
Section 7.	
Chemistry and Chemical Engineering	
Investigation of coal deposits in Sharyngol (Northern Mongolia) F.S. Abakarova	. 241
Kinetic parameters of the reactions passing in the process of benzene alkylation with ethylene N.S. Belinskaya, I.O. Dolganova, E.Y. Martemyanova	. 242
Estimation of thermodynamic and kinetic parameters of the hydrodewaxing process N.S. Belinskaya, G.Y. Silko, E.V. Frantsina	. 244
Oxidation system produced by electrolysis of sulfuric acid A.I. Tatarkina, O.Y. Fedorova, E.V. Bokova	. 246
Creating a generic methodology for the determination of food dyes in food products O.N. Levchenko, E.A. Domukhovskaya, Y.S. Shirokovskaya	249
Preparation of starch-based graft copolymers: radical grafting of acrylic acid	. 249
M.V. Edeleva.	. 251
Iminodiacetic ligands: synthesis and application O.A. Firstova	. 252
Definition and identification impurities of in lactic acid solution V.N. Glotova, O.S. Gordeeva, A.V. Yarkova	. 254
Research of process of getting porous ceramic material K.S Kamyshnaya	. 256

The basic components in the seawater composition L.I. Khudyakova	.258
Computer modeling system for high-octane gasoline compounding process efficiency increasing M.V. Kirgina	. 260
Research of raw material composition effect on the efficiency of the dehydrogenation of paraffins using computer modeling system S.V. Kiseleva	. 262
Metal Tungsten Obtaining from Waste of Tin Production E.I. Kurchenko	. 264
Development of complex preparation system of finished petrol fuels V.V. Kurtukov	. 265
Influence of current density and the concentration of electrolytes KCL on the electrochemical oxidation of copper under the action of alternating current M.I. Lezhnina	.267
Integrated schemes of oil distillation T.Y. Matveyeva	.269
Voltammetric determination of cholesterol with 4-aminoantipyrine A.A. Mihaylov, E.V. Derina, E.V. Dorozhko	.271
Studying the inhibitory effect of <i>Populus tremula</i> bark extract on the activity of enzymes L.K. Mingazheva	.273
Creating new filtering system for water purification from various types of contamination in country houses A.Yu. Mosolkov, D.V. Martemyanov, A.V. Rykov	
Analgesic and anticonvulsant activity of Alfredia cernua extract R.N. Mustafin	.276
The application of nanopowders in the production of high heat conducting ceramics K.R. Omurbekova, A.V. Volkova	.278
Designing PVT-model of the formation fluid for a deposit of Tomsk Region E.A. Osipenko	.280
Influence of promoters on state of gold supported on mesoporous silica R. Vélez Rábago	282

студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2013	319
Research of crystal structure of cesium tetrafluorobromate A.V. Rybakov, S.I. Ivlev, V.I. Sobolev	284
Content of organic substances in bog waters of the Tom River low current	207
K.V. Ses	286
Stable gas condensate Fractionation Unit design E.V. Sheina	288
Using of Ionic Liquids in polymerization process Anastasija V. Shemeryankina	289
Extrusion of sorbents for waste oils regeneration A.A. Shevchenko	291
New diene monomer for synthetic rubber E.A. Skrebotun	293
New Method of Chemical Waste Oxidation A.A. Tatarkina, E.V. Bokova ,O.Y. Fedorova	295
Chemical resistance of modified polymeric-bitumen compositions N.L. Tulina, J.P. Ustimenko	297
The Influence of Zeolit Fractional Compositionon Efficiency of Fe Ion Extraction from Solutions S.R. Zhantuarov, D.V. Martemyanov, O.I. Levchenco	
Analysis of stabilizers used for polypropylene E.V. Zangieva	
Obtaining of monomers from hydroxyl carboxylic acids for biodegradable polymers A.V. Yarkova, V.N.Glotova, T.N.Izhenbina	

