ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ
«АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ»

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

№ 8 2013
Часть 3

Научный журнал

Электронная версия
www.fr.rae.ru
12 выпусков в год
Импакт фактор
РИНЦ (2011) – 0,144

Журнал включен в Перечень ВАК ведущих рецензируемых научных журналов

Журнал основан в 2003 г.
ISSN 1812-7339

Учредитель – Академия Естествознания
123557, Москва,
ул. Пресненский вал, 28
Свидетельство о регистрации
ПИ №77-15598
ISSN 1812-7339

АДРЕС РЕДАКЦИИ
440026, г. Пенза,
ул. Лермонтова, 3
Тел/Факс редакции 8 (8452)-47-76-77
e-mail: edition@rae.ru

Подписано в печать 18.07.2013

Формат 60x90 1/8
Типография
ИД «Академия Естествознания»
440000, г. Пенза,
ул. Лермонтова, 3

Технический редактор
Кулакова Г.А.
Корректор
Песчаскина Ю.А.

Усл. печ. л. 35,38.
Тираж 1000 экз. Заказ ФИ 2013/08
Подписной индекс
33297

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
д.м.н., профессор Ледванов М.Ю.
д.м.н., профессор Курзанов А.Н.
д.ф.-м.н., профессор Бичурин М.И.
д.б.н., профессор Юров Ю.Б.
д.б.н., профессор Ворсанова С.Г.
к.ф.-м.н., доцент Меглинский И.В.

Директор
к.м.н. Стукова Н.Ю.

Ответственный секретарь
к.м.н. Бизенкова М.Н.

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ
«АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ»

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Медицинские науки

д.м.н., профессор Бессмельцев С.С. (Санкт-Петербург)
д.м.н., профессор Гальцева Г.В. (Новороссийск)
д.м.н., профессор Гладилин Г.П. (Саратов)
д.м.н., профессор Горькова А.В. (Саратов)
д.м.н., профессор Каде А.Х. (Краснодар)
д.м.н., профессор Казимирова Н.Е. (Саратов)
д.м.н., профессор Ломов Ю.М. (Ростов-на-Дону)
д.м.н., профессор Лямина Н.П. (Саратов)
д.м.н., профессор Максимов В.Ю. (Саратов)
д.м.н., профессор Молдавская А.А. (Астрахань)
д.м.н., профессор Пятакович Ф.А. (Белгород)
д.м.н., профессор Редько А.Н. (Краснодар)
д.м.н., профессор Романцов М.Г. (Санкт-Петербург)
д.м.н., профессор Румш Л.Д. (Москва)
д.б.н., профессор Сентябрев Н.Н. (Волгоград)
д.фарм.н., профессор Степанова Э.Ф. (Пятигорск)
д.м.н., профессор Терентьев А.А. (Москва)
д.м.н., профессор Хадарцев А.А. (Тула)
д.м.н., профессор Чалык Ю.В. (Саратов)
д.м.н., профессор Шейх-Заде Ю.Р. (Краснодар)
д.м.н., профессор Щуковский В.В. (Саратов)
д.м.н., Ярославцев А.С. (Астрахань)

Педагогические науки

к.п.н. Арутюнян Т.Г. (Красноярск)
д.п.н., профессор Голубева Г.Н. (Набережные Челны)
д.п.н., профессор Завьялов А.И. (Красноярск)
д.филос.н., профессор Замогильный С.И. (Энгельс)
д.п.н., профессор Ильмушкин Г.М. (Димитровград)
д.п.н., профессор Кирьякова А.В. (Оренбург)
д.п.н., профессор Кузнецов А.С. (Набережные Челны)
д.п.н., профессор Литвинова Т.Н. (Краснодар)
д.п.н., доцент Лукьянова М. И. (Ульяновск)
д.п.н., профессор Марков К.К. (Красноярск)
д.п.н., профессор Стефановская Т.А. (Иркутск)
д.п.н., профессор Тутолмин А.В. (Глазов)

Химические науки

д.х.н., профессор Брайнина Х.З. (Екатеринбург)
д.х.н., профессор Дубоносов А.Д. (Ростов-на-Дону)
д.х.н., профессор Полещук О.Х. (Томск)

Технические науки

д.т.н., профессор Антонов А.В. (Обнинск)
д.т.н., профессор Арютов Б.А. (Нижний Новгород)
д.т.н., профессор Бичурин М.И. (Великий Новгород)
д.т.н., профессор Бошенятов Б.В. (Москва)
д.т.н., профессор Важенин А.Н. (Нижний Новгород)
д.т.н., профессор Гилёв А.В. (Красноярск)
д.т.н., профессор Гоц А.Н. (Владимир)
д.т.н., профессор Грызлов В.С. (Череповец)
д.т.н., профессор Захарченко В.Д. (Волгоград)
д.т.н., профессор Кирьянов Б.Ф. (Великий Новгород)
д.т.н., профессор Клевцов Г.В. (Оренбург)
д.т.н., профессор Корячкина С.Я. (Орел)
д.т.н., профессор Косинцев В.И. (Томск)
д.т.н., профессор Литвинова Е.В. (Орел)
д.т.н., доцент Лубенцов В.Ф. (Ульяновск)
д.т.н., ст. науч. сотрудник Мишин В.М. (Пятигорск)
д.т.н., профессор Мухопад Ю.Ф. (Иркутск)
д.т.н., профессор Нестеров В.Л. (Екатеринбург)
д.т.н., профессор Пачурин Г.В. (Нижний Новгород)
д.т.н., профессор Пен Р.З. (Красноярск)
д.т.н., профессор Попов Ф.А. (Бийск)
д.т.н., профессор Пындак В.И. (Волгоград)
д.т.н., профессор Рассветалов Л.А. (Великий Новгород)
д.т.н., профессор Салихов М.Г. (Йошкар-Ола)
д.т.н., профессор Сечин А.И. (Томск)

Геолого-минералогические науки

д.г.-м.н., профессор Лебедев В.И. (Кызыл)

Искусствоведение

д. искусствоведения Казанцева Л.П. (Астрахань)

Филологические науки

д.филол.н., профессор Гаджиахмедов Н.Э. (Дагестан)

Физико-математические науки

д.ф-м.н., профессор Криштоп В.В. (Хабаровск)

Экономические науки

д.э.н., профессор Безрукова Т.Л. (Воронеж)
д.э.н., профессор Зарецкий А.Д. (Краснодар)
д.э.н., профессор Князева Е.Г. (Екатеринбург)
д.э.н., профессор Куликов Н.И. (Тамбов)
д.э.н., профессор Савин К.Н. (Тамбов)
д.э.н., профессор Щукин О.С. (Воронеж)

Иностранные члены редакционной коллегии

Asgarov S. (Azerbaijan)
Alakbarov M. (Azerbaijan)
Babayev N. (Uzbekistan)
Chiladze G. (Georgia)
Datskovsky I. (Israel)
Garbuz I. (Moldova)
Gleizer S. (Germany)
Ershina A. (Kazakhstan)
Kobzev D. (Switzerland)
Ktshanyan M. (Armenia)
Lande D. (Ukraine)
Makats V. (Ukraine)
Miletic L. (Serbia)
Moskovkin V. (Ukraine)
Murzagaliyeva A. (Kazakhstan)
Novikov A. (Ukraine)
Rahimov R. (Uzbekistan)
Romanchuk A. (Ukraine)
Shamshiev B. (Kyrgyzstan)
Usheva M. (Bulgaria)
Vasileva M. (Bulgaria)

ИД «АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ» 2013

THE PUBLISHING HOUSE «ACADEMY OF NATURAL HISTORY»

THE FUNDAMENTAL RESEARCHES

№ 8 2013
Part 3
Scientific journal

The journal is based in 2003

The electronic version takes place on a site www.fr.rae.ru
12 issues a year

EDITORS-IN-CHIEF

Ledvanov M.Yu. *Russian Academy of Natural History (Moscow, Russian Federation)*
Kurzanov A.N. *Kuban' Medical Academy (Krasnodar Russian Federation)*
Bichurin M.I. *Novgorodskij Gosudarstvennyj Universitet (Nizhni Novgorod, Russian Federation)*
Yurov Y.B. *Moskovskij Gosudarstvennyj Universitet (Moscow, Russian Federation)*
Vorsanova S.G. *Moskovskij Gosudarstvennyj Universitet (Moscow, Russian Federation)*
Meglinskiy I.V. *University of Otago, Dunedin (New Zealand)*

Senior Director and Publisher
Bizenkova M.N.

THE PUBLISHING HOUSE
«ACADEMY OF NATURAL HISTORY»

THE PUBLISHING HOUSE «ACADEMY OF NATURAL HISTORY»

EDITORIAL BOARD

Medical sciences

Bessmeltsev S.S. (St. Petersburg)
Galtsev G.V. (Novorossiysk)
Gladilin G.P. (Saratov)
Gorkova A.V. (Saratov)
Cade A.H. (Krasnodar)
Kazimirova N.E. (Saratov)
Lomov Y.M. (Rostov-na-Donu)
Ljamina N.P. (Saratov)
Maksimov V.Y. (Saratov)
Moldavskaia A.A. (Astrakhan)
Pjatakovich F.A. (Belgorod)
Redko A.N. (Krasnodar)
Romantsov M.G. (St. Petersburg)
Rumsh L.D. (Moscow)
Sentjabrev N.N. (Volgograd)
Stepanova E.F. (Pyatigorsk)
Terentev A.A. (Moscow)
Khadartsev A.A. (Tula)
Chalyk J.V. (Saratov)
Shejh-Zade J.R. (Krasnodar)
Shchukovsky V.V. (Saratov)
Yaroslavtsev A.S. (Astrakhan)

Technical sciences

Antonov A.V. (Obninsk)
Aryutov B.A. (Lower Novrogod)
Bichurin M.I. (Veliky Novgorod)
Boshenyatov B.V. (Moscow)
Vazhenin A.N. (Lower Novrogod)
Gilyov A.V. (Krasnoyarsk)
Gotz A.N. (Vladimir)
Gryzlov V.S. (Cherepovets)
Zakharchenko V.D. (Volgograd)
Kiryanov B.F. (Veliky Novgorod)
Klevtsov G.V. (Orenburg)
Koryachkina S.J. (Orel)
Kosintsev V.I. (Tomsk)
Litvinova E.V. (Orel)
Lubentsov V.F. (Ulyanovsk)
Mishin V.M. (Pyatigorsk)
Mukhopad J.F. (Irkutsk)
Nesterov V.L. (Ekaterinburg)
Pachurin G.V. (Lower Novgorod)
Pen R.Z. (Krasnoyarsk)
Popov F.A. (Biysk)
Pyndak V.I. (Volgograd)
Rassvetalov L.A. (Veliky Novgorod)
Salikhov M.G. (Yoshkar-Ola)
Sechin A.I. (Tomsk)

Pedagogical sciences

Arutyunyan T.G. (Krasnoyarsk)
Golubev G.N. (Naberezhnye Chelny)
Zavialov A.I. (Krasnoyarsk)
Zamogilnyj S.I. (Engels)
Ilmushkin G.M. (Dimitrovgrad)
Kirjakova A.V. (Orenburg)
Kuznetsov A.S. (Naberezhnye Chelny)
Litvinova T.N. (Krasnodar)
Lukyanov M.I. (Ulyanovsk)
Markov K.K. (Krasnoyarsk)
Stefanovskaya T.A. (Irkutsk)
Tutolmin A.V. (Glazov)

Art criticism

Kazantseva L.P. (Astrakhan)

Economic sciences

Bezruqova T.L. (Voronezh)
Zaretskij A.D. (Krasnodar)
Knyazeva E.G. (Ekaterinburg)
Kulikov N.I. (Tambov)
Savin K.N. (Tambov)
Shukin O.S. (Voronezh)

Philological sciences

Gadzhiahmedov A.E. (Dagestan)

Chemical sciences

Braynina H.Z. (Ekaterinburg)
Dubonosov A.D. (Rostov-na-Donu)
Poleschuk O.H. (Tomsk)

Geologo-mineralogical sciences

Lebedev V.I. (Kyzyl)

Physical and mathematical sciences

Krishtop V.V. (Khabarovsk)

Foreign members of an editorial board

Asgarov S. (Azerbaijan)
Alakbarov M. (Azerbaijan)
Babayev N. (Uzbekistan)
Chiladze G. (Georgia)
Datskovsky I. (Israel)
Garbuz I. (Moldova)
Gleizer S. (Germany)
Ershina A. (Kazakhstan)
Kobzev D. (Switzerland)
Ktshanyan M. (Armenia)
Lande D. (Ukraine)
Makats V. (Ukraine)
Miletic L. (Serbia)
Moskovkin V. (Ukraine)
Murzagaliyeva A. (Kazakhstan)
Novikov A. (Ukraine)
Rahimov R. (Uzbekistan)
Romanchuk A. (Ukraine)
Shamshiev B. (Kyrgyzstan)
Usheva M. (Bulgaria)
Vasileva M. (Bulgaria)

THE PUBLISHING HOUSE
«ACADEMY OF NATURAL HISTORY»

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
Акимов Д.В., Егоров Н.Б., Обмуч К.В. *529*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ РИФОРМИНГА И ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Франдина Е.В., Фалеев С.А. *534*

К РАСЧЁТУ НА ПРОЧНОСТЬ ДЕТАЛЕЙ РОТОРОВ
Беляев В.М., Зурилин А.А., Черкасов С.О. *539*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ С ЦЕЛЬЮ СОКРАЩЕНИЯ ПОТЕРЬ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ
Бешагина Е.В., Будовая Е.А., Гавриков А.А. *545*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОМПЛЕКСОВ МЕТИЛАКРИЛАТА С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА
Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Бондалетов О.В., Старцева К.С. *551*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ
Вакалова Т.В., Реввa И.Б., Адыкаева А.В. *556*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА В КОМПЛЕКСЕ С КРАСИТЕЛЕМ МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ
Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Дорожко Е.В. *561*

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПЕСТИЦИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Мокринская Е.В. *565*

ИМУННОФЕРМЕНТНЫЙ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СУММАРНОЙ АКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ПРИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ
Воронова О.А., Короткова Е.И., Плотников Е.В., Гусакова А.М., Суслова Т.Е., Дорожко Е.В., Петрова Е.В., Кустова А.А. *570*

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФИЛЛОХИНОНА НА ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТЕ МЕДИ
Гавриленко М.А., Слижов Ю.Г., Бурметьева М.С., Билялов А.А., Гавриленко Н.А. *575*

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКТИДА
Глотова В.Н., Новиков В.Т., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. *580*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН ОКСОГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА
Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В. *585*

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
Дерябина В.И., Акользина Т.В., Нохойжав Гэрэлтуяа *590*

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Долганова И.О., Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Мартемьянова Е.В., Ткачев В.В. 595

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЛУТАТИОНА С ИОНАМИ РТУТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ
Дорожко Е.В., Короткова Е.И., Воронова О.А., Плотников Е.В., Вишенкова Д.А., Дерина К.В. 601

ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ НА УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ
Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Франдина Е.В., Платонов В.В. 605

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФОРМЫ АНИОНА BRF_4^- В СОСТАВЕ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ
Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. 610

ФОРМИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ
Индыгашева Е.В., Митянина О.Е. 615

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ШИХТЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСЛОИСТОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС
Иртегов Ю.А., Ан В.В., Коробочкин В.В. 621

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ КРУПНОТОННАЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ
Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. 626

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЖЕЛЕЗО–МЫШЬЯК
Колпакова Н.А., Носкова Г.Н., Данилова Т.В. 630

ДИСПЕРСНОСТЬ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА
Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Долинина А.С. 634

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ
Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головко А.К. 640

ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO И H_2
Левашова А.И., Дубинин В.И., Юрьев Е.М. 645

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ НЕФРАСА УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ
Леонов К.А., Асташкина А.П., Мостовская Т.А., Ивасенко Д.А., Анциферов Д.В. 650

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Борисов Г.В. 655

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ
Максимчук И.О., Тишкина Ю.Н. 660

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ AS^{5+}, CR^{6+}, NI^{2+} ИЗ ВОДНЫХ СРЕД
Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. 666

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ КОЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ПУТЕМ ВРЕМЕННОГО ПОНИЖЕНИЯ РН
Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В., Сваровский А.Я. 671

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА
Митина Н.А., Лотов В.А., Кабанова В.В., Сухушина А.В. 676

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ И ОВОЩАХ КАК ФАКТОР РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА
Осипова Н.А., Язиков Е.Г., Янкович Е.П. 681

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
Оськина Ю.А., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. 687

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ РОДИЙ (III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
Пакриева Е.Г., Нестеров А.А., Колпакова Н.А. 692

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТРУКТУРЕ УРОЛИТОВ (МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ)
Полиенко А.К., Поцелуев А.А., Ильенок С.С., Севостьянова О.А. 696

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ
Русаков Д.А., Короткова Е.И., Ляпков А.А., Славгородская О.И., Донцов Ю.В. 700

МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ФАКТИЧЕСКОГО И ДОПУСТИМОГО ВЛИЯНИЯ ХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КАЧЕСТВО ПРЕСНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД
Савичев О.Г. 704

РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ
Самборская М.А., Лактионова Е.А., Машина В.В. 709

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ИНТЕГРИРОВАННЫХ СХЕМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НЕФТИ
Самборская М.А., Вольф А.В., Грязнова И.А., Вдовушкина Н.С. 714

ВЫБОР СПОСОБА ГРАНУЛИРОВАНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
Семакина О.К., Якушева Ю.С., Шевченко А.А. 720

ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМНЫХ МАСТИК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫМИ СМОЛАМИ
Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Тулина Н.Л., Устименко Ю.П., Зомбек П.В. 726

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ
Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В. 731

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО ФЕНОЛГЛИКОЗИДА САЛИЦИЛОИЛ-САЛИЦИНА И ЕГО АНАЛОГА САЛИЦИЛОИЛ-САЛИРЕПИНА
Степанова Е.В., Белянин М.Л. 736

ДИАЗОТИРОВАНИЕ-ИОДИРОВАНИЕ АМИНОПИРИДИНОВ В НЕВОДНЫХ СЛАБОКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ
Третьяков А.Н., Краснокутская Е.А., Лесина Ю.А., Огородников В.Д. *741*

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СКОПЛЕНИЙ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ КАК КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ ПРИЗНАК ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
Усманова Т.В., Рихванов Л.П. *745*

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ
Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А. *750*

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ
Федорова О.Ю., Бокова Е.В., Волгина Т.Н., Мананкова А.А. *756*

МИНЕРАЛОГИЯ ПЫЛЕВЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ Г. ТОМСКА
Филимоненко Е.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г., Чумак Ю.В., Ильенок С.С. *760*

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ НА УСТАНОВКАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ «HYSYS IZOMER ACTIV»
Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д., Чузлов В.А., Куртуков В.А. *766*

ВОДОСТОЙКИЕ СМЕШАННЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ
Эрдман С.В., Постникова А.Н. *773*

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА
Юрьев Е.М., Попок Е.В. *779*

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ *783*

CONTENTS

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY ZONE RECRYSTALLIZATION
Akimov D.V., Egorov N.B., Obmuch K.V. 529

INVESTIGATION OF CONVERSION REGULARITIES IN REFORMING AND HYDRODEWAXING REACTORS TO INCREACE CAPACITY OF FEEDSTOCK USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD
Belinskaya N.S., Silko G.Y., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Faleev S.A. 534

TO THE STRESS CALCULATION OF ROTOR PARTS
Belyaev V.M., Zurilin A.A., Cherkasov S.O. 539

OIL CONDITIONING EFFICIENCY IMPROVEMENT FOR LIGHT HYDROCARBONS LOOSES DECREASING ON THE FIELD IN WEST SIBIRIA
Beshagina E.V., Budovaja E.A., Gavrikov A.A. 545

QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONSOF METHYLACRYLATE–TITANIUM TETRACHLORIDECOMPLEXES
Bondaletova L.I., Bondaletov V.G., Bondaletov O.V., Startseva K.S. 551

STUDY OF NATURAL RESOURCES FOR MATERIAL ACID RESISTANCE
Vakalova T.V., Revva I.B., Adykaeva A.V. 556

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HEPARIN IN THE COMPLEX WITH METHYLENE BLUE DYE
Vishenkova D.A., Korotkova E.I., Dorozhko E.V. 561

MINERALIZATION OF PESTICIDES BY LIQUID-PHASE OXIDATION
Volgina T.N., Kukurina O.S., Mokrinskaya E.V., Tatarkina A.I. 565

ENZYME-LINKED IMMUNOSORBENT ASSAY AND VOLTAMMETRIC METHODS FOR TOTAL ANTIOXIDANT ACTIVITY DETERMINATION OF HUMAN PLASMA BLOOD OF CARDIOVASCULAR DISEASE
Voronova O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Gusakova A.M., Suslova T.E., Dorozhko E.V., Petrova E.V., Kustova A.A. 570

CONCENTRATION OF PHYLLOQUINONE BY COPPER DIPROPYLDITHIOCARBAMATE
Gavrilenko M.A., Slizhov Y.G., Burmetieva M.S., Bilyalov A.A., Gavrilenko N.A. 575

CONCENTRATION PROCESS OF LACTIC ACID SOLUTION FOR LACTIDE OBTAINING
Glotova V.N., Novikov V.T., Yarkova A.V., Izhenbina T.N., Gordeeva O.S. 580

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOFIBERS OXOHYDROXIDE ALUMINA MODIFIED OF MANGANESE IONS
Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Korobochkin V.V. 585

NEW APPROACHES TO THE DETERMINATION OF NICKEL BY VOLTAMMETRY
Deryabina V.I., Akolzina T.V., Nohoyzhav Gereltuyaa 590

TECHNOLOGY OF ETHYLBENZENE PRODUCTION EFFICIENCY INCREASE USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD
Dolganova I.O., Belinskaya N.S., Ivashkina E.N., Martemyanova E.V., Tkachev V.V. 595

STUDY OFCOMPLEXING PROPERTIES OFGLUTATHIONEANDMERCURY IONSPOTENTIOMETRYSPECTROPHOTOMETRIC METHOD
Dorozhko E.V., Korotkova E.I., Voronova O.A., Plotnikov E.V., Vishenkova D.A., Derina K.V. 601

INCREASING CAPACITY OF RAW MATERIALS
FOR THE PRODUCTION FACILITIES OLEFINS
Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Frantsina E.V., Platonov V.V. 605

QUANTUM-CHEMICAL EXPLANATION OF THE SHAPE OF BRF_4^- ANION
WITHIN ALKALI METAL TETRAFLUOROBROMATES
Ivlev S.I., Sobolev V.V., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I. 610

NON-EQUILIBRIUM MODEL OF REACTIVE DESTILLATION
Indygasheva E.V., Mityanina O.E. 615

STUDY OF MIXTURE COMPOUND EFFECT ON PHASE COMPOSITION
OF NANOLAMELLAR MOLYBDENUM DISULFIDE PRODUCED
BY SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS
Irtegov Y.A., An V.V., Korobochkin V.V. 621

MODELLING OF OIL-WATER EMULSION DESTRUCTION PROCESS
FOR LARGE-CAPACITY OIL TREATMENT TECHNOLOGIES
Kim S.F., Usheva N.V., Samborskaya M.A., Moyzes O.E., Kuzmenko E.A. 626

REGULARITIES IRON-ARSENIC BINARY ELECTROLYTIC DEPOSITS
ELECTROOXIDATION
Kolpakova N.A., Noskova G.N., Danilova T.V. 630

DISPERSION AND PORE STRUCTURE OF TIN OXIDES FORMED
BY ALTERNATING CURRENT ELECTROCHEMICAL SINTHESIS
Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Gorlushko D.A., Usoltseva N.V., Dolinina A.C. 634

KINETIC REGULARITIES OF HYDRO-DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL
Krivtsova N.I., Krivtsov E.B., Ivanchina E.D., Golovko A.K. 640

ELECTRO-EXPLOSIVE IRON-BASED POWDERS AS CATALYSTS
OF HYDROCARBONS SYNTHESIS FROM CO AND H_2
Levashova A.I., Dubinin V.I., Yurev E.M. 645

STUDY OF THE PROCESS OF NEFRAS DESTRUCTION BY HYDROCARBON-OXIDIZING
MICROORGANISMS
Leonov K.A., Astashkina A.P., Mostovskaya T.A., Ivasenko D.A., Anciferov D.V. 650

MATHEMATICAL MODELING OF REACTOR FOR THE POLYMERIZATION
OF DICYCLOPENTADIENE IN THE SOLUTION
Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Borisov G.V. 655

THE DEVELOPMENT OF VOLTAMPEROMETRIC METHOD FOR LEAD
AND CADMIUM DETERMINATION AT MODIFIED ELECTRODES
Maksimchuk I.O., Tishkina Y.N. 660

DETERMINATION OF SORPTION CHARACTERISTICS
OF DIFFERENT MINERALS IN EXTRACTING COMPOUNDS
OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS MEDIA
Martemiyanov D.V., Galanov A.I., Yurmazova T.A. 666

GROUNDWATER TREATMENT TECHNOLOGY OF IRON COLLOID
SUBSTANCES BY TEMPORARY REDUCTION OF PH
Machekhina K.I., Shiyan L.N., Korobochkin V.V., Svarovsky A.Y. 671

FEATURES OF HYDRATION OF THE MAGNESIA CEMENT
Mitina N.A., Lotov V.A., Kabanova V.V., Sukhusshina A.V. 676

HEAVY METALS IN SOIL AND VEGETABLES AS A RISK FACTOR FOR HEALTH OF CONSUMERS
Osipova N.A., Yazikov E.G., Yankovich E.P. *681*

DETERMINATION OF RHENIUM BY VOLTAMMETRY
Oskina Y.A., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. *687*

ASSESSMENT PHASE COMPOSITION ELECTROLYTIC DEPOSITS CONTAINING RHODIUM (III) BY A STRIPPING VOLTAMETRY METHOD
Pakrieva E.G., Nesterov A.A., Kolpakova N.A. *692*

CHEMICAL ELEMENTS IN STRUCTURE UROLITOV (URIC STONES)
Poliyenko A.K., Poceluev A.A, Ilyenok S.S., Sevostyanova O.A. *696*

INVESTIGATION OF OXIDATION PROCESS IN DICYCLOPENTADIENE WITH DIFFERENT ANTIOXIDANTS BY IR-SPECTROMETRY METHOD
Rusakov D.A., Korotkova E.I., Lypkov A.A., Slavgorodskaya O.I., Doncov Y.V. *700*

METHODOLOGY OF THE ESTIMATION OF ACTUAL AND ASSUMPTION PERMISSIBLE ANTROPOGENICIMPACT ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND QUALITY OF FRESHNATURALWATERS
Savichev O.G. *704*

DEVELOPMENT METHODS OF CALCULATION FOR OPERATIONAL PROPERTIES OF MOTOR FUELS
Samborskaya M.A., Laktionova E.A., Mashina V.V. *709*

PARAMETRICAL OPTIMIZATION OF INTEGRATED OIL FRACTIONATION UNITS
Samborskaya M.A., Volf A.V., Gryaznova I.A., Vdovushkina N.S. *714*

SELECTION OFSORBENT GRANULATION METHODS FROM WASTE PRODUCTS
Semakina O.K., Yakusheva Y.S., Shevchenko A.A. *720*

THEOBTAININGOFBITUMENMASTICSMODIFIEDWITHPETROLEUMRESINS
Slavgorodskaya O.I., Bondaletov V.G., Tulina N.L., Ustimenko Y.P., Zombek P.V. *726*

KINETICS OF THE ANILINE AND NITROBENZENE CONDENSATION WITH HIGHLY BASIC ANION EXHANGE RESINS
Smirnova N.A., Chajkina A.A., Bochkarev V.V. *731*

TOTAL SYNTHESIS OF NATURAL PHENOLGLYCOSIDE SALICYLOYL-SALICINE AND ITS ANALOG SALICYLOY-SALIREPIN
Stepanova E.V., Belyanin M.L. *736*

DIAZOTIZATION-IODINATION OF AMINOPYRIDINES IN NONAQUEONS WEAKLY ACIDIC MEDIUMS
Tretjakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Lesina Y.A., Ogorodnikov V.D. *741*

THE CONDITIONS OF FORMATION OF CLUSTERS OF SIGNIFICANT COMPONENTS AS A CLASSIFIED SIGN OF TECHNOGENIC DEPOSITS
Usmanova T.V., Rikhvanov L.P. *745*

MICROSTRUCTURE OF MATERIAL FORMED BY NON–EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF COPPER AND ALUMINIUM
Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A. *750*

OXIDIZING MODIFICATION OF DICYCLOPENTADIENE CONTAINING PETROLEUM RESINS
Fedorova O.Y., Bokova E.V., Volgina T.N., Manankova A.A. *756*

MINERAL COMPOSITION OF SOLID AEROSOLS PARTICLES IN IMPACT ZONES OF TOMSK'S INDUSTRIAL ENTERPRISES
Filimonenko E.A., Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Chumak Y.V., Ilenok S.S. *760*

FEEDSTOCK COMPOSITION OPTIMIZATION AT NAPHTHA CATALYTIC REFORMING AND C_5-C_6 ISOMERIZATION UNITS WITH THE HELP OF «HYSYS IZOMER ACTIV» SIMULATOR
Chekancev N.V., Ivanchina E.D., Chuzlov V.A., Kurtukov V.A. *766*

WATERPROOF COMPOUND MAGNESIA CEMENT
Erdman S.V., Postnikova A.N. *773*

KINETIC MODELS OF METHANOL SYNTHESIS
Yurev E.M., Popok E.V. *779*

RULES FOR AUTHORS *783*

УДК 546.65:546.05:621.039.337

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Акимов Д.В., Егоров Н.Б., Обмуч К.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: egorov@tpu.ru

Исследовано разделение гольмия и церия при зонной перекристаллизации смеси, состоящей из HoCl3·6H2O и CeCl3·6H2O. Количественное определение редкоземельных элементов (РЗЭ) осуществлялось с помощью атомно-эмиссионного анализа. Показано, что обогащение по гольмию происходит на том конце кристалла, к которому двигается зона перекристаллизации, а церий концентрируется в начальной зоне кристаллизации. Обсуждены возможные причины экспериментально наблюдаемого распределения гидратированных ионов церия и гольмия по длине слитка.С целью оценки возможности проведения процессов разделения редкоземельных элементов в процессе зонной перекристаллизации вычислены коэффициенты разделения и обогащения хлоридов гольмия и церия. По полученным экспериментальным данным сделан вывод о том, что предложенный метод зонной перекристаллизации может использоваться для глубокой очистки РЗЭ.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, зонная перекристаллизация, разделение

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY ZONE RECRYSTALLIZATION

Akimov D.V., Egorov N.B., Obmuch K.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: egorov@tpu.ru

The separation of holmium and cerium by zone recrystallization of mixture of $HoCl_3 \cdot 6H_2O$ and $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ is investigated. Quantitative determination of rare earth elements was carried out by atomic emission analysis. It is shown that holmium is enriched at that end of crystal, where the recrystallization zone moves, while cerium is concentrated in primary solidification zone. The possible reasons for the experimentally observed distribution of hydrated ions of cerium and holmium along the length of the ingot are discussed. The coefficients of enrichment and separation are calculated. In order to assess the possibility of separation of rare earth elements by zone recrystallization, separation and enrichment factors of holmium and cerium chloride were calculated. According to the experimental data it is concluded that the proposed zone recrystallization method can be used for deep cleaning of rare earth elements.

Keywords: rare earth elements, zone recrystallization, separation

Редкоземельные элементы, а также скандий и иттрий (РЗЭ) используют в самых разных областях современной техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и т.д. Поэтому в мире имеется устойчивый рост потребления и производства РЗЭ. С целью их удешевления осуществляется развитие традиционных и поиск новых технологических схем переработки сырья, содержащего минералы – бастнезит, монацит, лопарит, а также способов получения высокочистых индивидуальных элементов [6].

Для разделения смеси РЗЭ на индивидуальные компоненты в современной химической технологии используют процессы ионного обмена и экстракции. Однако у современных методов существуют свои недостатки. Так, в случае жидкостной экстракции необходимо учитывать взаимную растворимость водной и органической фаз, приводящую к безвозвратной потере экстрагента, стоимость которого сопоставима с разделяемыми РЗЭ. Процессу ионного обмена присущи низкие коэффициенты разделения РЗЭ, вследствие чего его можно рассматривать лишь как дополнительный к экстракции способ разделения РЗЭ. Поэтому поиск методов разделения РЗЭ до сих пор является актуальной задачей [1].

Зонная перекристаллизация, часто называемая зонной плавкой, применяется для глубокой очистки веществ, получения их в монокристаллическом виде, а также для разделения близких по свойствам элементов [7].

В литературе имеются сведения по распределению РЗЭ в расплавах NH_4NO_3,NH_4SCN, $MgCl_2$, и $BaCl_2$ в которых показано, что соотношение концентраций РЗЭ иттриевой и цериевой группы в процессе зонной перекристаллизации изменяются незначительно [2–4].

В нашей работе мы исследовали разделение хлоридов РЗЭ в процессе зонной перекристаллизации их кристаллогидратов. Такой выбор обусловлен двумя факторами. Во-первых, кристаллогидраты РЗЭ расплавляются полностью без остатка при низкой температуре; во-вторых, соединения содержат молекулы воды, которые могут оказывать влияние на распределение РЗЭ в процессе перекристаллизации.

Таким образом, **целью** настоящей работы являлось исследование возможности

разделения РЗЭ в процессе зонной перекристаллизации их кристаллогидратов.

Материалы и методы исследований

В работе использовали $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.») и $HoCl_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.»). Их смесь готовили сплавлением в процентном соотношении $CeCl_3 \cdot 6H_2O$:$HoCl_3 \cdot 6H_2O$ = 59,5:40,5.

Исследования проводили на образцах длиной 90 мм и диаметром 10 мм. Образцы готовились следующим образом. Кристаллогидраты нагревали до полного расплавления и наполняли ими стеклянную трубку, запаянную с одной стороны.

Опыты проводились на установке, имеющей пять зон нагрева и охлаждения (рис. 1). В качестве нагревательных элементов использовалась нихромовая проволока. Температура зоны расплава поддерживалась в диапазоне 160 ± 1 °С, что обеспечивало расплавление участка соли по высоте слитка от 1 до 1,5 см.

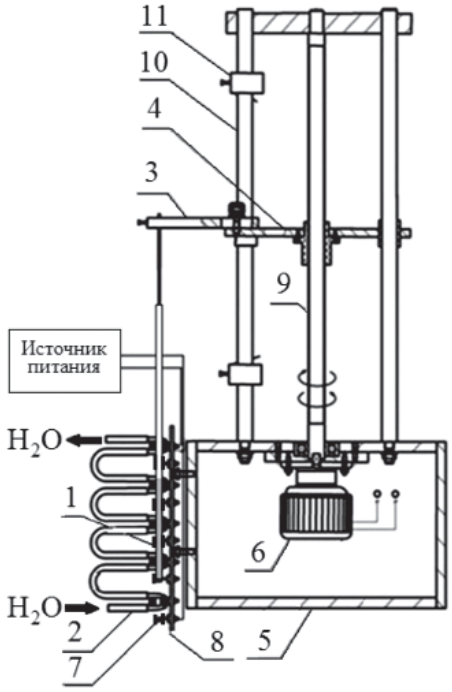


Рис. 1. Установка для ведения процесса зонной перекристаллизации:
1 – смесь РЗЭ; 2 –элемент охлаждения;
3 – штанга; 4 – каретка; 5 – корпус;
6 – шаговый электродвигатель; 7 – элемент нагрева; 8 – платформа; 9 – вал;
10 – направляющие; 11 – датчик

Основной частью установки являлась платформа, на которой выставлены на одинаковом расстоянии нагревательные элементы (нихромовая проволока, накрученная в четыре витка) в виде кольца, внутренний диаметр которых соответствует наружному диаметру стеклянной трубки. Температура устанавливалась с использованием импульсного источника питания GWINSTEKPSH-10100. Температура на нагревателях регистрировалась хромель-алюмелевой термопарой. Между нагревателями установлены рукава холодильника, охлаждаемые водопроводной водой, температура которого была +23 °С.

Помещенная на платформу стеклянная трубка со смесью РЗЭ посредствам штанги закреплялась на каретке, скорость движения которой составляла 3 см/ч. После достижения 40 проходов зоны процесс останавливался. После опыта стеклянная трубка обрезалась с концов по 10 мм, образцы сплавленной смеси вынимали, взвешивали и растворяли в дистиллированной воде. В полученных растворах определяли содержания церия и гольмия, а также исследовали растворы с помощью спектрофотометрии. Количественный анализ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре марки iCAP 6300 с индуктивно связанной плазмой. Электронные спектры поглощения растворов получали на спектрофотометре Evolution 600 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения растворенных образцов смеси РЗЭ, полученных после процесса зонной перекристаллизации и исходного образца.

Максимум в электронных спектрах поглощения при 296 нм принадлежит поглощению аква-комплексов хлорида церия, все остальные максимумы принадлежат поглощению аква-комплексов хлорида гольмия [8]. Как видно из рисунка, максимумы, относящиеся к ионам церия, уменьшаются в образцах, удаленных от зоны начальной кристаллизации, а максимумы, относящиеся к ионам гольмия, увеличиваются. Это указывает, что концентрация церия увеличивается в образцах первых частей слитка, а гольмий перемещается вместе с зоной расплава и концентрируется в конечной зоне кристаллизации.

По полученным данным атомно-эмиссионного анализа построена зависимость распределения гольмия и церия по длине слитка после процесса зонной перекристаллизации их хлоридов кристаллогидратов, представленная на рис. 3.

Полученные результаты подтверждают, что первоначальная зона перекристаллизации содержит большие количества легкого церия, а конечная зона более насыщена тяжелым гольмием. Из представленной зависимости также можно сделать вывод о том, что предельного распределения РЗЭ за 40 зон перекристаллизации не происходит.

Для определения коэффициентов численные значения распределений РЗЭ после зонной перекристаллизации сравнивались с исходными концентрациями. Для оценки возможности проведения процессов разделения РЗЭ в процессе зонной перекристаллизации вычислены коэффициенты разделения и обогащения хлоридов гольмия и церия, значения которых представлены в таблице.

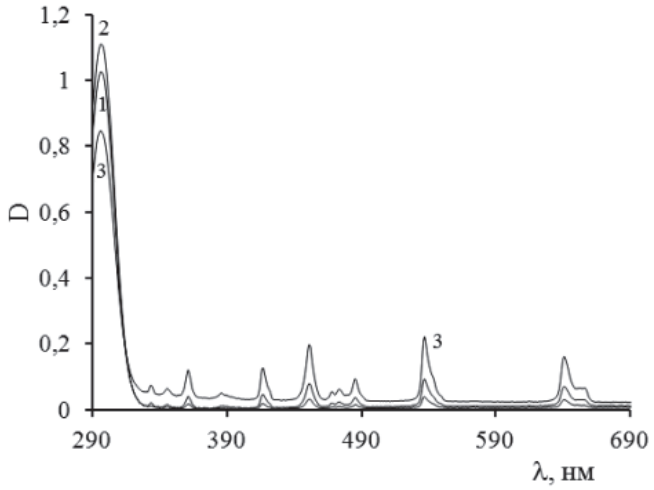


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов образцов смеси хлоридов церия и гольмия:
1 – исходный; 2 –образец, полученный на длине слитка 2 см;
3 – образец, полученный на длине слитка 8 см

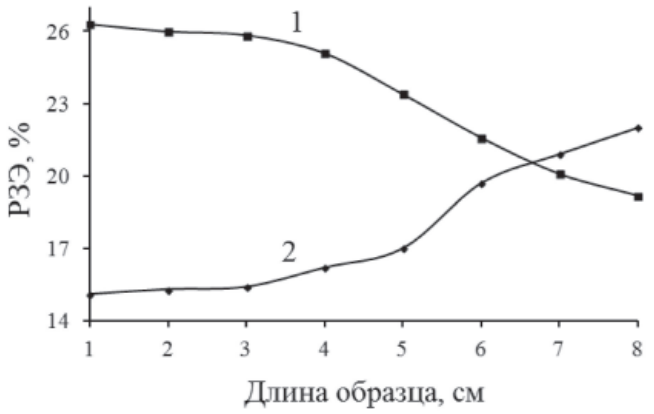


Рис. 3. Распределение в процессе зонной перекристаллизации по длине слитка:
1 – церия; 2 – гольмия

Коэффициенты разделения и обогащения гольмия и церия в процессе зонной перекристаллизации

Характеристики процесса зонной перекристаллизации	РЗЭ	
	Ho	Ce
Коэффициент обогащения (β)	1,311	1,155
Коэффициент разделения (α)	1,007	1,004

Значение коэффициента обогащения рассчитывали для крайних зон слитка после зонной перекристаллизации по следующей формуле:

$$\beta = \frac{x_к}{1-x_к} \cdot \frac{1-x_о}{x_о}, \qquad (1)$$

где $x_к$ – содержание элемента после процесса зонной перекристаллизации в максимально обогащенной зоне, %; $x_о$ – исходное содержание элемента, %.

$$\beta_{Ho} = \frac{x_к}{1-x_к} \cdot \frac{1-x_о}{x_о} = \frac{22}{78} \cdot \frac{82,3}{17,7} = 1,311;$$

$$\beta_{Ce} = \frac{x_к}{1-x_к} \cdot \frac{1-x_о}{x_о} = \frac{26,3}{73,7} \cdot \frac{76,4}{23,6} = 1,155.$$

Коэффициент разделения (а) находили из соотношения:

$$\lg\alpha = \frac{\lg\beta}{n-1}, \qquad (2)$$

где n – число проходов зоны.

$$\lg\alpha_{Ho} = \frac{\lg\beta}{n-1} = \frac{0,118}{39} = 0,0030;$$

$$\alpha_{Ho} = 10^{0,0030} = 1,007;$$

$$\lg\alpha_{Ce} = \frac{\lg\beta}{n-1} = \frac{0,063}{39} = 0,0016;$$

$$\alpha_{Ce} = 10^{0,0016} = 1,004.$$

Известно, что если примесь повышает температуру плавления, то при кристаллизации жидкая фаза обедняется этой примесью, если же она понижает температуру плавления, то при кристаллизации жидкая фаза обогащается примесью [7]. Согласно данным работ [10, 11], температура плавления $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ составляет 403 K, а $HoCl_3 \cdot 6H_2O$ – 437 K. Таким образом, изменение концентраций церия и гольмия в процессе зонной перекристаллизации их хлоридов гексагидратов нельзя объяснить различием в их температурах плавления. Известно [10–12], что растворимость легких хлоридов РЗЭ выше, чем тяжелых, поэтому и в этом случае церий должен оставаться в зоне расплава и концентрироваться в конечной зоне кристаллизации. Однако экспериментальные результаты указывают об обратном движении РЗЭ.