Авторский указатель

	G1 1
Abakarova F. S. 241	Skrebotun E. A. 293
Belinskaya N. S. 242, 244	Sobolev V. I. 284
Bokova E. V. 246, 295	Tatarkina A. A. 295
Derina E. V. 271	Tatarkina A. I. 246
Dolganova I. O. 242	Tulina N. L. 297
Domukhovskaya E. A. 249	Ustimenko J. P. 297
Dorozhko E. V. 271	Vélez Rábago, R, 282
Edeleva M. V. 251	Volkova A. V. 278
Fedorova O. Y. 246, 295	Yarkova A. V. 254, 304
Firstova O. A. 252	Yu A. 275
Frantsina E. V. 244	Zangieva E. V. 301
Glotova V. N. 254, 304	Zhantuarov S. R. 300
Gordeeva O. S. 254	Абакарова Ф. С. 3
Ivlev S. I. 284	Айнабаев А. А. 5, 179
Izhenbina T. N. 304	Айтымов А. К. 5, 179
Kamyshnaya K.S., 256	Акимов А. А. 6
Khudyakova L. I. 258	Акимов Д. В. 83, 98, 104
Kirgina M. V. 260	Алещенкова А. О. 181
Kiseleva S. V. 262	Аманбаев Д. Д. 77
Kurchenko E. I. 264	Аминев Т. Р. 8
Kurtukov V. V. 265	Андрухович А. А. 182
Levchenco O. I. 300	Антропова С. А. 199, 218
Levchenko O. N. 249	Архипов А. А. 107
Lezhnina M. I. 267	Ахметов А. В. 8
Martemyanov D. V. 275, 300	Баймуканов Е. А. 79
Martemyanova E. Y. 242	Бакулева В. И. 107
Matveyeva T. Y. 269	Баскакова А. Г. 109
Mihaylov A. A. 271	Басхаева Н. Н. 102
Mingazheva L. K. 273	Баяхметова З. К. 206
Mustafin R. N. 276	Белинская Н. С. 44, 64
Omurbekova K. R. 278	Бестужева Д. В. 111
Osipenko E. A. 280	Билялов А. А. 113
Rybakov A. V. 284	Блялев С. А. 5
Rykov A. V. 275	Боженков Г. В. 41
Ses K. V. 286	Боков В. В. 184
Sheina E. V. 288	Бокова Е. В. 165
Shemeryankina, A.V. 289	Борисов Г. В. 115
Shevchenko A. A. 291	Ботвин В. В. 171, 188
Shirokovskaya Y. S. 249	Вагнер С. Э. 10
Silko G. Y. 244	Васковский В. Г. 12
J C. 1. 211	2 Denim D. 1 . 12

Васькина А. М. 107 Вдовушкина Н. С. 14 Вихарева Е. В. 149 Власова Н. В. 117 Войтенко М. Ю. 79 Волкова Г. И. 219 Волокитин О. Г. 119 Волошин И. В. 89 Вольф А. В. 14, 19, 53 Воробьева Т. А. 121 Вторушина О. О. 216 Гадельшина А. Р. 181 Гизатуллина С. Н. 15 Глотова В. Н. 133, 141 Головко А. К. 31, 60 Горцева Л. В. 137 Грязнова И. А. 19 Гуцал А. В. 123 Дегтярев Д. Н. 192 Демидовская Е. О. 81 Добрынин С. А. 127 Довыденко В. В. 83 Долганова И. О. 20 Домрачева Д. С. 125 Дроздов А. В. 218 Дубровская К. В. 23 Дьяков С. Н. 10, 226 Дьячкова С. Г. 41 Еделева М. В. 127 Ермоленко Н. С. 186 Ефремов Е. В. 188 Жанбеков Х. Н. 201 Жантуаров С. Р. 190 Житникович А. Ю. 51 Задорожная Е. И. 117 Зангиева Е. В. 129 Земляков Д. И. 131 Зенкова Е. В. 171 Иванова Т. В. 25 Ивашкина Е. Н. 20 Ивлев С. И. 79, 85, 89, 97 Иженбина Т. Н. 107, 133 Индыгашева Е. В. 27 Искрижицкая Д. В. 192 Кайканов М. И. 186 Кайкенов Д. А. 5 Камаева О. А. 194 Канагатов Б. 127 Капизова Н. Б. 29 Карпов Ю. О. 31 Касенов Р. 3. 5 Ким С. Ф. 33 Киргина М. В. 42 Киселёва С. В. 35 Ковалева А. К. 135 Короткова Е. И. 151 Корсукова Е. В. 196 Космынин Ф. Г. 197 Костюченко Т. П. 137 Кошеварова А. Н. 139 Кривцов Е. Б. 31, 60 Куртуков В. В. 37 Курченко Е. И. 87 Ларионова О. А. 199, 218 Лахбаева Ж. А. 201 Лизунов А. И. 89 Литвинова Д. Б. 39 Лоскутова Ю. В. 49 Лысачёва Т. И. 203 Ляпков А. А. 131, 151 Ляшонок С. Ю. 41 Майлин М. В. 42 Малютин Л. Н. 91 Мартемьянов Д. В. 190, 205, 212 Мартемьянова Е. Ю. 44 Масакбаева К. Ж. 206 Машина В. В. 46 Мелентьев С. В. 119 Меринова Л. Р. 186 Мирошниченко А. Н. 141 Митянина О. Е. 27