Согласно [7], для определения эффективного коэффициента распределения можно использовать выражение Бартона, Прима и Слихтера:

$$K = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{1}{K_0}\right) - 1\right] e^{-f\delta/D}},$$

где K_0 – равновесный коэффициент распределения; f – скорость роста кристаллов; d – толщина диффузного слоя перед фронтом кристаллизации; D – коэффициент диффузии.

Из уравнения следует, что отличие эффективного коэффициента распределения Kот равновесного коэффициента распределения K_0 будет тем сильнее, чем больше коэффициент диффузии D и меньше толщина диффузного слоя d перед фронтом кристаллизации. Большим коэффициентом диффузии и соответственно большей подвижностью обладают хлориды легких РЗЭ и поэтому они должны двигаться с зоной расплава, что также противоречит наблюдаемым экспериментальным данным.

По всей видимости, полученные результаты возможно объяснить, только предположив, что на распределение РЗЭ при перекристаллизации накладывается процесс ионной сольватации (гидратации), которая может сдерживать диффузию гидратированных ионов церия и таким образом способствовать разделению пары церий-гольмий.

Как известно [5], сольватация ионов в растворе определяется характером и соотношением всех видов взаимодействий в растворе ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Для ионных систем сольватационные вклады оцениваются в результате рассмотрения следующих процессов:

1) образования полости в растворителе (вклад взаимодействий, зависящих от размера иона);

2) перехода в полость незаряженной частицы, изоэлектронной по отношению к иону;

3) перераспределения электронной плотности между ионом и молекулами растворителя (вклад от других взаимодействий, зависящих от заряда иона).

По-видимому, наибольшим вкладом в сдерживание диффузии ионов церия оказывает их взаимодействие с молекулами воды, т.е. химическая составляющая гидратации, а также тот факт, что ион церия имеет меньший собственный размер, чем ион гольмия. Величина гидратной оболочки зависит от плотности заряда иона на его поверхности. Поэтому ионы, имеющие больший собственный размер, имеют меньшую гидратную оболочку[9].

Молекула H_2O – является электродонором и осуществляет донорно-акцепторное взаимодействие с ионами церии и гольмия преимущественно по механизму катион – растворитель. При незначительном содержании молекул H_2O (как видно из химической формулы в кристаллогидратах хлорида церия и гольмия присутствует шесть молекул H_2O) большая их часть будет координироваться к иону церия как иону, способному иметь большую гидратную оболочку. Это в свою очередь должно приводить к уменьшению диффузии гидратированных ионов церия и увеличению диффузии гидратированных ионов гольмия, что подтверждается экспериментально.

Если сделанное предположение верно, то в процессе зонной перекристаллизации должно происходить накопление воды в начальной зоне кристаллизации. В последующих работах планируется определить поведение воды в процессе зонной перекристаллизации кристаллогидратов РЗЭ, осуществить поиск условий, интенсифицирующих процесс разделения РЗЭ методом зонной перекристаллизации, а также провести экспериментальные исследования по разделению многокомпонентных смесей РЗЭ.

Таким образом, полученные данные исследования свидетельствуют о возможности разделения РЗЭ в процессе зонной перекристаллизации их хлоридов кристаллогидратов. Использование солей РЗЭ, имеющих низкую температуру плавления (90–165 °C) в качестве рабочего вещества, позволит получать высокочистых индивидуальных РЗЭ без использования дорогих органических соединений (экстрагентов

и ионитов), уменьшить количество водных и водно-органических отходов, что в свою очередь приведет к снижению их стоимости.

Выводы

1. Изучено распределение пары церий-гольмий в процессе зонной перекристаллизации их хлоридов гексагидратов.

2. Исследованный метод может использоваться для глубокой очистки РЗЭ.

Список литературы

1. Айринг Л. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1970. – 488 с.

2. Вальцев К.В., Аввакумов Е.Г., Пырьев М.Ф. Распределение лантанидов в расплаве нитрата аммония в процессе зонной перекристаллизации // Известия Сибирского отделения Академии Наук СССР. – 1961. – № 6. – С. 71–74.

3. Вальцев К.В., Озиашвили Е.Д., Соловьев Л.К. Зонная перекристаллизация соединений редкоземельных элементов из некоторых расплавленных солей // Известия Сибирского отделения Академии Наук СССР. – 1962. – № 2. – С. 53–57.

4. Разделение лантанидов в нитрате аммония при помощи зонной перекристаллизации / К.В. Вальцев, Е.Г. Аввакумов, М.Ф. Пырьев, Л.Х. Кравченко // Известия Сибирского отделения Академии Наук СССР. – 1963. – № 3. – С. 152–154.

5. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелыгин и др.. – М.: Наука, 1987. – 320 с.

6. Наумов А.В. Обзор мирового рынкаредкоземельных металлов// Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 1. – С. 22–31.

7. Пфанн В. Зонная плавка. – М.: Мир, 1970. – 367 с.

8. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.: Наука, 1966. – 381 с.

9. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: Руда и металлы, 2006. – 396 с.

10. Mioduski T., Guminski C., ZengD. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 2. Light Lanthanides (Ce–Eu) // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2009. – № 2. – P. 441–562.

11. Mioduski T., Guminski C., ZengD. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 3. Heavy Lanthanides (Gd–Lu) // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2009.– № 4.– P. 925–1011.

12. Mioduski T., Guminski C., ZengD. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 1. Scandium Group (Sc, Y, La) //J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. – № 4. – P. 1765–1853.

References

1. Airing L. Advances in the Chemistry and Technology of rare earth elements, M, Metallurgy, 1970, 488 p

2. Valtsef K.V., Avvakumov K.V., Pyref M.F. Bulletin of Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR., 1961, no 6, pp. 71–74.

3. Valtsef K.V., Oziashvili E.D., Solovev L.K. Bulletin of Siberian Branch of the Academy of Sciences of theUSSR., 1962, no 2, pp. 53–57.

4. Valtsef K.V., Avvakumov K.V., Pyref M.F., Kravchenko L.Kh. Bulletin of Siberian Branch of the Academy of Sciences of theUSSR., 1963, no 3, pp. 152–154.

5. Krestov G.A., Novoselov N.P., Perelygin I.S. Ion salvation, M, Nauka, 1987, 320 p.

6. Naumov A.V. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, no 1, p. 22–31.

7. Pfann V. Zone melting, M, Mir, 1970, 367 p.

8. Ryabchikov D.I., Pyabuchin V.A. Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium, M, Nauka, 1966, 381 p.

9. Turaev N.S., Zherin I.I. Chemistry and technology of uranium., M, Ore and Metals, 2006, 396 p.

10. Mioduski T., Guminski C., ZengD. J. Phys. Chem. Ref. Data., 2009, no. 2, p. 441–562.

11. Mioduski T., Guminski C., Zeng D. J. Phys. Chem. Ref. Data., 2009, no 4, p. 925–1011.

12. Mioduski T., Guminski C., Zeng D. J. Phys. Chem. Ref. Data., 2008. no 4, p. 1765–1853.

Рецензенты:

Дьяченко А.Н., д.т.н., зав. кафедрой «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Физико-технического института Томского политехнического университета, г. Томск;

Жерин И.И., д.х.н., профессор кафедры «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Физико-технического института Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 665.72:665.637.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ РИФОРМИНГА И ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

[1]Белинская Н.С., [1]Силко Г.Ю., [1]Иванчина Э.Д., [1]Ивашкина Е.Н., [1]Францина Е.В., [2]Фалеев С.А.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: ns_belinskaya@sibmail.com;

[2]ООО «КИНЕФ», Кириши, e-mail: faleev_s_a@kinef.ru

Разработана математическая модель процесса гидродепарафинизации дизельных топлив. При разработке модели был проведен термодинамический анализ химических реакций в ходе процесса, составлена схема превращений углеводородов и кинетическая модель. Путем решения обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных с установки гидродепарафинизации оценены константы скорости реакций, протекающих в ходе процесса. Для расчета покомпонентного состава бензиновой фракции в модель введены относительные константы скорости образования индивидуальных веществ. Разработанная модель позволяет рассчитывать общий состав продуктов установки и покомпонентный состав стабильного бензина, что позволит применять ее для расчета и прогнозирования состава бензиновой фракции и увеличения ресурсоэффективности установки каталитического риформинга. С использованием ранее разработанной математической модели процесса каталитического риформинга бензинов проведено исследование и оценка влияния замены сырья в процессе риформинга на стабильный бензин – продукт установки гидродепарафинизации дизельных топлив. Исследование показало, что вовлечение в переработку в процессе риформинга бензина с установки гидродепарафинизации положительно сказывается на выходе и качестве получаемого катализата. При этом ресурсоэффективность установки риформинга повысится на 20% за счет расширения сырьевого парка.

Ключевые слова: гидродепарафинизация, каталитический риформинг, математическое моделирование, реакционная способность, изменение энергии Гиббса, константа скорости

INVESTIGATION OF CONVERSION REGULARITIES IN REFORMING AND HYDRODEWAXING REACTORS TO INCREACE CAPACITY OF FEEDSTOCK USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD

[1]Belinskaya N.S., [1]Silko G.Y., [1]Ivanchina E.D., [1]Ivashkina E.N., [1]Frantsina E.V., [2]Faleev S.A.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ns_belinskaya@sibmail.com;

[2]Limited company «KINEF», Kirishi, e-mail: faleev_s_a@kinef.ru

The mathematical model of diesel fuel hydrodewaxing process was developed. The thermodynamic analysis of chemical reactions was carried out, the conversion scheme of hydrocarbons and the kinetic model were developed. By means of inverse kinetic problem solution the rate constants were estimated. The relative rate constants of individual components formation were introduced for calculation of component composition of the product. Developed model allows to calculate general composition of products and component composition of stable gasoline. This allows to use the model for optimization and prediction of stable gasoline composition and to increase resource efficiency of catalytic reforming unit. We have done the analysis and estimation of influence of reforming feedstock replacement on stable gasoline using earlier developed mathematical model of catalytic reforming process, which is the product of diesel fuel hydrodewaxing unit. Research allowed to ascertain that involvement in reforming processing the gasoline from hydrodewaxing unit positively influences on yield and quality of catalysate. Wherein the resource efficiency will rise on 20% at the expense of enlargement of feedstock park.

Keywords: hydrodewaxing, catalytic reforming, mathematical modeling, reactivity, Gibbs energy change, rate constant

Наиболее сложными проблемами при стремлении соответствовать современным требованиям к качеству моторных топлив являются обеспечение октанового числа автомобильных бензинов и выработка малосернистых и ультрамалосернистых дизельных дистиллятов [3]. Одной из современных технологий производства высококачественных малосернистых дизельных топлив является технология, реализованная на установке гидродепарафинизации дизельных фракций. Установка гидродепарафинизации позволяет вовлекать в переработку дизельных фракций атмосферный газойль за счет облегчения его углеводородного состава и депарафинизации, а также облагораживать бензин висбрекинга [4]. Получаемая на установке гидродепарафинизации бензиновая фракция имеет высокое содержание и-алканов, но обладает низким октановым

числом. Для повышения октанового числа этой фракции возможно вовлечение ее в переработку на установке риформинга, что позволит повысить качество бензина и эффективность процесса риформинга путем расширения сырьевого парка.

Целью данной работы является разработка математической модели процесса гидродепарафинизации для оптимизации и прогнозирования состава получаемой в данном процессе бензиновой фракции и оценка целесообразности использования стабильного бензина с установки гидродепарафинизации дизельных топлив как сырья на установке каталитического риформинга.

Материал и методы исследования

Схема основных потоков установки гидродепарафинизации смеси атмосферного газойля и бензина висбрекинга Л-24-10/2000 показана на рис. 1.

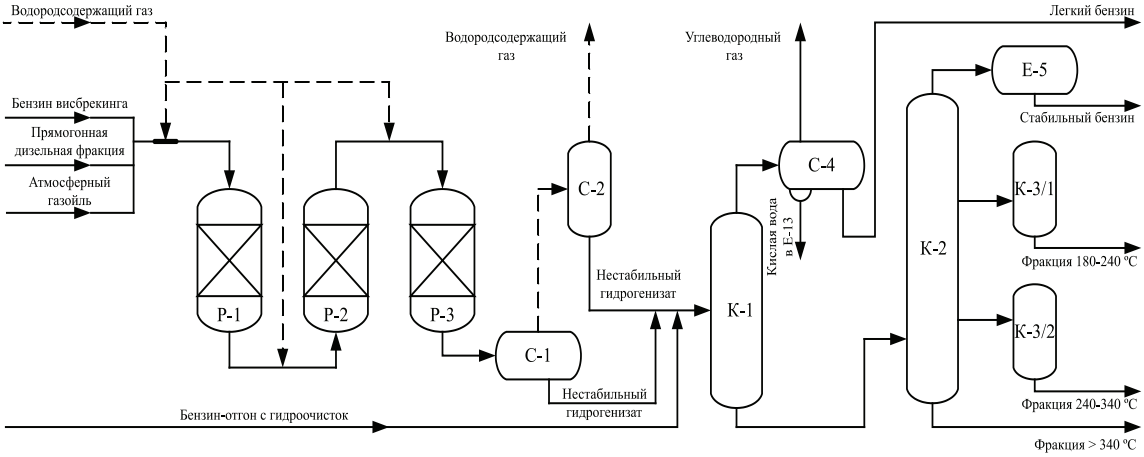


Рис. 1. Схема основных потоков установки Л-24-10/2000

На рис. 3: Р-1 и Р-2 – реакторы гидроочистки, Р-3 – реактор гидродепарафинизации.

Суть процесса заключается в гидрировании сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений, полиароматических углеводородов и гидродепарафинизации углеводородов C_{10+} с целью улучшения низкотемпературных свойств продуктов.

Глубокое обессеривание и депарафинизация сырья обеспечивается при повышенном давлении (9,0 МПа) и за счет применения современных катализаторов фирм Axens и Sud-Chemie [4]. Основные параметры технологического режима представлены в табл. 1.

Первоначальным этапом разработки математической модели сложного многокомпонентного процесса нефтепереработки является анализ химических превращений углеводородов в реакторах. Далее проводится термодинамический анализ данных превращений с целью выявления термодинамической вероятности протекания реакций в условиях технологического процесса. По результатам термодинамического анализа составляется формализованная схема превращений углеводородов в ходе процесса и на ее основе кинетическая модель процесса. Результаты реализации указанных этапов математического моделирования процесса гидродепарафинизации дизельных топлив представлены в источнике [2].

С использованием разработанной кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив путем решения обратной кинетической задачи были определены константы скорости химических реакций процесса гидродепарафинизации. Исходные данные для расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Основные параметры технологического режима процесса гидродепарафинизации

Технологические параметры	Значение
1. Расход сырья, м³/час	238
2. Расход свежего ВСГ, нм³/ч	42560
3. Расход циркулирующего ВСГ, нм³/ч	87190
4. Объемная скорость по Р-1 и Р-2, ч$^{-1}$	0,65
5. Объемная скорость по Р-3, ч$^{-1}$	2,25
6. Температура на входе в Р-1, °С	322
7. Температура на выходе Р-1, °С	339
8. Температура на входе в Р-2, °С	339
9. Температура на выходе Р-2, °С	348
10. Температура на входе в Р-3, °С	346
11. Температура на выходе Р-3, °С	350
12. Давление на входе в: Р-1, МПа Р-2, МПа Р-3, МПа	 7,80 7,40 6,90
13. Отдув ВСГ, нм³/час	10370
14. Кратность циркуляции по: Р-1, нм³/м³ Р-2, нм³/м³ Р-3, нм³/м³	 368 428 458

Таблица 2

Исходные данные для подбора констант скоростей

Группа компонентов	Концентрация в сырье, % мас.	Концентрация в продукте, % мас.	Молярная масса, г/моль
Моноароматические	21,68	20,99	99
Полиароматические	1,23	1,57	180
Алкены	1,09	1,74	77
Н-алканы C_5–C_9	10,91	8,87	100
Н-алканы C_{10}–C_{17}	5,90	3,40	261
Циклоалканы	45,00	49,63	103
И-алканы	14,19	14,8	100

Результаты оценки констант скоростей химических реакций процесса гидродепарафинизации представлены в табл. 3.

В табл. 3 приняты следующие обозначения: $k_{пр}$ – константа скорости прямой реакции, $k_{об}$ – константа скорости обратной реакции.

Таблица 3

Константы скоростей химических реакций процесса гидродепарафинизации

Реакция	$k_{пр}$	$k_{об}$
1. Гидрирование полиароматических углеводородов в моноароматические	$7{,}00 \cdot 10^{-4}$ л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$	$2{,}60 \cdot 10^{-9}$ л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
2. Гидрирование алкенов до н-алканов $C_5 - C_9$	2,30 л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$ л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
3. Гидрирование моноароматических углеводородов в циклоалканы	$5{,}24 \cdot 10^{-3}$ л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$	$1{,}02 \cdot 10^{-5}$ л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$
4. Гидрокрекинг н-алканов $C_{10} - C_{27}$	$4{,}50 \cdot 10^{2}$ л·с$^{-1}$·моль$^{-1}$	–
5. Изомеризация н-алканов $C_5 - C_9$	0,78 с$^{-1}$	0,25 с$^{-1}$
6. Циклизация и-алканов в циклоалканы	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$	$1{,}59 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$

Результаты расчета на модели концентраций групп компонентов в продукте представлены в табл. 4.

Для расчета концентрации индивидуальных компонентов были введены относительные константы скорости их образования в зависимости от реакционной способности в реакциях процесса гидродепарафинизации, которая определялась изменением энергии Гиббса в соответствующих реакциях. На рис. 2, 3 показана зависимость изменения энергии Гиббса в ходе реакции гидрокрекинга н-алканов C_{10}–C_{17} и констант скоростей реакций от числа атомов в молекуле н-алкана соответственно.

Таблица 4

Результаты расчета с применением математической модели процесса гидродепарафинизации

Дата	12.03.2013		10.04.2012	
Группа компонентов	Концентрация в продукте (расчет), % мас.	Концентрация в продукте (эксперимент), % мас.	Концентрация в продукте (расчет), % мас.	Концентрация в продукте (эксперимент), % мас.
Моноароматические	22,87	20,99	20,33	20,53
Полиароматические	1,26	1,57	1,10	1,50
Алкены	1,70	1,74	2,88	2,63
Н-алканы C_5–C_9	7,11	8,87	10,70	8,49
Н-алканы C_{10}–C_{17}	3,69	3,40	4,27	5,16
Циклоалканы	49,16	49,63	39,52	39,23
И-алканы	14,20	14,80	21,20	22,46

Результаты исследования и их обсуждение

Для проведения исследований влияния замены сырья на установке каталитического риформинга применялась разработанная математическая модель данного процесса [1, 6].

Исходные данные для проведения исследований с использованием математической модели процесса риформинга представлены в табл. 5.

По результатам расчета на математической модели процесса риформинга были получены следующие данные (табл. 6)

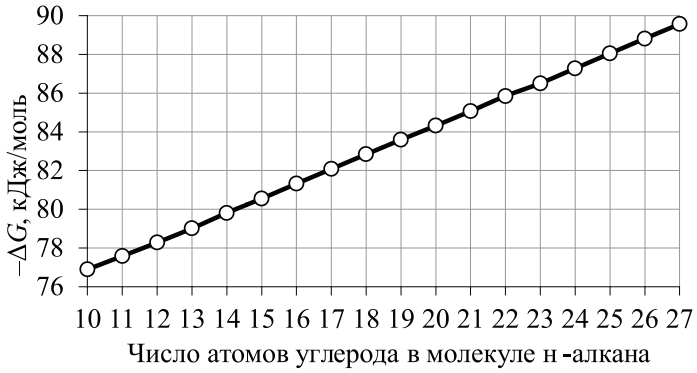


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса в реакции гидрокрекинга от числа атомов в молекуле н-алкана

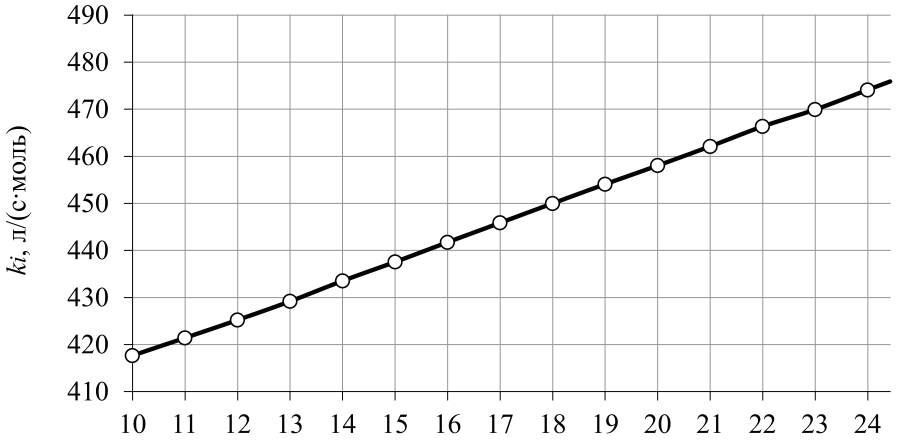


Рис. 3. Зависимость константы скорости в реакции гидрокрекинга от числа атомов в молекуле н-алкана

Таблица 5

Технологические параметры для расчета на модели

Объем переработанного сырья, т	1354,5
Расход ВСГ, нм^3/ч	100000
Влажность ВСГ, мг/кг	22,3
Сера в гидрогенизате, мг/кг	0,20
Расход сырья, м^3/ч	75
Давление в реакторе Р-2, МПа	2,2
Температура в реакторе Р-2, °С	484
Давление в реакторе Р-3, МПа	2,1
Температура в реакторе Р-3, °С	484
Давление в реакторах Р-4/1,2, МПа	2,0
Температура в реакторе Р-4/1,2, °С	483

Данные, представленные в табл. 6, подтверждают, что замена сырья на установке каталитического риформинга благоприятно скажется на выработке и основных показателях качества выпускаемой продукции, а именно выход риформата составит 82,71 октанотонны; октановое число составит 97,6. При этом ресурсоэффективность установки повышается на 20% за счет увеличения нагрузки по сырью.

Заключение

Разработанная математическая модель процесса гидродепарафинизации дизельных топлив может применяться для расчетов и прогнозирования состава получаемой бензиновой фракции и повышения ресурсоэффективности установки каталитического риформинга бензинов. Выполненные исследования показали, что вовлечение бензина с установки гидродепарафинизации в сырьевой поток установки каталитического риформинга Л-35-11/600 положительно сказывается на выходе высокооктанового катализата, а именно выход риформата составит 82,71 октанотонны; октановое число составит 97,6. При этом ресурсоэффективность установки повышается на 20% за счет увеличения нагрузки по сырью.

Таблица 6

Результаты расчета на модели

Дата отбора	15.11.10	16.01.11	15.02.11	15.04.11	Новое сырьё
Активность катализатора, отн. ед.	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Объем переработанного сырья, т	1355	1355	1355	1355	1355
Содержание водорода, % об.	84,1	84,1	84,1	84,1	84,1
Выход водорода, % мас. на сырье	1,74	1,82	1,82	1,85	1,82
Температура входа, °С	484	484	484	484	484
Расход сырья $м^3/ч$	75	75	75	75	75
Алканы/(Циклоалканы + Ароматика), в сырье, отн. ед.	1,25	1,13	1,12	1,28	1,36
н-алканы/и-алканы в сырье, отн. ед.	1,08	1,06	1,06	1,1	0,98
Кратность циркуляции, $нм^3/м^3$	1333,3	1333,3	1333,3	1333,3	1333,3
Степень изомеризации, % мас.	48	46	46	48	40
Степень ароматизации, % мас.	16,51	13,87	13,87	21,92	22,8
Ароматика, % мас.	59,5	60,48	60,48	61,43	60,72
Октановое число, о.ч.и.	96,6	97,2	97,3	97,7	97,6
Метилциклопентан в катализате, % мас.	0,36	0,39	0,4	0,44	0,48
Выход риформата	82,23	83,01	83,01	82,61	82,71

Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Шарова Е.С., Фалеев С.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 11. – С. 18–23.

2. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Франдина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 129–133.

3. О производстве топлив европейского качества на НПЗ России / Д.М. Данилов, В.А. Хавкин, В.Е. Емельянов, Т.Н. Митусова // Бурение и нефть – 2009. – № 5. – С. 30–33.

4. Белинская Н.С., Франдина Е.В. Кинетическая модель процесса депарафинизации дизельных топлив и ее компьютерная реализация // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии». Томск, 13–16 ноября 2012 г. – Томск: Изд-ва ТПУ. – С. 69–71

5. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем / Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, С.А. Фалеев и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2011 – Т. 319 – № 5 – С. 80–86

References

1. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Kostenko A.V., Sharova E.S., Faleev S.A. // Neftepererabotka i neftehimija, 2008, no. 11, pp. 18–23.

2. Belinskaya N.S., Silko G.Ju., Frantsina E.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D. Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2013, T. 322, no. 3, pp. 129–133.

3. Danilov D.M., Havkin V.A., Emel'janov V.E., Mitusova T.N. O proizvodstve topliv evropejskogo kachestva na NPZ Rossii. Burenie i neft', 2009, no 5, pp. 30–33.

4. Belinskaya N.S., Frantsina E.V. Kineticheskaja model' processa deparafinizacii dizel'nyh topliv i ee komp'juternaja realizacija. Molodezh' i sovremennye informacionnye tehnologii. Sbornik trudov X Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh «Molodezh' i sovremennye informacionnye tehnologii». Tomsk, 2012, pp. 69–71.

5. Ivanchina E.D., Kirgina M.V., Faleev S.A. i dr. Intellektualizacija neftepererabatyvajushhih processov s ispol'zovaniem komp'juternyh modelirujushhih sistem // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universitetam, 2011, T. 319, no. 5, pp. 80–86.

Рецензенты:

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 539.3

К РАСЧЁТУ НА ПРОЧНОСТЬ ДЕТАЛЕЙ РОТОРОВ

[1]Беляев В.М., [2]Зурилин А.А., [1]Черкасов С.О.

[1]ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: belyaev_vm@tpu.ru;

[2]Якутский научно-исследовательский и проектный институт алмазодобывающей промышленности, Мирный

Рассмотрены недостатки прочностного расчета обечаек роторов, использующих безмоментную (мембранную) теорию расчета. Дана формула для оценки погрешности расчета. В решении дифференциального уравнения равновесия элемента изотропного упругого тела, известного как уравнение равновесия Навье-Стокса, обнаружен парадоксальный характер изменения радиальных и кольцевых напряжений во вращающихся деталях. Предложен оригинальный способ вывода формул для вычисления радиальных и кольцевых напряжений в деталях, работающих под воздействием центробежных (инерционных) сил, опирающийся только на принцип Даламбера; получены новые формулы для вращающихся дисков любого профиля, исправляющие неестественный характер известных решений. Выведены формулы для вращающихся дисков известных профилей, которые существенно отличаются от известных формул. Предлагается изменить подход к решению дифференциальных уравнений Навье–Стокса при наличии внутренних сил и внести коррективы в инженерные методы прочностного расчета опасных в эксплуатации вращающихся деталей машин.

Ключевые слова: теория упругости, кольцевые и радиальные напряжения, вращающиеся детали

TO THE STRESS CALCULATION OF ROTOR PARTS

[1]Belyaev V.M., [2]Zurilin A.A., [1]Cherkasov S.O.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: belyaev_vm@tpu.ru;

[2]Diamond-mining industry research and design institute, Mirny

Considered the stress calculation's disadvantages of rotor's shells which used a membrane theory calculation. Offered formula for error estimation. Detected the paradoxical nature of the solution of the differential equation of element's equilibrium (Navier-Stokes equation of equilibrium) in the determination of the tangential and radial (1st and 2nd principle) stresses in rotating components. Proposed an original way of deriving formulas for calculating the tangential and radial stresses in rotating parts based on d'Alembert's principle only. Obtained the new formulas for rotating disks of any geometry configuration, correcting unnatural known solutions. Derived new formulas for rotating disks of common types, significantly different from the known formulas. Proposed changes in the approach to the solution of the Navier-Stokes differential equations in the presence of internal forces and make adjustments to the stress calculation of dangerous rotating parts.

Keywords: theory of elasticity, tangential and radial (1st and 2nd principle) stresses, rotating parts

Разнообразные машины, например, центрифуги и сепараторы для разделения или фильтрования суспензий и эмульсий, газовые и паровые турбинные двигатели, турбокомпрессоры и т.д. имеют в своей конструкции вращающиеся детали различной формы, работающие под воздействием инерционной (центробежной) силы и поверхностных нагрузок. В инженерной практике для расчета механических напряжений, возникающих в самых простых деталях, обечайках, используется безмоментная (мембранная) теория расчета. Эта теория, основанная на гипотезах Г. Кирхгофа (Kirchhoff G.R.), была разработана в 1874 году механиком Х. Ароном (Aron H.) и уточнена в 1927 году математиком и механиком А. Лявом (Love A.E.H.) [6]. Однако вследствие гипотез Г. Кирхгофа мембранная теория, разработанная для тонкостенных обечаек, имеет ограничения по соотношению толщины стенки (s) к ее внутреннему радиусу (R) и по величине распределенной поверхностной нагрузки (p). Например, в соответствии с национальным стандартом Российской Федерации (ГОСТ Р 52857-2007) при $p \le 10$ МПа для стали, алюминиевых и медных сплавов при $R \ge 0{,}1$ м условия применения мембранной теории $s/R \le 0{,}2$. Кроме этого, использование в расчетах обечаек роторов центрифуги сепараторов приближенного значения радиуса кольцевого сечения, не учитывающего толщину стенки ротора ($R_t = R + s/2 \approx R$) [4], вносит дополнительную погрешность в определение кольцевых напряжений. При проектировании роторов скоростных центрифуг, у которых фактор разделения (критерий Фруда) $Fr > 3500$, величина s/R может быть больше 0,2 и погрешность расчета кольцевых напряжений будет еще выше.

Чтобы определить погрешность расчета, возьмем формулу вычисления кольцевого напряжения (σ_t) в обечайках роторов центрифуг по мембранной теории [4]

$$\sigma_t = \left[\frac{\rho_c \omega^2}{2} \left(R^2 - R_{ом}^2 \right) + \rho\ \omega^2 s R \right] \frac{R_t}{s},$$

где ρ_c – плотность обрабатываемой среды; ω – угловая скорость вращения обечайки;

R – внутренний радиус обечайки; R_o – средний внутренний радиус обрабатываемой среды или радиус отверстия борта; $\rho_м$ – плотность материала обечайки; s – толщина обечайки; R_t радиус срединной поверхности кольцевого сечения обечайки. Исходя из данной формулы, относительная погрешность вычисления кольцевого напряжения по общеизвестному методу логарифмического дифференцирования будет определяться выражением:

$$\frac{\Delta\sigma_t}{\sigma_t} = \left|\frac{\partial \ln\sigma_t}{\partial R_t} R_t\right| \frac{\Delta R_t}{R_t} = \frac{-s}{(2R+s)}.$$

Как следует из полученной формулы, погрешность определения кольцевого напряжения по мембранной теории уже при $s/R = 0{,}2$ достигает 9,1 %, что явно недопустимо для расчета опасных в эксплуатации машин.

Для более сложных по форме деталей роторов (дисков, лопаток турбин) используются дифференциальные уравнения равновесия изотропного упругого тела, известные как уравнения равновесия Навье–Стокса. При их выводе Навье исходил из предположения, что идеально упругое тело состоит из молекул, между которыми при его деформировании возникают силы взаимодействия. Дж. Грин предложил вывод уравнений упругости, опираясь лишь на принцип сохранения энергии. При этом он не вводил каких-либо гипотез относительно молекулярного строения упругих тел. Впервые уравнения равновесия с использованием в них центробежных сил применил Дж.К. Максвелл при решении задачи расчета напряжений во вращающемся тонком диске в докладе «On the equilibrium of elasticsolids» (1850 год). Затем в решении подобных задач уравнения равновесия Навье–Стокса используются в работах целая плеядой известных ученых [6], однако никто не обращает внимание на парадоксальный характер получаемых зависимостей.

Например, А. Ляв рассматривает вращающийся тонкий диск с концентрическим отверстием при отсутствии внешних нагрузок на его внутренней и наружной цилиндрических поверхностях [3]. Предполагая плоское напряженное состояние, он получает следующие формулы для расчета радиальных (σ_r) и кольцевых (σ_t) напряжений:

$$\sigma_r = \frac{\rho\cdot\omega^2}{8}(3+\nu)\left(R_2^2 - r^2\right)\left(1 - \frac{R_1^2}{r^2}\right) + \frac{\nu\cdot\rho\cdot\omega^2}{6}\frac{1+\nu}{1-\nu}\left(l^2 - 3z^2\right);$$

$$\sigma_t = \frac{\rho\cdot\omega^2}{8}\left[(3+\nu)\left(R_1^2 + R_2^2 + \frac{R_1^2\cdot R_2^2}{r^2}\right) - (1+3\nu)r^2\right] + \frac{\nu\cdot\rho\cdot\omega^2}{6}\frac{1+\nu}{1-\nu}\left(l^2 - 3z^2\right),$$

где ρ – плотность материала диска; ω – угловая скорость вращения диска; ν – коэффициент Пуассона; R_1, R_2 – радиус отверстия и наружный радиус диска; r– текущий радиус рассматриваемого сечения диска; $z = \pm l$ – половина толщины диска.

З.Б. Канторович в книге [2] рассматривает вращающийся круглый диск, боковые поверхности которых образованы вращением кривых $z = \pm f(r)$ вокруг той же оси (рис. 1). Пренебрегая осевыми перемещениями в диске, он получает дифференциальное уравнение равновесия второго порядка от величины перемещения (u) произвольной точки диска на расстоянии r от оси вращения:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{z}\cdot\frac{dz}{dr}\right)\frac{du}{dr} + \frac{1}{r}\left(\frac{\nu}{z}\cdot\frac{dz}{dr} - \frac{1}{r}\right)u + \frac{1-\nu^2}{E}\rho\cdot\omega^2\cdot r = 0.$$

Решение этого дифференциального уравнения для вращающегося плоского диска постоянной толщины при отсутствии внешних нагрузок приводит к следующим формулам:

$$\sigma_r = \frac{3+\nu}{8}\rho\cdot\omega^2\cdot R_2^2\left[1 + \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 - \left(\frac{r}{R_2}\right)^2 - \left(\frac{R_1}{r}\right)^2\right];$$

$$\sigma_t = \frac{3+\nu}{8}\rho\cdot\omega^2\cdot R_2^2\left[1 + \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 - \frac{1+3\nu}{3+\nu}\left(\frac{r}{R_2}\right)^2 + \left(\frac{R_1}{r}\right)^2\right],$$

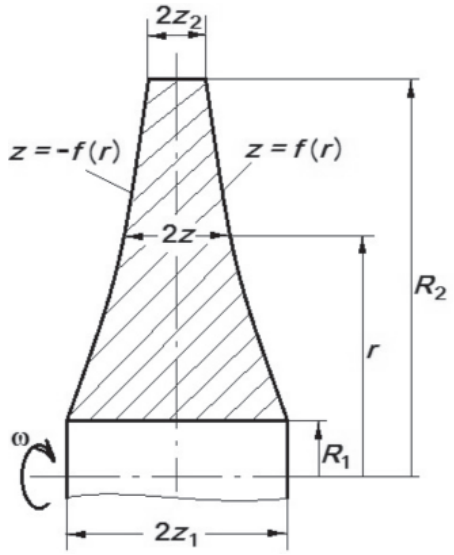


Рис. 1. Параметры диска

где R_1, R_2 – радиус отверстия и наружный радиус диска.

Еще одно оригинальное решение той же задачи приведено в учебном пособии Ю.Н. Работнова [5]. В нём рассматривается дифференциальное уравнение равновесия элемента диска, которое получено из уравнения равновесия, записанного в форме Лагранжа, после преобразования объемного интеграла в поверхностный интеграл с помощью формулы Гаусса–Остроградского. В цилиндрических координатах это уравнение имеет вид:

$$\frac{d\sigma_r}{dr}+\frac{\sigma_r-\sigma_t}{r}+\rho\cdot\omega^2\cdot r=0.$$

Ю.Н. Работнов вводит некоторую функцию F, которая тождественно удовлетворяет данному уравнению, и для того же случая получает формулы, аналогичные формулам предыдущего примера.

Обращает на себя внимание противоестественный характер зависимостей напряжений от текущего радиуса r, которые получаются как при использовании полученных в работах [1, 2, 4] аналитических формул, так и при численном решении дифференциального уравнения равновесия. Например, на рис. 2 представлены расчетные зависимости, характерные для деталей роторов центрифуг, когда внутренняя цилиндрическая поверхность диска или обечайки нагружена давлением ($p_1 \neq 0$), а наружная – не имеет нагрузки ($p_2 = 0$). Тот же результат дает расчет диска в современной программе «Autodesk Simulation Multiphysics 2013».

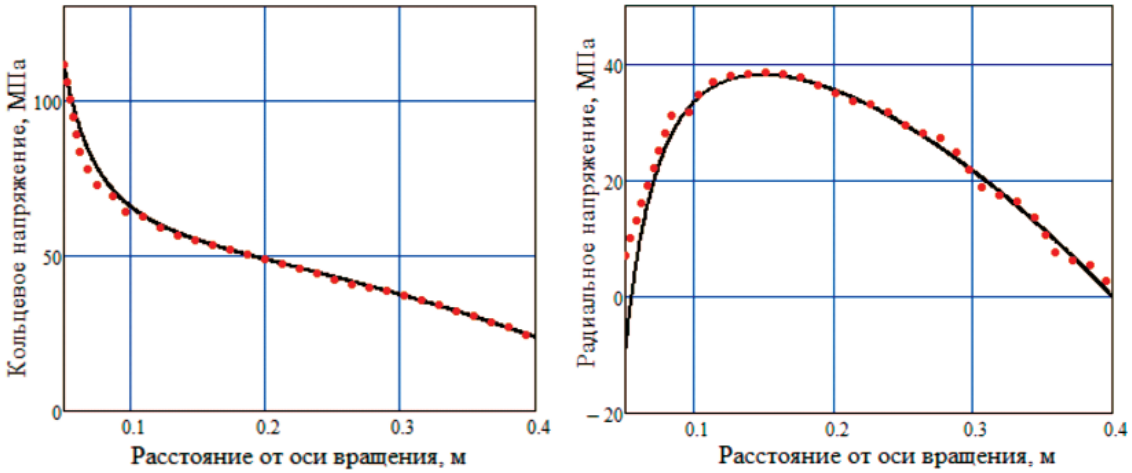


Рис. 2. Характер зависимостей кольцевых и радиальных напряжений от значений текущего радиуса во вращающемся плоском диске с отверстием при $R_1 = 0{,}05$ м; $R_2 = 0{,}4$ м; $p_1 = 10$ МПа; $p_2 = 0$; $\omega = 315$ с$^{-1}$; $\mu = 0{,}3$; $\rho = 7800$ кг/м^3; $E = 2\cdot10^5$ МПа (сплошными линиями – по аналитическим зависимостям, точками по программе «Autodesk Simulation Multiphysics»)

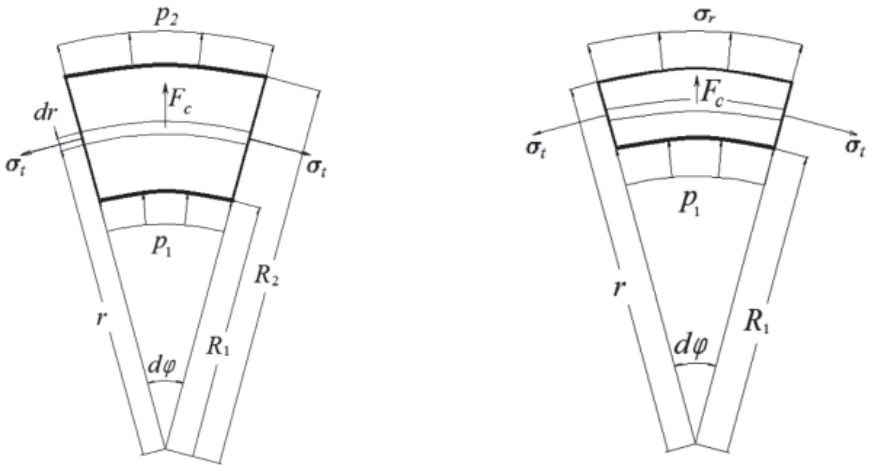
Во-первых, следует отметить, что уменьшение кольцевого напряжения с ростом текущего радиуса r при квадратичной зависимости от него центробежной силы, вносящей основной вклад в это напряжение, противоречит математической логике. Во-вторых, невозможно дать физическое толкование выраженной экстремальной зависимости радиального напряжения, когда после достижения некоторого значения радиуса r оно начинает уменьшаться.