Мишунина А. С. 208 Мокринская Е. В. 210 Морозов Д. А. 127 Морозова Т. Ю. 93 Мосолков А. Ю. 212 Мубаракшин Р. Р. 169 Мукатаева Ж. С. 201 Муксунова Ю. А. 214 Мухортов Д. Н. 190 Нгуен Ван Тхань, 143 Нгуен Суан Тьук, 145 Никитин С. В. 127 Никулина М. А. 107 Новикова Т. В. 49 Новоселов А. Б. 98 Новосельцева Е. А. 51 Норин В. В. 53 Нургалиева Г. О. 206 Обмуч К. В. 83, 95 Озерская А. С. 216 Осипенко А. Г. 8 Пархоменко Д. А. 127 Пастухов А. А. 97 Пескова Д. Н. 147 Петлин И. В. 91 Петров А. М. 55 Пигеева В. В. 199, 218 Пикалова М. И. 57 Плотников Е. В. 205 Похарукова Ю. Е. 149 Пудов А. М. 179 Пудов И. М. 179 Ротарь О. В. 152 Ротарь С. В. 186 Рубцов К. В. 219 Рулев Е. А. 98 Русаков Д. А. 151 Рухов А. С. 223 Рыбаков А. В. 100 Рыков А. В. 205, 212 Салищева А. А. 58

Самарова К. А. 152 Сафарова В. И. 181 Свириденко Н. Н. 60 Седельникова И. В. 154 Седельникова О. В. 62 Селельникова Ю. А. 102 Семакин С. В. 169 Силко Г. Ю. 64 Скреботун Е. А. 156 Славгородская О. И. 151 Соболев В. И. 79, 85, 97 Солодянкин С. С. 226 Старцева К. С. 158 Степанова Т. В. 229 Суханова А. Н. 169 Та Куанг Кыонг, 160 Татаурщиков А. А. 67 Ткачев В. В. 44 Толстогузова Т. А. 113 Тулина Н. Л. 162 Тумурова Т. Б. 182 Тхорик О. В. 231 Устименко Ю. П. 162 Ушева Н. В. 33 Федоров М. С. 104 Федорова О. Ю. 165 Филатов Д. А. 233 Фрицлер В. К. 10, 226 Фуфаева М. С. 233 Хамитова Т. О. 135 Харанжевская Ю. А. 235 Харламова Е. В. 167 Хатмуллина Р. М. 181 Хахулин П. А. 169 Хлебникова Е. С. 68 Царюк В. В. 199, 218 Черепанова А. И. 237 Чузлов В. А. 70 Шадин Н. А. 201 Шаповалова Е. Г. 171. 188 Шеина Е. В. 72

Шелезенко Т. Н. 173 Шемерянкина А. В. 175 Шутова Т. В. 137 Щеглова Н. М. 177 Щукина Т. В. 239 Якупова И. В. 74 Яркова А. В. 133

C 6 Carbon

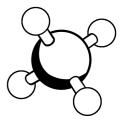




T + +]N







Министерство образования и науки РФ Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов Институт физики высоких технологий Физико-технический институт