С.П. Тимошенко в книге «Курс теории упругости» [7] отмечает, что можно подобрать сколько угодно различных распределений напряжений, удовлетворяющих дифференциальным уравнениям равновесия, если не учитывать характер зависимостей между напряжениями и деформациями,

возникающими в упругом теле при действии внешних и внутренних сил. Возможно, это и является причиной парадоксального характера зависимостей радиальных и кольцевых напряжений, изображенных на рис. 2. Например, вызывает сомнение то, что при решении дифференциального уравнения равновесия не различается характер изменения радиального напряжения от действия внешних поверхностных и внутренних объемных инерционных сил. Если предположить, что объемные инерционные силы не вызывают изменения радиального напряжения на противоположных гранях элемента тела, а приращение радиальных напряжений происходит только за счет поверхностных сил, то, рассматривая эти нагрузки отдельно в соответствии с принципом независимости действия сил, получим следующие формулы для вычисления суммарных кольцевых и суммарных радиальных напряжений плоского диска постоянной толщины:

$$\sigma_t = \frac{p_2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\left(1+\frac{R_1^2}{R_2^2}\right)+\frac{p_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}\left(1+\frac{R_2^2}{r^2}\right)+\rho\cdot\omega^2\cdot r^2; \quad (1)$$

$$\sigma_r = \frac{p_2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\left(1-\frac{R_1^2}{r^2}\right)+\frac{p_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}\left(1-\frac{R_2^2}{r^2}\right). \quad (2)$$



а б

Рис. 3. К выводу формул кольцевых и радиальных напряжений во вращающемся диске с отверстием

Более корректные формулы без введения каких-либо гипотез можно получить следующим оригинальным способом. Рассмотрим равновесие элемента плоского диска, выделенного двумя плоскостями, проходящими через ось вращения под углом $d\varphi$ друг к другу (рис. 3, *а*). Сумма проекций сил на линию, делящую пополам угол $d\varphi$, после сокращения на $d\varphi$ будет иметь вид

$$p_1\cdot R_1\cdot f\left(R_1\right)+\int_{R_1}^{R_2}\rho\cdot\omega^2\cdot r^2\cdot f\left(r\right)\cdot dr + p_2\cdot R_2\cdot f\left(R_2\right)-\int_{R_1}^{R_2}\sigma_t\cdot f\left(r\right)\cdot dr = 0. \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (3) произведения $p_i{\cdot}R_i$ в виде определенных интегралов $p_i\cdot R_i=\int_{R_1}^{R_2}\frac{p_i\cdot R_i}{R_2-R_1}\cdot dr$ и освобождаясь от интегралов, используя их простейшие свойства, получим формулу для вычисления кольцевого напряжения

$$\sigma_t = \frac{p_1\cdot R_1\cdot z_1 + p_2\cdot R_2\cdot z_2}{f\left(r\right)\cdot\left(R_2-R_1\right)}+\rho\cdot\omega^2\cdot r^2, \quad (4)$$

где $z_1 = f\left(R_1\right)$ и $z_2 = f\left(R_2\right)$ толщины дисков на расстояниях R_1 и R_2 от оси вращения.

Составим таким же образом уравнение равновесия элемента диска, изображенного на рис. 3, б:

$$p_1\cdot R_1\cdot f\left(R_1\right)+\int_{R_1}^{r}\rho\cdot\omega^2\cdot r^2\cdot f\left(r\right)\cdot dr+\sigma_r\cdot r\cdot f\left(r\right)-\int_{R_1}^{r}\sigma_t\cdot f\left(r\right)\cdot dr = 0. \quad (5)$$

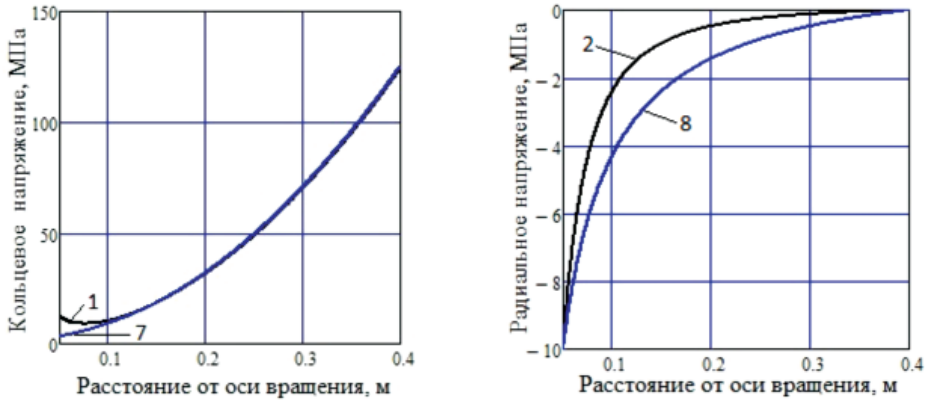
После его решения совместно с уравнением (4) получим

$$\sigma_r = \frac{p_1 \cdot R_1 \cdot z_1 \cdot (R_2 - r) + p_2 \cdot R_2 \cdot z_2 \cdot (R_1 - r)}{r \cdot (R_1 - R_2) \cdot z_1 \cdot f(r)}. \quad (6)$$

Для плоских дисков, по которым можно более точно рассчитывать и вращающиеся цилиндрические обечайки, $z_1 = z_2 = f(r) = \text{const}$. Тогда из формул (4), (6) формулы *кольцевых* (σ_t) и *радиальных* (σ_r) *напряжений* будут иметь вид:

$$\sigma_t = \frac{p_1 \cdot R_1}{R_2 - R_1} + \frac{p_2 \cdot R_2}{R_2 - R_1} + \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2; \quad (7)$$

$$\sigma_r = \frac{p_1 \cdot R_1}{R_2 - R_1}\left(1 - \frac{R_2}{r}\right) + \frac{p_2 \cdot R_2}{R_2 - R_1}\left(1 - \frac{R_1}{r}\right). \quad (8)$$



а б

Рис. 4. Уточненный характер зависимостей кольцевых и радиальных напряжений во вращающемся плоском диске с отверстием при тех же, что и на рис. 1, параметрах: а – по формулам (6), (12); б – по формулам (7), (13)

Сравним графически результаты, получаемые по формулам (1), (2) и (7), (8) при тех же, что и на рис 2, параметрах. Как видно из представленных на рис. 4, а и 4, б графиков, кольцевые напряжения, вычисленные по формулам (1), (7), и радиальные напряжения, вычисленные по формулам (2), (8), незначительно отличаются друг от друга. Но существенно отличаются от графиков, изображенных на рис. 2, вычисляемых по известным в теории упругости формулам.

Формулы для других, известных в литературе профилей дисков, решение которых весьма трудоемко [2], легко получить, подставляя в формулы (4), (6) уравнения линий $z = f(r)$, проходящих через две заданные точки (R_1, z_1) и (R_2, z_2).

Так, например, для *конических дисков*, получаем

$$z = z_1 + (z_2 - z_1)\frac{r - R_1}{R_2 - R_1}; \quad (9)$$

$$\sigma_t = \frac{p_1 \cdot R_1 \cdot z_1 + p_2 \cdot R_2 \cdot z_2}{(R_2 - R_1)z_1 + (z_2 - z_1)(r - R_1)} + \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2; \quad (10)$$

$$\sigma_r = \frac{p_1 \cdot R_1 \cdot (R_2 - r) \cdot z_1 - p_2 \cdot (r - R_1) \cdot R_2 \cdot z_2}{r\left(R_1 \cdot z_2 - R_2 \cdot z_1 - r \cdot (z_2 - z_1)\right)}. \quad (11)$$

Для *гиперболических дисков*

$$z = z_1 \left(\frac{r}{R_1}\right)^{\frac{\ln(z_1/z_2)}{\ln(R_1/R_2)}}; \quad (12)$$

$$\sigma_t = \frac{p_1 \cdot R_1 \cdot z_1 + p_2 \cdot R_2 \cdot z_2}{z \cdot (R_2 - R_1)} + \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2; \quad (13)$$

$$\sigma_r = \frac{p_2 \cdot R_2 \cdot z_2 \cdot (r - R_1) - p_1 \cdot R_1 \cdot z_1 \cdot (R_2 - r)}{r \cdot (R_2 - R_1) \cdot z_1}\left(\frac{r}{R_1}\right)^{\frac{\ln(z_1/z_2)}{\ln(R_1/R_2)}}. \quad (14)$$

Для *показательных дисков*

$$z = z_1 e^{\frac{R_1^s - r^s}{R_2^s - R_1^s} \ln\left(\frac{z_1}{z_2}\right)}; \quad (15)$$

$$\sigma_t = \frac{p_1 \cdot R_1 \cdot z_1 + p_2 \cdot R_2 \cdot z_2}{z \cdot (R_2 - R_1)} + \rho \cdot \omega^2 \cdot r^2; \quad (16)$$

$$\sigma_r = \frac{p_2 \cdot R_2 \cdot z_2 \cdot (r - R_1) - p_1 \cdot R_1 \cdot z_1 \cdot (R_2 - r)}{r \cdot (R_2 - R_1) \cdot z_1} \left(\frac{z_1}{z_2}\right)^{-\frac{R_1^s - r^s}{R_1^s - R_2^s}}. \quad (17)$$

где s – константа профиля диска (З.Б. Канторович в [2] рассматривает два близких друг другу профиля: $s = 4/3$ и $s = 2/3$).

При анализе решения, полученного для гиперболического диска, З.Б. Канторович [2] отмечает, что исходное дифференциальное уравнение равновесия диска является приближенным, т.к. «…основывается на ряде допущений:

1) длина диска вдоль оси невелика по сравнению с его внешним радиусом;

2) можно пренебречь деформациями диска вдоль оси, которые в действительности имеют место, и т.д.

Результаты расчета тем более точны, чем более плавно изменяется толщина диска». К этому следует отнести и использование при выводе дифференциального уравнения равновесия диска упрощенной линейной связи между напряжениями и деформациями по обобщенному закону Гука, которая также вносит погрешность в расчеты. В использованном здесь методе вывода интегральных уравнений равновесия изотропного упругого тела (3), (5) какие-либо допущения отсутствуют, поэтому полученные формулы (7)–(17) будут давать более точные значения нормальных напряжений.

Таким образом, новый подход В.М. Беляева к определению радиальных и кольцевых напряженийво вращающихся деталях, во-первых, исправляет парадоксальный характер решения дифференциального уравнения равновесия в теории упругости, существующий уже более 150 лет;

во-вторых, позволяет внести коррективы в инженерные методы прочностного расчета таких опасных деталей, как турбины газовых и паровых **двигателей, роторов** центрифуг и сепараторов и т.д.;

в третьих, дает основание к изменению подхода в решении дифференциальных уравнений Навье–Стокса при наличии внутренних сил, которые при преобразовании с помощью формулы Гаусса–Остроградского изменяют свою точку приложения итем самым вносят ошибку в результат последующего интегрирования уравнений для конкретных случаев.

Список литературы

1. Демьянушко И.В., Биргер И.А. Расчет на прочность вращающихся дисков. – М.: Машиностроение, 1978.– 247с.

2. Канторович З.Б. Основы расчета химических машин и аппаратов: учеб. для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машгиз, 1960. –744 с.

3. Ляв А. Математическая теория упругости. – М.: ОНТИ, 1935. –675 с. (Пер. книги: A treatise on the mathematical theory of elasticity By A.E.H. Love Fourth Edition Cambridge, At The University Press, 1927).

4. Остриков А.Н., Абрамов О.В. Расчет и конструирование машин и аппаратов пищевых производств: учеб. для вузов. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 352 с.

5. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела: учеб. для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Наука. гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 712 с.

6. Тимошенко С.П. История науки о сопротивлении материалов с краткими сведениями из истории теории упругости и теории сооружений. – М., Гос. издательство технико-теоретической литературы, 1957. – 536 с.

7. Тимошенко С.П. Курс теории упругости. – Киев: Наукова думка, 1972. – 508 с.

References

1. Demyanushko I.V., Birger I.A., *Raschet na prochnost vrashhayushhikhsya diskov.* [Stress calculation of rotating disks]. M.: Mashinostroenie, 1978. 247p.

2. Kantorovich Z.B. *Osnovy rascheta khimicheskikh mashin i apparatov* [Basis of calculation of chemical machinery and apparatus]. M.: Mashinostroenie, 1960. 744 p.

3. Love A. *Matematicheskaya teoriya uprugosti* [Treatise on the mathematical theory of elasticity] Fourth edition Cambridge, At the University press, 1927. 675 p.

4. Ostrikov A.N., Abramov O.V. *Raschet i konstruirovanie mashin i apparatov pishhevykh proizvodstv. Uchebnik dlya vuzov.* [Calculation and design of machines and equipment for food production. Textbook for high schools.].SPb.: GIORD, 2003. 352 p.

5. Rabotnov Yu.N. *Mekhanika deformiruemogo tverdogo tela* [Mechanics of Solids]. M.: Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit., 1988. 712 p.

6. Timoshenko S.P., *Istoriya nauki o soprotivlenii materialov s kratkimi svedeniyami iz istorii teorii uprugosti i teorii sooruzhenij.* [The history of the science of strength of materials with a summary of the history of the theory of elasticity and theory of structures]. M.: Gos. izdatelstvo tekhniko-teoreticheskoj literatury, 1957. 536 p.

7. Timoshenko S.P. *Kurs teorii u prugosti* [Course of the theory of elasticity]. Kiev: Naukova dumka, 1972. 508 p.

Рецензенты:

Бальчугов А.В., д.т.н., профессор, проректор по научной работе, ФГБОУ ВПО «Ангарская государственная техническая академия» Министерства образования и науки РФ, г. Ангарск;

Сваровский А.Я., д.т.н., профессор кафедры «Машины и аппараты химических и атомных производств», Северский технологический институт, г. Северск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 622.276.8

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ С ЦЕЛЬЮ СОКРАЩЕНИЯ ПОТЕРЬ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Бешагина Е.В., Будовая Е.А., Гавриков А.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: beshagina@tpu.ru

Исследована технология подготовки нефти на месторождении Западной Сибири. Определено количество отделяющихся легких углеводородов в сепараторах различных конструкций и испаряющихся в резервуарном парке на установке подготовке нефти. На основе существующих законов о фазовых переходах были построены математические модели процессов подготовки и хранения нефти, разработана моделирующая система, с использованием которой рассчитали материальный баланс установки подготовки нефти. Установили, что потери легких углеводородов составляют 952,7 т/г., эти результаты совпадают с результатами, полученными по методике расчета, предложенной государственным комитетом РФ по охране окружающей среды. Адекватность разработанных моделей подтверждается минимальной погрешностью в результатах, которая не превышает 0,01%. Для сокращения потерь на установке подготовке нефти предложено провести её реконструкцию и установить в технологическую схему компрессионную систему улавливания легких углеводородов на основе низкотемпературной холодильной машины Стирлинга, эффективность которой составляет 98%.

Ключевые слова: нефть, резервуар, легкие компоненты, уловитель легких фракций (УЛФ)

OIL CONDITIONING EFFICIENCY IMPROVEMENT FOR LIGHT HYDROCARBONS LOOSES DECREASING ON THE FIELD IN WEST SIBIRIA

Beshagina E.V., Budovaja E.A., Gavrikov A.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: beshagina@tpu.ru

Nowadaysproblems of the collection and the use of light volatile hydrocarbons that are extracted during processes in different oilfield equipment during transportation and storage arise. The aim of given paper was to determine the amount of volatile hydrocarbons evaporated from devices installed on the researched oil field. The methodology of calculation proposed by the State Committee of the Russian Federation and thecomputer modeling system developed at the Department of CTF and CC of TPUhave been used. As the result of given research data described losses of light hydrocarbons from the field in Western Siberia for a year were obtained. The received result is 973 tons. It has been suggested to install a compression system with a low-temperature Stirling refrigerating machineinto the oil conditioning flow sheet to reduce the losses ofhydrocarbons. A new flow sheet has been developed. The economic effectiveness of the project has been calculated. The payback period of the project has been found to be 1,5 years.

Keywords: petroleum, reservoir, light components, light fractions trap (LFT)

В настоящее время одним из основных средств улучшения экономических и экологических показателей на нефтяных промыслах является максимальное использование имеющихся резервов за счет сокращения потерь нефти и нефтепродуктов при подготовке и транспортировке нефти. Аналитические данные показывают, что годовые потери нефти при перекачке от скважины до установки нефтеперерабатывающего завода и нефтепродуктов при доставке от завода до потребителя включительно составляют около 9% от её годовой добычи. При этом в результате испарения из нефти уходят главным образом наиболее легкие компоненты, являющиеся основным и ценнейшим сырьём для нефтехимических производств [6].

Известно, что потери легких углеводородов (ЛУ) возникают в основном при различных сливно-наливных операциях – «большие дыхания», и при неподвижном хранении нефти в результате суточных изменений температуры – малые дыхания» [2].

Целью исследования являлась оптимизация установки подготовки нефти (УПН) месторождения Западной Сибири путем максимального сокращения потерь от испарения легких углеводородов из резервуаров.

Первым этапом был проведен расчет материального баланса технологической схемы подготовки нефти на исследуемом месторождении с использованием моделирующей системы, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета. В качестве исходных данных использовали: расход и состав исходной нефти, температуры и давления на всех ступенях подготовки и хранения нефти, плотность и вязкость исходного сырья (рис. 1).

Для исследования технологической схемы УПН она была представлены в виде расчетной блок-схемы (рис. 2).

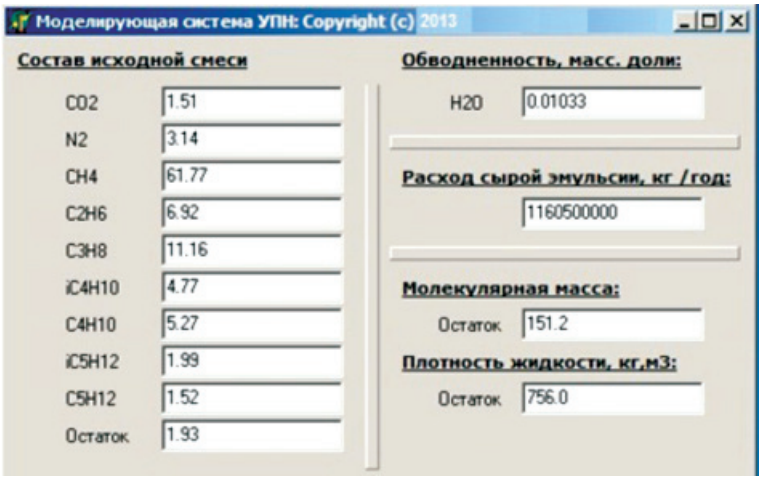


Рис. 1. Исходные данные для расчета материального баланса установки подготовки нефти

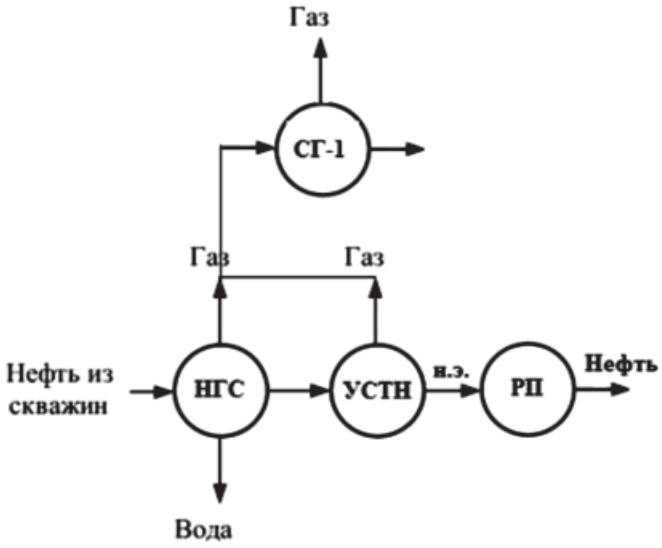


Рис. 2. Блок-схема УПН:
НГС – нефтегазовый сепаратор, СГ – сепаратор газовый, УСТН – установка сепарационная трубная наклонная, РП – резервуарный парк, н.э. – нефтяная эмульсия

Для моделирования каждого из процессов и аппаратов использованы математические модели, объединенные в единую расчетную модель. Математическая модель нефтегазового сепаратора включает в себя соответственно модель процесса сепарации и модели процессов каплеобразования и отстаивания. При моделировании процесса сепарации уравнения для расчета составов паровой и жидкой фазы получают совместным решением уравнения материального баланса процесса однократного испарения [7] и равновесия фаз:

$$\sum_{i=1}^{m} x_i = \sum_{i=1}^{m} \frac{u_i}{1 + e \cdot (K_i - 1)} = 1, \qquad (1)$$

где u_i, xi – мольные доли i-го компонента в жидком сырье, в полученных жидкой и паровой фазах соответственно; e – мольная доля пара (доля отгона); m – число компонентов жидкой смеси; K_i – константа фазового равновесия.

После расчета доли отгона определяют составы равновесных фаз. Расчет констант фазового равновесия проводился по методике Шилова [7, 8], основанной на методе Гофмана Крампа Хеккота, который оптимально сочетает точность и простоту расчетных процедур.

Математическое описание процесса отстаивания основывается на известных законах осаждения капель воды под действием сил тяжести, а также различного рода эмпирических и полуэмпирических уравнениях, описывающих физико-химические свойства материальных потоков как функции технологических параметров процесса обезвоживания нефти [4].

Добиться этого можно с помощью применения понтонов или установки системы улавливания легких фракций, которая основана на сборе продуктов испарения. В данной работе был проведен расчет и подбор оптимального варианта именно для исследуемого месторождения.

В табл. 1 приведены результаты исследования на моделирующей системе выделения легких углеводородов при подготовке нефти на УПН.

Таблица 1

Аппарат	НГС	СГ-1	УСТН	РП
Расход газа, кг/час	18364	152	112	$8{,}34\cdot10^9$ *

Примечание. * при фактической приемке нефти в резервуарный парк 1100000 т/год.

Таким образом, расчет процесса отделения газа от нефти на УПН с использованием моделирующей системы позволил определить расход газа на каждой ступени сепарации и установить количество легких углеводородов, которое выделяется при хранении и транспорте нефти в резервуарном парке в течение года при фактическом приеме нефти 1100000 т/год.

Вторым этапом был проведен расчет выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от резервуаров для хранения нефти на УПН. Согласно техническому регламенту УПН, на площадке резервуарного парка предусмотрены 6 стальных вертикальных цилиндрических резервуаров РВС (V = 2000 м^3). Рабочий цикл сырьевого или товарного резервуара состоит из нескольких операций: нагрузка резервуара нефтью; отстой нефти в резервуаре; разгрузка резервуара; ожидание загрузки. При отстое, перекачке и хранении нефти в атмосферу в среднем выделяются предельные углеводороды. Углеводородный состав дегазированной нефти составляет: C_1–C_5 – 20%, C_6–C_{10} – 80%. Максимальный годовой объем нефти составляет 1 100 000 т/год. Расчет выбросов выполнялся по методике представленной Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды [1]. Данные для расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2

Конструкция резервуара	Наземный вертикальный		
Температура начала закипания нефти	°С		48,0
Емкость резервуара	м^3	V	2000
Количество резервуаров	шт.	Np	6
Фактическая приемка нефти	т/год	B	1 100 000
Производительность закачки	м^3/ч	Vч	130
Давление насыщенных паров	мм рт. ст	P_{38}	330
Молекулярная масса паров жидкости		M	73,8
Опытный коэффициент для резервуара V = 2000 м^3		K_p^{max}	0,8
Опытный коэффициент для Pt = 540,0		$K_в$	1
Опытный коэффициент для t = + 30		K_t^{max}	0,74
Опытный коэффициент для t = + 10		K_t^{min}	0,417
Опытный коэффициент для резервуара V = 2000 м^3		$K_p^{ср}$	0,56
Опытный коэффициент для n = 53,28 раз		$K_{об}$	1,524
Плотность жидкости	т/м^3	$\rho_ж$	0,8

Максимально разовый выброс за одно «большое дыхание» рассчитывали по формуле:

$$M = P_{38}\cdot m\cdot K_t^{max}\cdot K_p^{max}\cdot K_E\cdot V_ч^{max}\cdot 0{,}163\cdot 10^{-4} = 30{,}55 \text{ г/с}. \quad (2)$$

Расчет валового выброса (т/год) проводили по формуле:

$$G = \frac{P_{38}\cdot m\cdot\left(K_t^{max}\cdot K_E\cdot K_t^{min}\right)\cdot K_p^{ср}\cdot K_{об}\cdot B\cdot 0{,}294}{10^7\cdot\rho_ж} = 972{,}14 \text{ т/г}. \quad (3)$$

Таким образом, установлено, что количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от резервуаров для хранения нефти на УПН составит 972,14 т/г. Этот результат совпадает с данными, полученными в ходе расчета процессов на моделирующей системе, следовательно, можно сделать вывод, что математические модели, которые использовались для расчетов процессов разделения, адекватны.

На третьем этапе с целью сокращения потерь легких углеводородов и повышению эффективности работы УПН было предложено реконструировать существующую технологическую схему за счет внедрения в неё установки улавливания легких фракций (УЛФ). Эта установка позволяет полностью ликвидировать потери углеводородов из резервуаров, избежать вредного влияния производства на воздушную среду, сохранить свойства нефтепродуктов, и за счет этого значительно снизить налог предприятия на экологию.

В работе предложено использовать компрессионную систему улавливания легких фракций на основе низкотемпературных холодильных машин Стирлинга (стирлинг-технологий) [3]. Данная технология относится к классу конденсационных систем, обеспечивающих улавливание ЛУ за счет их охлаждения с последующей конденсацией. Система УЛФ обеспечивает (за счет герметизации резервуаров) поддержание в резервуарах и аппаратах оптимального рабочего избыточного давления, исключая выбросы вредных веществ в атмосферу, повышает надежность резервуарного хозяйства за счет снижения коррозионной активности газовоздушной среды в результате предотвращения попадания воздуха (кислорода) в резервуары. Конструктивно машины Стирлинга (рис. 3) представляют собой удачное сочетание в одном агрегате компрессора, детандера и теплообменных устройств: конденсатора (теплообменника нагрузки), регенератора и холодильника и именно поэтому в настоящее время находят все большее применение на УПН.

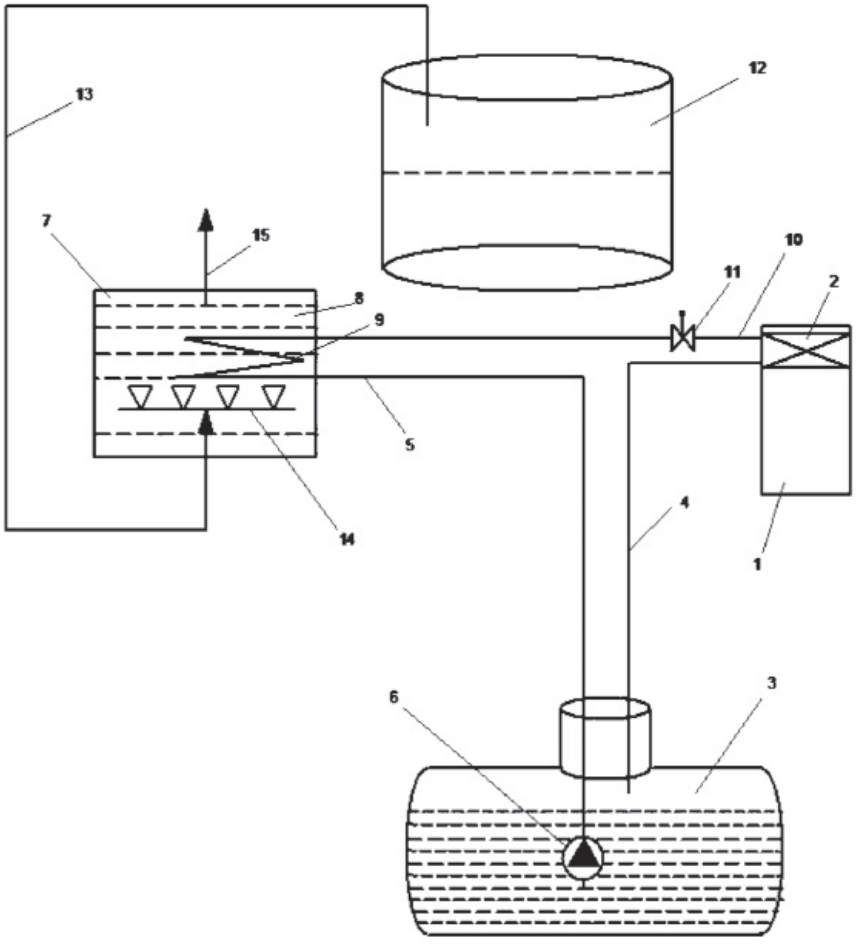


Рис. 3. Установка для улавливания паров ЛУ на основе криогенной машины Стирлинга и промежуточного контура с жидким азотом

На основании полученных результатов расчета и методики представленной НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана [5] в ходе расчетов установлено, что эффективность системы улавливания легких фракций с использованием криогенной машины Стирлинга составляет 98 %.

Следовательно, после установки УЛФ количество уловленных углеводородов будет равно:

$$G_{\text{ул.у.в}} = 972{,}14 \cdot 0{,}98 = 952{,}70\ \text{т/г}. \quad (4)$$

Расчет количества уловленных углеводородов достаточно убедительно показывает высокую эффективность применения систем УЛФ, позволяющих сохранить углеводороды, которые безвозвратно терялись в связи с отсутствием современных эффективных технических и технологических средств на исследуемом месторождении.

В результате исследований было предложено реконструировать технологическую схему за счет добавления в её состав установки улавливания легких фракций с использованием криогенной машины Стирлинга (рис. 4). Расчет экономической эффективности проекта показал, что срок его окупаемости составит всего 1,5 года. При небольших капиталовложениях и коротком сроке окупаемости такая система позволит получить не только прибыль от уловленных углеводородов, добытых с большим трудом, но и улучшить экологическую обстановку на месторождениях, исключить безвозвратные потери углеводородов и их вредное влияние на окружающую среду.

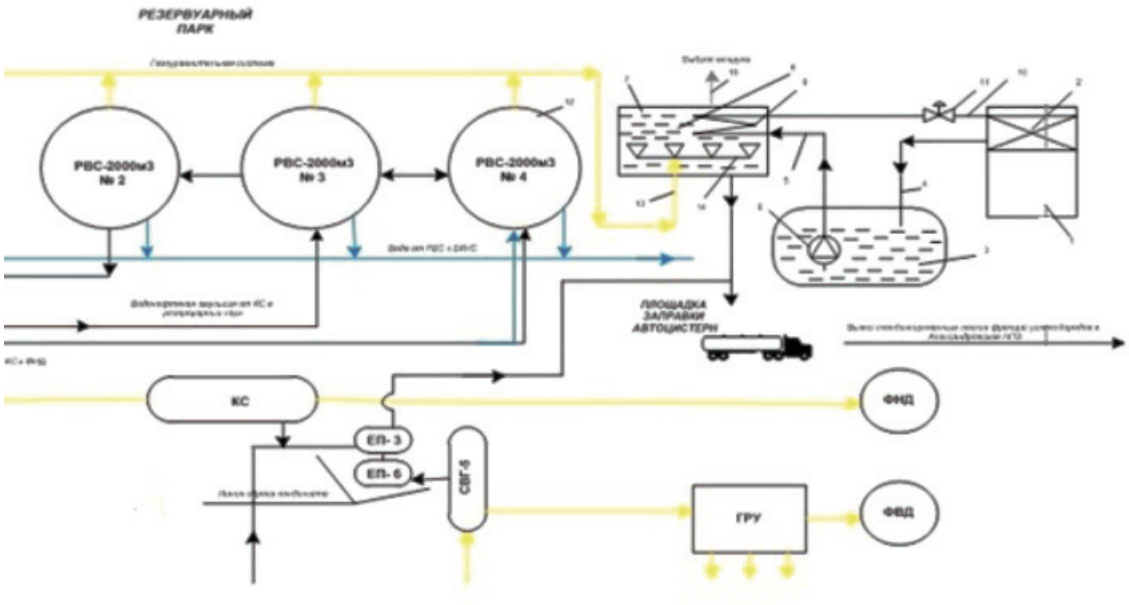


Рис. 4. Фрагмент технологической схемы УПН с установленной системой УЛФ

Выводы

1. Составлены математические модели для расчета процессов разделения в сепараторах различных конструкций и резервуарах хранения нефти.

2. С помощью моделирующей системы, рассчитан материальный баланс установки подготовки нефти месторождения Западной Сибири. Определены расходы газа в нефтегазовом, горизонтальном и наклонном сепараторах, а также количество испарений легких углеводородов из нефтяных резервуаров, которое составляет 952,7 т/г.

3. По методике, предложенной Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды, рассчитано, что количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от 6 резервуаров для хранения нефти на УПН составит 972,14 т/г.

4. Установлено, что разработанные математические модели адекватны, так как погрешность между экспериментальными данными и расчетными не превышает 0,01 %. Разработанная моделирующая система универсальна и применима для всех подобных установок.

5. Для сокращения потерь на установке подготовки нефти предложено провести её реконструкцию и установить в технологическую схему компрессионную систему улавливания легких углеводородов на основе низкотемпературной холодильной машины Стирлинга, эффективность которой составляет 98 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Государственный комитет РФ по охране окружающей среды: методические указания по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://vzrk.ru/images/info/rezervuari/11.pdf (дата обращения 21.05.2013).

2. Зарипов А.Г. Комплексная подготовка продукции нефтегазодобывающих скважин. – Т. 1. - М.: Изд-во МГГУ, 1996 – 215 с.

3. Сайт ИКЦ Стирлингмаш[Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.stirling.ru/stirling_rus.html (дата обращения 21.05.2013).

4. Моделирование технологии промысловой подготовки нефти / Н.В. Ушева, А.В. Кравцов, О.Е. Мойзес, Е.А. Кузьменко // Известия ТПУ. −2005. – Т. 308, № 4 – С. 127–130.

5. Цегельский В.Г., Ермаков П.Н., Спиридонов В.С. Защита атмосферы от выбросов углеводородов из резервуаров для хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов // Безопасность жизнедеятельности. – 2001. – № 3. – С. 16–18.

6. Шаммазов А.М., Коршак А.А. Основы нефтегазового дела: учебник для вузов. – Уфа: ООО «Дизайн Полиграф Сервис», 2001. – 544 с.

7. Шилов В.И., Клочков А.А., Ярышев Г.М. Расчет констант фазового равновесия компонентов природных нефтегазовых смесей // Нефтяное хозяйство. – 1987. – № 1. – С. 50–55.

8. Шилов В.И., Крикунов В.В. Прогнозирование фазового состояния природных нефтегазовых систем // Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 8. – С. 102–103.

References

1. Gosudarstvennyj komitet RF po ohrane okruzhajushhej sredy: metodicheskie ukazanija po opredeleniju vybrosov zagrjaznjajushhih veshhestv v atmosferu iz rezervuarov (State committee Russian Federation on environmental protection: methodical instructions by definition of emissions of polluting substances in the atmosphere from tanks) Available at: http://vzrk.ru/images/info/rezervuari/11.pdf (assessed 21 May 2013).

2. Zaripov A.G. Kompleksnaja podgotovka produkcii neftegazodobyvajushhih skvazhin [Complex preparation of production of oil and gas extraction wells]. Moscow. MGGU Publ., V1. 1996. 215 p.

3. Stirllingmash (2013), Available at: http://www.stirling.ru/stirling_rus.html (assessed 21 May 2013).

4. Usheva N.V., Kravcov A.V., Mojzes O.E., Kuz'menko E.A. Izvestija TPU – Bulletin of the TPU, 2005, Vol. 308, no. 4, pp. 127–130.

5. Cegel'skij V.G., Ermakov P.N., Spiridonov B.C. Bezopasnost' zhiznedeja tel'nosti – Health and safety, 2001, no. 3, pp. 16–18.

6. Shammazov A.M., Korshak A.A. Osnovy neftegazovogo dela [Bases of oil and gas business]. Ufa, Dizainpress Publ., 2001. 544 p.

7. Shilov V.I., Klochkov A.A., Jaryshev G.M. Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry,1987, no. 1, pp. 50–55.

8. Shilov V.I., Krikunov V.V. Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry, 2002, no. 8, pp. 102–103.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 661.71

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОМПЛЕКСОВ МЕТИЛАКРИЛАТА С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА

Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Бондалетов О.В., Старцева К.С.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: bondli@tpu.ru

При получении мономеров из углеводородного сырья на установках пиролиза этилен-пропиленовых производств количество образующихся побочных жидких продуктов пиролиза сопоставимо с выходом целевых продуктов (этилена, пропилена), поэтому организация переработки жидких продуктов пиролиза является логичным решением задачи охраны окружающей среды. Ценными продуктами, которые можно получить, используя жидкие продукты пиролиза, являются нефтеполимерные смолы. Однако, ввиду ограниченности применения смол в качестве самостоятельного пленкообразующего, возникает необходимость их функционализации. *Наиболее перспективным способом получения модифицированных смол является метод введения полярных сомономеров в исходное сырье – фракции жидких продуктов пиролиза и дальнейшая их полимеризация. В* данной статье в качестве модифицирующего агента выбраны алкилакрилаты, не способные полимеризоваться под действием катионных катализаторов ($SnCl_4$, $TiCl_4$), но способные образовывать комплексы с молекулой акцептора, например, $TiCl_4$. На основании результатов исследования полученных комплексов можно предложить механизм получения модифицированных смол. Квантово-химические расчеты комплексов метилакрилата и тетрахлорида титана выполнены полуэмпирическим методом PM6 программы MOPAC 2009. Установлено, что при мольном соотношении метилакрилат:$TiCl_4$, равном 2:1, образуются шестикоординационные комплексы октаэдрической конформации цис- и трансформы с координацией атома металла $TiCl_4$ по карбонильной и двойной связи метилакрилата. Комплексообразование приводит к поляризации р-электронов двойной связи, в результате чего становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами жидких продуктов пиролиза.

Ключевые слова: комплексы, метилакрилат, тетрахлорид титана, сополимеризация, нефтеполимерные смолы

QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONSOF METHYLACRYLATE–TITANIUM TETRACHLORIDECOMPLEXES

Bondaletova L.I., Bondaletov V.G., Bondaletov O.V., Startseva K.S.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: bondli@tpu.ru

The amount of liquid pyrolysis products (LPP) obtained while producing monomers using ethylene-propylene pyrolysis equipment is close to the amount of the desired product itself (ethylene, propylene). Therefore, efficient LPP processing is a logical solution to the problem of environmental pollution. The most valuable products that can be obtained using the LPP are petroleum resins. However, due to the fact that petroleum resins is rarely used as independent film binder, there have to be a way of their functionalization. The most promising way of obtaining modified PR is introducing polar comonomers into raw materials (unsaturated fraction of liquid pyrolysis products) and their subsequent polymerization. In this paper alkylacrylate is selected as a modifying agent. It cannot be polymerized under the influence of cationic catalysts such as aprotic acids ($SnCl_4$, $TiCl_4$), however is capable of forming complexes with an acceptor molecule, such as $TiCl_4$. As a result of the study of aforementioned complexes the following mechanism of obtaining modified resins was proposed. Quantum-chemical calculations of $TiCl_4$ and methylacrylate complexes were carried out using the semi-empirical Parametric method number 6 (PM6) in MOPAC 2009. Our results demonstrate that when the molecular ratio of methylacrylate to $TiCl_4$ equals 2:1, the reaction products are octahedral six-coordinate complexes of cis- and trans forms. Ti atom coordinates with methylacrylate by ketonic and/or double bonds of the latter. Complex formation leads to polarization of the double bond**π**-electrons, which in turn makes copolymerization of the obtained complex and pyrolysis liquid product monomers possible.

Keywords: complexes, methylacrylate, titanium tetrachloride, copolymerization, petroleum resins

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные термопластичные полимеры, являющиеся составной частью более широкого класса материалов, углеводородных смол, получают полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролизанефтепродуктов. Одним из недостатков НПС является отсутствие в структуре функциональных групп, что существенно ограничивает области их применения.

Для улучшения свойств НПС, снижения себестоимости и повышения качества лакокрасочных покрытий на их основе проводят совместную полимеризацию тяжелых фракций продуктов пиролиза углеводородного сырья различного состава и температур выкипания под действием как радикальных, так и ионных катализаторов, что значительно расширяет ассортимент смол и, следовательно, области их применения. Так, совместной олигомеризацией алкениларомати-ческих мономеров: стирола, винилтолуола, винил-м-ксилола, а-метилстирола, изо-пропенилтолуола и изо-пропенил-м-ксилола с изопреном в среде растворителей (алкилароматических углеводородов) в присутствии перекиси трет-бутила получены соолигомеры с температурой размягчения не более 40 °С, легко растворяющиеся в ароматических углеводородах и способные образовывать пленки с вы-

сокой адгезией к стеклу, металлу, дереву, которые после термообработки способны выдерживать температуру выше 200 °С [6]. А сополимеризацией циклопентадиеновых компонентов, замещенных виниларомати-ческих соединений и индена с исходным сырьем и последующим гидрированием полученных смол синтезированы НПС, пригодные в качестве адгезивов для белых и светлых теплостойких композиций [8]. В связи с необходимостью увеличения ресурсов синтетических пленкообразующих, работы по исследованию сополимеризации алкениларомати-ческих соединений жидких продуктов пиролиза с полярными мономерами приобретают исключительную важность. Следует отметить, что при каталитической (катионной) полимеризации активны все непредельные углеводороды (стирол, а-метилстирол, винилтолуолы, инден, циклопентадиен, дициклопентадиен, изопрен и др.), входящие в состав фракций пиролиза. Однако акриловые мономеры, выбранные в качестве модифицирующих агентов, не способны полимеризоваться под действием катионных катализаторов, например, апротонных кислот (тетрахлорид титана) или алкилпроизводных металлов (триэтилалюминий, диэтилалюминий хлорид), образуя с ними комплексы, что было доказано методами криоскопического и диэлектрометрического титрования [11] и спектральными методами [1, 2, 11].

Экспериментально нами было установлено, что при сополимеризации комплексов «акриловый мономер – $TiCl_4$» с мономерами фракций пиролиза образуются НПС с выходом 37…54% [10]. Возможность сополимеризации, вероятно, связана с изменением дипольных моментов акриловых мономеров, со смещением электронной плотности или переносом заряда от одного компонента к другому при комплексообразовании. Изучение механизма сополимеризации непредельных соединений фракций с полярными мономерами (эфирами акриловой и метакриловой кислот) и исследование свойств полученных смол способствует более квалифицированным технологическим решениям в области получения модифицированных НПС.

Целью данной работы является теоретическое исследование состава и структуры комплексов «акриловый мономер – $TiCl_4$» с помощью квантово-химических методов.

Материалы и методы исследования

Для моделирования комплексов различного строения и состава на основе метилакрилата (МА), как наиболее простой молекулы из рассматриваемых эфиров, и $TiCl_4$, оценки изменения дипольных моментов и кратности образующихся связей в комплексах был выбран полуэмпирический метод PM6 программы MOPAC 2009.

Результаты исследования и их обсуждение

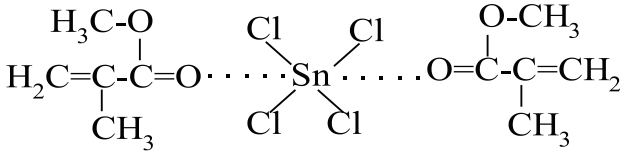
Изучение строения органических соединений и механизма реакций тесно связано с использованием квантово-химических расчетов, позволяющих оценить электронное строение и геометрию молекул, суммарные заряды на атомах, энтальпию образования, изменение кратности двойной связи мономера в результате вхождения его в состав донорно-акцепторного комплекса [5]. В комплексах мономер обычно выступает как нуклеофильный агент, что влечет за собой перераспределение электронной плотности на атомах углерода двойной связи по сравнению со свободным мономером.

Существенная роль эффекта комплексообразования показана в процессах радикальной полимеризации. Присутствие комплексообразующих акцепторных агентов (солей лития, цинка) приводит к заметному повышению констант скорости реакции роста, что обусловлено повышением электрофильности двойной связи мономера, благоприятствующей его взаимодействию с макрорадикалами [5, 7]. Аналогичные или противоположные эффекты неизбежны и в ионных системах, т.к. активные центры ионного типа не менее чувствительны к смещению электронной плотности двойной связи мономера, чем радикалы. В реальных системах роль комплексообразования, по-видимому, сводится к перераспределению электронной плотности в молекуле мономера.

В синтезе модифицированных нефтеполимерных смол сополимеризацией непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза с эфирами акриловой и метакриловой кислот принимают участие комплексы галогенида металла $TiCl_4$ (акцептора) с эфиром (донором). Образование межмолекулярных связей в них осуществляется в основном в результате частичного переноса электрона (или смещения электронной плотности) от молекулы донора к молекуле акцептора. О степени переноса заряда можно судить по величине дипольного момента межмолекулярной связи, о прочности образующихся связей – по энтальпии образования комплексов [4]. Эти два параметра далее нами будут рассмотрены в качестве наиболее важных для характеристики образующегося комплекса «метилакрилат – $TiCl_4$». На основании результатов исследования комплексов мож-

но предложить механизм инициирования и роста цепи, т.е. объяснить возможность получения нефтеполимерных смол при использовании в качестве модифицирующих агентов мономеров, не способных полимеризоваться по катионному механизму.

Известно, что метилметакрилат способен образовывать окрашенный комплекс с $SnCl_4$, который в отличие от комплексных соединений его со стиролом, инденом и другими мономерами этого типа является устойчивым [3]:



Методом диэлектрометрического титрования в работе [11] показано, что образование комплекса проходит постадийно: сначала при избытке $TiCl_4$ образуется соединение состава 1:1, затем при дальнейшем добавлении донора – соединение состава 1:2.

Молекула метилакрилата в процессе комплексообразования с $TiCl_4$ обладает двумя реакционными центрами: карбонильной и винильной группами. Поэтому существует возможность образования комплексов типа nV (n – неподеленная пара электронов карбонильной группы донора, V – вакантная орбита акцептора) или πV(р – электроны ненасыщенных связей донора). Также следует учитывать, что $SnCl_4$ и $TiCl_4$ дают с соединениями кислорода комплексы с координацией металла 5 (акцептор–донор) и 6 (донор–акцептор–донор) [9, 11] различной конформации: тетрагональной пирамиды, тригональной бипирамиды, октаэдрической конформации цис- и трансизомерных форм [4]. Для комплексов акриловых мономеров с $TiCl_4$ возможно образование комплексов цис-конформаций, в которых донор выступает как бидентантный агент [5].

Рассчитанные характеристики исходных молекул и комплексов различного состава: эквимолярного (1:1), при избытке $TiCl_4$ (1:2) и недостатке (2:1) и строения с учетом наличия двух реакционноспособных центров МА и возможных конформаций комплекса, представлены в табл. 1, 2.

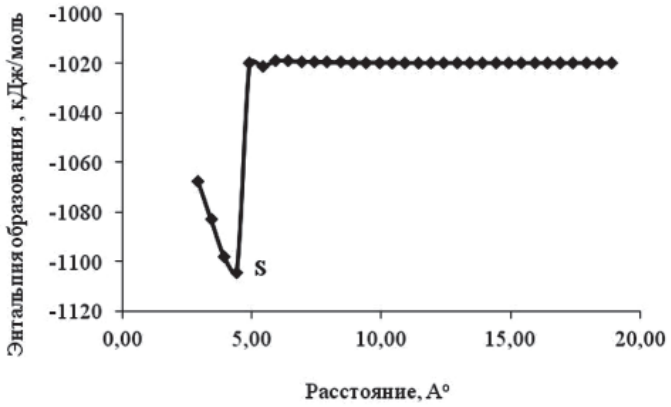
Таблица 1

Энтальпии образования и пространственное строение комплексов $TiCl_4$–метилакрилат различного состава

Номер комплекса	Мольное соотношение $TiCl_4$: МА	Тип	Энтальпия образования, ккал/моль (кДж/моль)	Конформация
1	2:1	nV, πV	–439,70 (–1839,71)	–
2	1:1	πV	–254,80 (–1067,61)	Тригональная бипирамида
3	1:1	nV	–263,18 (–1101,16)	Тригональная бипирамида
4	1:1	бидентантный: nV, πV	–257,72 (–1078,50)	Октаэдрическая
5	1:2	nV, nV	–349,48 (–1462,23)	Октаэдрическая транс
6	1:2	nV, πV	–349,70 (–1463,18)	Октаэдрическая транс
7	1:2	πV, πV	–338,65 (–1416,92)	Октаэдрическая транс
8	1:2	nV, nV	–349,48 (–1464,32)	Октаэдрическая цис
9	1:2	nV, πV	–337,84 (–1415,55)	Октаэдрическая цис

Установлено, что энтальпия образования комплекса $TiCl_4$–МА состава 2:1 (комплекс 1) максимальна, т.е. его образование энергетически невыгодно. Величины зарядов на атомах, кратности связей и дипольного момента для этого комплекса также показывают, что существование его маловероятно: заряды на атомах второй молекулы $TiCl_4$ практически не меняются, следовательно, эта молекула не испытывает влияния молекулы-донора, т.е. в основном образуется комплекс состава 1:1.

Комплексы $TiCl_4$–МА состава 1:1 имеют конформацию тригональной бипирамиды. Сравнивая энтальпии их образования, можно заключить, что комплексообразование идет в основном по карбонильной группе (комплекс 3, табл. 1). Изменение энтальпии образования (рисунок) при получении комплекса 2 (при сближении молекул $TiCl_4$ и МА), которое протекает через состояние (S), имеющее минимальную энтальпию образования (–1101,64 кДж/моль), практически равную энтальпии образования комплекса 3 (–1101,16 кДж/моль), дополнительно подтверждает этот факт.



Изменение энтальпии образования при сближении молекул $TiCl_4$ и МА

Получение бидентантного комплекса $TiCl_4$–МА состава 1:1 октаэдрической конформации (комплекс 4) маловероятно, т.к. энтальпия образования его значительно выше (–1078,5 кДж/моль).

При дальнейшем добавлении донора (МА) идет образование шестикоординационных комплексов $TiCl_4$–МА октаэдрической конформации цис- и транс- формы с координацией атома металла $TiCl_4$ по карбонильной и двойной связи метилакрилата (комплексы 5–9, табл. 1). Минимальная энтальпия соответствует образованию комплексов цис-формы с координацией металла по карбонильной группе (комплекс 8, –1464,32 кДж/моль). Полученные результаты согласуются с результатами исследований комплексообразования $TiCl_4$ с альдегидами (производные бензальдегида) и кетонами [12].

Энтальпия образования комплекса трансформы (комплекс 6, – 1463,18 кДж/моль) с координацией по карбонильной и двойной связям близка к энтальпии образования комплекса 8, что позволяет сделать вывод о возможности образования цис- и трансизомеров комплексов, как было показано при исследовании комплексов $TiCl_4$ с органическими сульфидами [4]. Далее рассмотрим эти два комплекса.

Таблица 2

Результаты расчетов комплексов ТХТ–МА

Номер комплекса	Мольное соотношение $TiCl_4$:МА	Кратность связи			Дипольный момент, Д
		Ti–C	Ti–O	C = C	
1	0:1	–	–	1,954	2,507
2	1:1	0,002–0,007	0,435	1,924	6,907
3	1:1	0,001–0,007	0,435	1,928	8,075
4	1:1	0,001–0,011	0,385	1,937	9,700
6	1:2	0,007	0,417	1,935	8,023
		0,002	0,438	1,928	
8	1:2	0,007	0,430	1,942	8,244
		0,002	0,433	1,914	

Результаты выполненных расчетов (табл. 2) показывают, что дипольные моменты комплексов, в которых донорной является карбонильная группа, высоки и близки между собой (комплексы 3, 6, 8). Наиболее полярным является комплекс 4, в котором метилакрилат выполняет функцию бидентантного агента, но энтальпия образования этого комплекса выше, чем у остальных исследованных комплексов состава 1:1 (табл. 1). Полученные данные указывают на то, что вероятность образования комплексов с участием карбонильной группы выше, но это не исключает комплексообразование и по двойной связи.

Заключение

Комплексообразование приводит к поляризации р-электронов двойной связи, снижению кратности двойной связи, которая становится более электронодефицитной по сравнению с двойной связью в исходной молекуле мономера. В результате этого становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами жидких

продуктов пиролиза (инденом, циклопентадиеном, стиролом и др.), имеющими избыток электронной плотности на двойной связи. Наиболее предпочтительным является взаимодействие комплекса с молекулами индена и циклопентадиена, имеющими более высокие значения дипольного момента (0,792 и 0,794 соответственно).

Результаты исследования сополимеризации акриловых мономеров с непредельными соединениями жидких продуктов пиролиза [10] согласуются с результатами расчетов.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Бондалетов В.Г. Исследование комплексов акриловых эфиров с тетрахлоридом титана // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 92–96.

2. Бондалетов О.В. Исследование комплексов акриловых мономеров с тетрахлоридом титана методом ЯМР 1Н-спектроскопии // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 144–147.

3. Вацулик П.В. Химия мономеров. Т. 1. – М.: Иностранная литература, 1960. – 738 с.

4. Гурьянова Е.Н. Закономерности образования комплексов донорно-акцепторного типа // Успехи химии. – 1968. – Т. XXXVII. – № 11. – С. 1981–2002.

5. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. – Л.: Наука, 1970. – 288 с.

6. Исмайлов Р.Г. Свободнорадикальная совместная олигомеризация некоторых алкенилароматических мономеров с изопреном // Докл. АН Азербайдж. ССР. – 1968. – Т. XXIV. – № 8. – С. 21–23.

7. Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. Элементарные константы роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии бромистого алюминия // Высокомолек. соед. – 1970. – Т. 12Б. – С. 4–5.

8. Патент Японии № 5194629, 03.08.1993.

9. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. Термохимические характеристики образования некоторых аддуктов тетрахлорида титана как мера прочности донорно-акцепторной связи // Координационная химия. – 1997. – Т. 23. – № 11. – С. 812–821.

10. Сутягин В.М. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 98–101.

11. Харламова Е.Н., Гурьянова Е.Н., Словохотова Н.А. Комплексы четыреххлористого титана с производными акриловой кислоты и родственными соединениями // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37. – С. 303–307.

12. Cozzi P.G. Interaction Modes of Tetrachloride with the Carbonyl Functionality // Chem. Ber. – 1996. – Vol. 129. – P. 1361–1368.

References

1. Bondaletov V.G., Bondaletov O.V., Bondaletova L.I., Bochkarev V.V. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2011, v. 318, no. 3, pp. 92–96.

2. Bondaletov O.V., Bondaletov V.G., Sutyagin V.M., Bondaletova L.I., Bochkarev V.V. *Polzunovskiivestnik*, 2010, no. 3, pp. 144–147.

3. Vatsulik P.V. *Khimiyamonomerov. V. 1*, Moscow: Inostrannaya literatura, 1960.

4. Guryanova E.N. *Uspekhikhimii*, 1968, v. XXXVII, no. 11, pp. 1981–2002.

5. Erusalimskii B.L. *Ionnaya polimerizatsiya polyarnikh monomerov*, Leningrad: Nauka, 1970.

6. Ismaylov R.G., Aliev S.M., Agaeva M.A., Galitskaya G.I. *Doklady Akademii Nauk Azerbaydzhanskoi SSR,* 1968, v. XXIV, no. 8, pp. 21–23.

7. Lachinov M.B., Zubov V.P., Kabanov V.A. *Visokomolekulyarnie soedineniya,* 1970, v. 12B, pp. 4–5.

8. Patent Yaponii no. 5194629, 03.08.1993.

9. Sevastyanova T.N., Suvorov A.V. *Koordinatsion nayak himiya,* 1997, v. 23, no. 11, pp. 812–821.

10. Sutyagin V.M., Bondaletov O.V., Fiterer E.P., Bondaletova L.I., Bondaletov V.G., Grigoreva O.N. *Izvestiya visshikh uchebnikh zavedenii. Khimiya I khimicheskaya tekhnologiya,* 2009, v. 52, no. 5, pp. 98–101.

11. Kharlamova E.N., Guryanova E.N., Slovokhotova N.A. *Zurnalobs cheikhimii,* 1967, v. 37, pp. 303–307.

12. Cozzi P.G. *Chem. Ber.*, 1996, v. 129, pp. 1361–1368.

Рецензенты:

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Пестряков А.Н., д.х.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям, заведующий кафедрой технологии органических веществ и полимерных материалов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 666.3-134.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Вакалова Т.В., Ревва И.Б., Адыкаева А.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: revva@tpu.ru

Проведен анализ пригодности природного сырья для получения кислотостойкой керамики. Объектом исследования является кислотоупорная керамика на основе глинистого сырья уральского региона в композициях с нетрадиционными сырьевыми добавками. В качестве основного компонента была выбрана глина Берлинского (Южноуральского) месторождения Челябинской области. Исследованы основные характеристики глинистого сырья, такие как химический, гранулометрический и минералогический составы, поведение глины при сушке и обжиге. В качестве добавки, снижающей температуру спекания, не ухудшая при этом кислотостойкость материала, использовали горную породу – фельзит. В процессе работы был проведен ряд исследований по определению физико-механических характеристик разрабатываемых материалов. В результате была установлена возможность получения кислотоупорной керамики на основе составов «глина–фельзит», отвечающая требованиям ГОСТ.

Ключевые слова: кислотостойкая керамика, природное сырье, глина, фельзит

STUDY OF NATURAL RESOURCES FOR MATERIAL ACID RESISTANCE

Vakalova T.V., Revva I.B., Adykaeva A.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: revva@tpu.ru

The authors analyzed the suitability of natural raw materials for acid-ceramics. The object of the study is based on acid-resistant ceramic clay resources of the Ural region in the compositions with non-traditional raw material additives. The main ingredient was chosen clay Berlin (South Ural) deposits of the Chelyabinsk region. Determine the main characteristics of the clay raw materials, such as chemical, grain size and mineralogical composition, the behavior of clay during drying and firing. The authors as an additive to reduce the sintering temperature, without compromising the acid resistance of the material used rock – felsite. In work was a series of studies to determine the physical and mechanical characteristics of the materials developed. The result has been found possible to obtain acid-based ceramic compositions «clay-felsite» that meets the requirements of national standard.

Keywords: Acid-resistant ceramic, natural raw materials, clay, felsite

Кислотоупорные керамические материалы могут длительное время противостоять действию жидких коррозионных сред. Их используют для устройства полов, трубопроводов, газоходов, футеровки аппаратов на химических предприятиях. Характерная особенность таких материалов – небольшая пористость и соответственно низкое водопоглощение. Промышленность выпускает кислотоупорные кирпичи, плитки, трубы и фасонные изделия [2].

Исследование минерального сырья для кислотоупорной керамики, улучшение качественных характеристик материалов и внедрение новых технологий в этой области вносит существенный вклад в экономическое развитие страны. Спрос на кислотоупорную продукцию растет с каждым годом: кислотоупорные материалы активно используются в химической и нефтехимической промышленности, разрабатываются новые методики футеровки газо- и нефтепроводов.

Целью работы является разработка составов керамических кислотоупорных материалов на основе глины и фельзита, обладающих высокими показателями по сушильным и керамическим свойствам, что должно обеспечить получение составов отвечающих требованиям для кислотоупорной керамики.

Для производства кислотоупорных изделий используются огнеупорные и тугоплавкие глины, различающиеся по минералогическому и гранулометрическому составам. Основным сырьевым материалом для изготовления кислотоупоров служат спекающиеся глины умеренной и высокой пластичности, не содержащие в повышенных количествах вредных примесей в зернистом состоянии [1].

В качестве пластичного компонента для составов использовалась глина Берлинского (Южноуральского) месторождения – крупнейшего в Уральском регионе. Температура плавления этих глин 1600–1750 °С, что определяет их как огнеупорные. Эти глинистые породы пригодны для изготовления огнеупорного кирпича I и II классов. Разведанные запасы их определяются в 24 миллиона тонн, а геологические (перспективные) превышают 60 миллионов тонн. Химический состав глины представлен в табл. 1 [4].

Согласно ГОСТ 9169–2001 по содержанию Al_2O_3 в прокаленном состоянии (36,01 %) берлинская глина относится к основному глинистому сырью с низким и средним содержанием красящих оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 (1,50 % и 1,04 % соответственно).

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Сырье	Содержание оксидов, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк.}$
Берлинская глина	51,01 58,87	31,20 36,01	1,30 1,50	0,90 1,04	0,45 0,52	0,55 0,63	0,99 1,14	0,25 0,29	13,35 -
Покровский фельзит	74,37 75,35	16,03 16,17	1,54 1,57	0,06 0,06	0,79 0,8	0,04 0,04	3,44 3,5	2,9 2,96	1,83 -

По гранулометрическому составу (табл. 2), согласно ГОСТ 9169–2001, исследуемая глина относится к высокодисперсному глинистому сырью с содержанием фракции размером менее 1 мкм более 80 %, что определяет ее высокую связующую способность. Крупнозернистых включений размером более 1 мм в исследуемом глинистом сырье не наблюдалось.

Таблица 2

Гранулометрический состав огнеупорной глины Берлинского месторождения

Содержание фракций, %, размером в мм				
Больше 0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	меньше 0,001
2,69	3,65	2,52	2,75	88,39

Минералогический состав использовавшейся в работе глины оценивался методом рентгенофазового анализа, выполненном на дифрактометре Дрон–3.0. По результатам расшифровки дифрактограммы (рис. 1), установлено, что данная глина по минералогическому составу представляет собой каолинитовое глинистое сырье с примесью иллита и кварца.

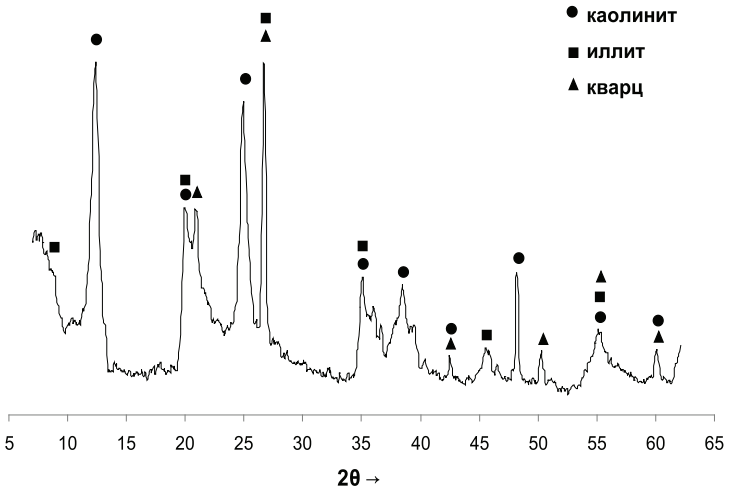


Рис. 1. Дифрактограмма берлинской глины

Определение спекаемости исследуемой глины проводилось по ГОСТ 21216.8-81, согласно которому из средней пробы исследуемого сырья размером менее 1 мм, затворенной водой до состояния пластичного рабочего теста и тщательно промятой, изготавливались образцы в виде плиток размером 50×50 мм и кубиков 25×25 мм. Образцы высушивались до воздушно-сухого состояния, после чего обжигались в силитовой печи от 1000 до 1350°С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа. Охлаждение образцов осуществлялось по свободному режиму совместно с печью. Затем образцы сортировались и подвергались испытаниям: на плиточках определялась воздушная и огневая усадка, водопоглощение, на кубиках – механическая прочность (рис. 2).

Сопоставительный анализ полученных данных свидетельствует о том, что изделия пластичного формования из глины берлинского месторождения полностью спекаются

уже при температуре 1100°С, так как значение водопоглощения менее 2%, а пережог (вспучивание) наступает при температуре 1300°С, о чем свидетельствует возрастание показателя водопоглощения и падение значения предела прочности при сжатии. Следовательно, согласно ГОСТ 9169-2001, берлинскую глину можно отнести к сильноспекающимся глинам низкотемпературного спекания (до 1300°С).

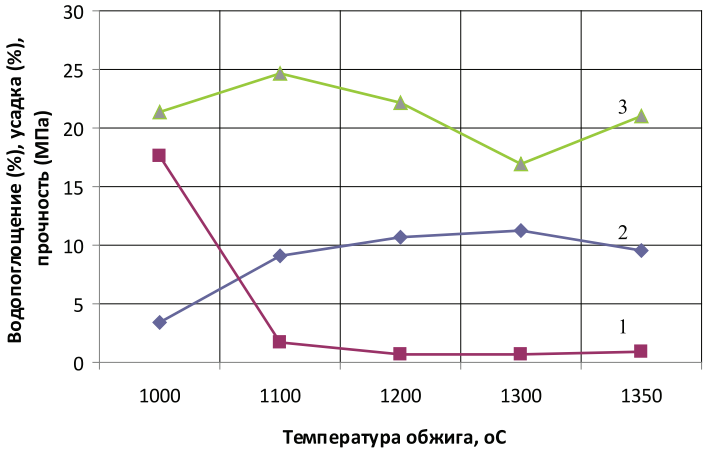


Рис. 2. Кривые спекания берлинской глины:
1 – водопоглощение; 2 – огневая усадка; 3 – прочностьпри сжатии

Кроме того, из представленных кривых видно, что образцы из берлинской глины в спеченном состоянии характеризуются невысокой прочностью на сжатие – не более 25 МПа, что может быть обусловлено как образованием стеколофазы в большом количестве, так и процессами кристобалитизации кремнеземистой составляющей берлинской глины.

К технологическим свойствам, характеризующим глинистое сырье, относится формовочная влажность, пластичность, воздушная усадка, чувствительность к сушке. Полная характеристика технологических свойств глины Южно-Уральского месторождения приведена в табл. 3.

Таблица 3

Технологические свойства берлинской глины

Свойство	Показатель
Водозатворяемость,%	37,0
Полное водосодержание,%	27,0
Число пластичности	19,7
Воздушная усадка,%	6,8
Ккоэффициент чувствительности к сушке, Кч	1,14

Таким образом, берлинская глина относится с среднепластиным глинам, с умеренной чувствительностью к сушке, что обусловлено наличием в минералогическом составе примесей кварцевого материала, ухудшающего условия влагопереноса при сушке. Поэтому в случае использования берлинской глины в технологии производства кислотоупорной керамики пластическим способом необходимо введение отощающих добавок, снижающих воздушную усадку и чувствительность к сушке, а также плавней для уменьшения температуры спекания.

В качестве добавки, снижающей температуру спекания, использовался природный материал – фельзит, который представляет собой мелкозернистую основную массу кислых эффузивных пород, состоящую из калиевого полевого шпата (ортоклаза) и кварца, иногда кислого плагиоклаза и темноцветных минералов (пироксена, биотита и др.). Это светлая микрокристаллическая порода, обычно желтоватого или красноватого цвета, иногда – зеленоватых оттенков, может содержать окрашенные включения.

В химической промышленности фельзит используется в качестве кислотоупорного материала [5]. В строительной промышленности тонкомолотый фельзит используется как упрочняющая добавка (до 20–30% по массе) к цементу. Фельзит используется также в качестве облицовочного камня, однако его применение в этом качестве ограничено трудностью механической обработки.

В данной работе использовали фельзит Покровского месторождения, расположенного в 100 км от г. Екатеринбург. Минералогический состав покровского фельзита был определен рентгенофазовым методом (рис. 3).

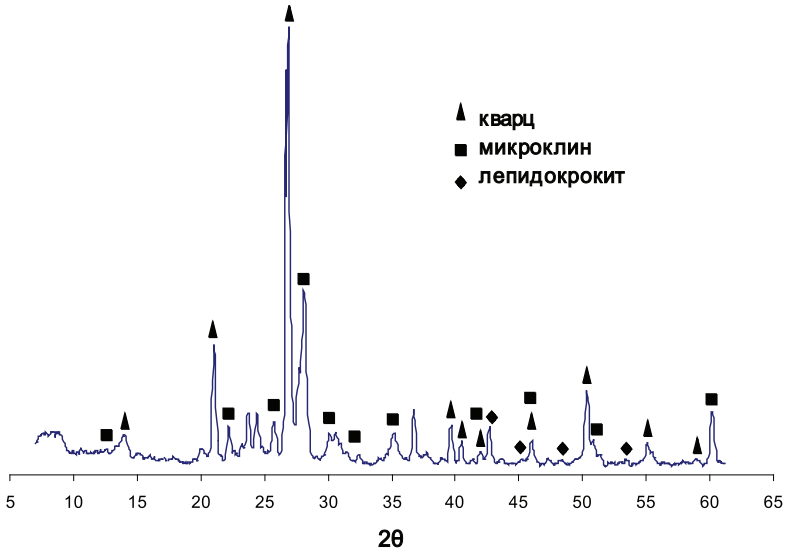


Рис. 3. Дифрактограмма покровского фельзита

По данным РФА выявлено, что фельзит представлен следующими основными минералами: кварц, микроклин (калиевый полевой шпат) и мусковит. В качестве железистых примесей присутствует лепидокрокит, обуславливающий светло–розовый цвет породы после обжига.

Химический состав фельзита представлен в табл. 1. Согласно ГОСТ 9169–2001 на глинистое сырье, по содержанию Al_2O_3 данная порода относится к кислому сырью с низким содержанием красящих оксидов.

Поскольку фельзит планируется использовать в технологиях кислотоупорных материалов, обжигаемых при температурах 1100–1300 °С, исследовали влияние температуры обжига на свойства фельзита. Образцы, сформованные по пластичной технологии обжигали при температурах 1000, 1050 и 1100 °С с выдержкой при конечной температуре не менее 1 часа. Результаты исследований представлены в табл. 4.

Установлено, что с увеличением температуры обжига от 1000 до 1100 °С образцы на основе покровского фельзита интенсивно спекаются с закономерным увеличением механической прочности и огневой усадки масс, при одновременном снижении величины водопоглощения.

Таблица 4

Свойства обожженных образцов на основе покровского фельзита

Температура обжига, °С	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %	Общая усадка, %
1000	26,6	16,7	2,7	5,0
1050	41,5	13,8	5,3	7,6
1100	46,8	6,3	8,8	11,1

Фельзит вводили в массы в количестве 10, 20 и 30 мас. %. Глину южноуральского месторождения предварительно высушивали и измельчали до прохода через сито 1 мм. Исходную фельзитовую породу с размером куска 5–10 мм подвергали грубому дроблению на щековой дробилке, затем тонкому помолу в конусной дробилке до получения фракции менее 0,063 мм для более равномерного распределения фельзита в смеси.

Для получения изделий хорошего качества необходимо тщательно приготовить пластическую массу, тщательно перемешать компоненты в сухом состоянии, затворить массы водой, дать им вылежаться в течение некоторого времени для глубокого протекания процессов образования на поверхности глиняных частиц гидратных оболочек. Подготовленную пробу заливают необходимым количеством воды в 2–3 приема с промежутком в 20–30 минут. Глина перемешивается через 10–14 часов вручную до уничтожения комков и получения однородной массы. Далее из приготовленного и вылежавшегося теста рабочей влажности формуются образцы: плитки 50×50×10 мм и кубики размером 25×25×25 мм [3].

Образцы высушивали в естественных условиях до постоянной массы, затем определяли основные технологические свойства. По полученным данным (табл. 5) с введением 10 мас.% фельзита (состав Ф1) прослеживается резкое уменьшение воздушной усадки, что связано с непластичной природой фельзита. С увеличением содержания фельзита от 10 до 30 мас.% значения воздушной усадки увеличиваются, поскольку непластичный компонент вводится в тонкодисперсном виде, что снижает влагопроводность образца.

Таблица 5

Технологические свойства двухкомпонентных масс

Количество фельзита, мас.%	Воздушная усадка, %	Прочность при сжатии, %
0	11,3	12,0
10	7,6	3,8
20	8,1	4,1
30	8,6	4,0

Прочность при сжатии высушенных образцов снижается в 3 и более раза, что связано с низкими значениями предела прочности при сжатии самого фельзита.

Оценка роли фельзитовой породы как снижающего температуру спекания компонента проводилась по изменению керамических свойств. Они оценивались показателями огневой усадки, водопоглощения и предела прочности при сжатии образцов, обожженных при температурах 1000, 1050 и 1100°С. Обжиговые свойства составов представлены в табл. 6.

По мере увеличения доли фельзита в смеси процесс спекания происходит более интенсивно, что сопровождается снижением значений водопоглощения, с закономерным увеличением механической прочности и огневой усадки масс. С ростом температуры обжига от 1000 до 1100°С процесс спекания также интенсифицируется.

Кислотостойкость материалов определяли по ГОСТ 473.1-81. Установлено, что с увеличением доли фельзита в исследуемых составах кислотостойкость изделий повышается незначительно (от 96,5 до 97,2). Согласно ГОСТ 474-90, можно рекомендовать состав Ф2 (20 мас.% фельзита), обожженный при температуре 1100°С, для производства кислотоупорного кирпича класса В.

Таблица 6

Обжиговые свойства составов на основе композиций глина–фельзит

Количество фельзита, мас.%	Свойство при температуре обжига, °С								
	Общая усадка, %			Водопоглощение, %			Прочность при сжатии, МПа		
	1000	1050	1100	1000	1050	1100	1000	1050	1100
0	10,9	–	15,3	18,0	–	4,5	22,2	–	24,6
10	9,1	12,6	12,4	17,8	8,7	1,2	23,9	24,5	26,3
20	9,5	12,5	14,9	16,4	7,1	2,6	23,5	29,9	42,9
30	9,5	13,9	15,8	14,7	6,4	3,6	23,9	32,3	35,3

Список литературы

1. Вакалова Т.В., Погребенков В.М., Ревва И.Б. Перспективы расширения отечественной сырьевой базы строительной керамики за счет комплексного использования месторождений глинистого сырья // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1 (2). – С. 339–347.

2. Зайонц Р.М., Кордонская М.В. Керамические химически стойкие изделия. – М.: Стройиздат, 1971. – 187 с.

3. Пищ И.В., Пунько Г.Н., Кирдяшкина Н.А. Влияние гранитных отсевов на свойства кислотоупоров // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 14.

4. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.

5. Kashcheev I.D. Dependence of properties of acid-resistant products on the molding method / I. D. Kashcheev, I.A. Pavlova // Glass and Ceramics. – Vol. 63. – № 3–4. – P. 86–88.

References

1. Vakalova T.V., Pogrebenkov V.M., Revva I.B. Vestnik nauki Sibiri, 2012, no. 1 (2), pp. 339–347.

2. Zayonts R.M., Kordonskaya M.V. Keramicheskie chimicheski stoykie izdeliya. Moscow, 1971, 187 p.

3. Pish I.V., Punko G.N., Kirdyaschkina N.A. Steklo i keramika, 2000, no. 12, pp. 14

4. Solodkiy N.F., Schamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Minaralno-syrevaya baza Urala dlya keramicheskoy, ogneupornoy i stekolnoy promyschlennosti. Spravochnoe posobie. Tomsk, 2009, 332 p.

5. Kashcheev I.D. Dependence of properties of acid-resistant products on the molding method / I. D. Kashcheev, I.A. Pavlova // Glass and Ceramics. Vol. 63 no. 3–4. pp. 86–88

Рецензенты:

Хабас Т.А., д.т.н., профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск;

Саркисов Ю.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.645.9

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА В КОМПЛЕКСЕ С КРАСИТЕЛЕМ МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Дорожко Е.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: vishenkova_darya@mail.ru

В данной работе в основу определения гепарина на стекло-углеродном электроде (СУЭ) методом вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой потенциала легла его комплексообразующая способность, реализующаяся путем взаимодействия анионных группировок полисахарида с катионными группами других соединений. В качестве соединения, способного образовать комплекс с гепарином, использовался краситель катионной природы метиленовый голубой (МГ). В фосфатном буферном растворе эквимолярной смеси KH_2PO_4 и Na_2PO_4 с pH 6,86 МГ дает хорошо выраженный пик электроокисления при E = –0,02 В (нас. х. с.э.). После добавления гепарина к раствору МГ ток пика окисления красителя значительно уменьшался со смещением потенциала в положительную область без появления новых пиков в диапазоне сканирования. Подобраны оптимальные условия для электрохимического определения гепарина в лекарственной форме с использованием МГ. При оптимальных условиях уменьшение тока пика окисления МГпропорционально концентрации гепарина в диапазоне от $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}85 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Ключевые слова: вольтамперометрия, гепарин, метиленовый голубой, электроокисление, антикоагулянт

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HEPARIN IN THE COMPLEX WITH METHYLENE BLUE DYE

Vishenkova D.A., Korotkova E.I., Dorozhko E.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: vishenkova_darya@mail.ru

In this paper, the basis for the determination of heparin by constant-current potential sweep voltammetry on the glass-carbon electrode (GCE) was its complexing ability, which is realized by the interaction of the anionic groups of the polysaccharide with cationic groups of other compounds. As the compound which is capable to form a complex with heparin, dye of the cationic nature methylene blue (MB) was used. In the phosphate buffer solution of an equimolar mixture KH_2PO_4 and Na_2PO_4 with pH 6,86 MB had a well-defined peak of electrooxidation at E = –0,02 V (vs. CSE).After the addition of heparin into the MB solution the oxidation peak current decreased greatly with the positive movement of the peak potential without appearance of new peaks in the scaning potential range.Optimum conditions for the electrochemical determination of heparin in dosage form with using MB were picked up.Under optimal conditions the decrease of oxidation peak currents of MB was proportional to heparin concentration in the range of $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ to $3{,}85 \cdot 10^{-3}$ mg/ml.

Keywords: voltametry, heparin, methylene blue, electrooxidation, anticoagulant

Гепарин – кислый серосодержащий гликозаминогликан, биополимер, состоящий из полисахаридных цепей, связанных с общим белковым ядром. Он является антикоагулянтным и антитромбическим средством, применяемым уже более 60 лет в клинической практике, в частности, при операциях на сердце и кровеносных сосудах, для поддержания жидкого состояния крови в аппаратах гемодиализа и искусственного кровообращения, при профилактике и терапии тромбоэмболических заболеваний [14].

Лабораторный контроль гепаринотерапии необходим для минимизации риска развития кровотечений при передозировке и оптимизации антитромбического лечения. Правильность определения активности гепарина крайне важна для производителей лекарственных форм данного соединения. Результаты измерений активности гепарина в субстанциях, полупродуктах и целевых лекарственных средствах позволяют обеспечить эффективность производства и в дальнейшем дают возможность предлагать клинике точно аттестованные препараты [13]. Благодаря широкому спектру применения гепарина его мониторинг в различных объектах вызывает большой интерес для многих медиков, биологов и химиков.

Анализ гепарина является сложной задачей из-за неоднородности соединения, размера молекулы и распределения в ней заряда дисперсии.

Существует ряд методов определения гепарина в разных объектах искусственного и природного происхождения. В настоящее время можно выделить биологические [2, 4, 10] и химические методы анализа. Химические же в свою очередь включают в себя три основные группы: спектральные [6, 8–9], хроматографические [1, 3, 7] и электрохимические [11–12].

Данная работа посвящена определению гепарина в лекарственной форме с использованием красителя МГ методом вольтамперометрии.

Материалы и методы исследования

Исходным препаратом в исследованиях использовали фармакологический раствор высокомолекулярного гепарина натрия в форме тетранатриевой

соли (Na_4Hep), для внутреннего и подкожного введения (ФГУП «Московский эндокринный завод», Россия, город Москва), упакованный во флаконы по 5 мл. Каждый миллилитр такого раствора содержал 38,5 мг соли. Раствор красителя МГ с классификацией ч.д.а. готовили растворением его навески 0,3198 г. в 100 мл бидистиллированной воды. Фоновым электролитом выбран фосфатный буферный раствор (эквимолярная смесь KH_2PO_4 и Na_2PO_4) с pH 6,86.

Все исследования выполняли на вольтамперометрическом анализаторе ТА–2 (ООО «Томьаналит», Россия, город Томск) с трехэлектродной системой, включающей индикаторный СУЭ, хлорид серебряный электрод сравнения и вспомогательный электрод из платины.

Исследуемый раствор фонового электролита объемом 10 $см^3$ помещали в электрохимическую ячейку, добавляли лекарственную форму гепарина и краситель МГ в соотношении 1:10. Исследования проводили при постоянно-токовой развертке со скоростью 40 мВ/с в анодной области потенциалов от –1,0 до 1,5 В, время перемешивания раствора составляло 50 с, успокоения 60 с. Съемку анодной вольтамперограммы повторяли не менее пяти раз.

Для уменьшения ошибки эксперимента используемый в работе индикаторный СУЭ проходил предварительную поляризацию в области потенциалов от 2 до –2 В методом циклической вольтамперометрии.

Результаты исследования и их обсуждение

В литературных источниках информации о прямом электрохимическом определении гепарина при разных условиях ранее не сообщалось. Кроме того, в работе при поиске аналитического сигнала от гепарина в чистом виде на разных материалах электрода (РПЭ, СУЭ, PtЭ) получено не было. В связи с этим был предложен способ косвенного определения гепарина в комплексе с представителем соединений класса азокрасителей МГ. В исследовании использован нетоксичный и более чувствительный СУЭ, при проведении эксперимента на котором получены более воспроизводимые результаты по определению гепарина в лекарственной форме в комплексе с МГ.

Предварительно исследовались электрохимические свойства МГ методами циклической, катодной и анодной вольтамперометрии. Наиболее воспроизводимый сигнал МГ был получен в анодной области в диапазоне потенциалов от –1,0 до 1,5 В, в катодной области имело место мешающее влияние кислорода на МГ, поэтому область от –1,0 до 1,5 В была выбрана как рабочая. Большой интерес представляло собой исследование по выявлению влияния pH на ток окисления МГ. На рис. 1 представлена зависимость тока окисления МГ от pH фонового электролита на СУЭ.

Из рис. 1 видно, что в нейтральных и щелочных средах ток достигает своего максимума в отличие от кислых. В дальнейших исследованиях pH = 6,86 было выбрано как оптимальное значение.

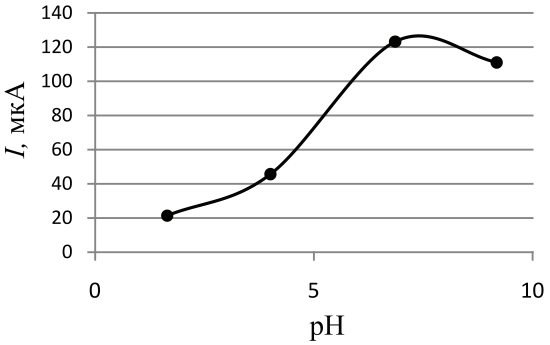


Рис. 1. Зависимость тока электроокисления МГ на СУЭ от pH фонового электролита

При выборе оптимальных условий для определения гепарина в комплексе с МГ были сняты анодные вольтамперограммы МГ в отсутствии и присутствии гепарина, которые представлены на рис. 2.

В таблице представлены данные изменения интенсивности пиков окисления, потенциалов комплекса МГ-Нер в зависимости от концентрации гепарина в системе.

Используя данные, представленные в таблице, была построена зависимость тока окисления комплекса МГ-Нер от концентрации гепарина в электрохимической ячейке (рис. 3).

Из графика, представленного на рис. 3, видно, что с увеличением концентрации гепарина в ячейке уменьшается интенсивность сигнала окисления метиленового голубого в прямолинейной области концентраций от 10^{-4} до 10^{-3} мг/мл, что может быть использовано для определения гепарина косвенным методом в лекарственной форме.

Выводы

Подобраны оптимальные условия для определения гепарина в лекарственной форме косвенным методом по уменьшению пика окисления метиленового голубого.

При оптимизированных условиях получена линейная зависимость в диапазоне концентраций гепарина от $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}85 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Заключение

В фосфатном буферном растворе с pH 6,86 МГ заряжен положительно, а гепарин – отрицательно, взаимодействуя друг с другом электростатически, они образуют комплекс, в результате концентрация свободного МГ в растворе уменьшается, что приводит к снижению тока окисления МГ.

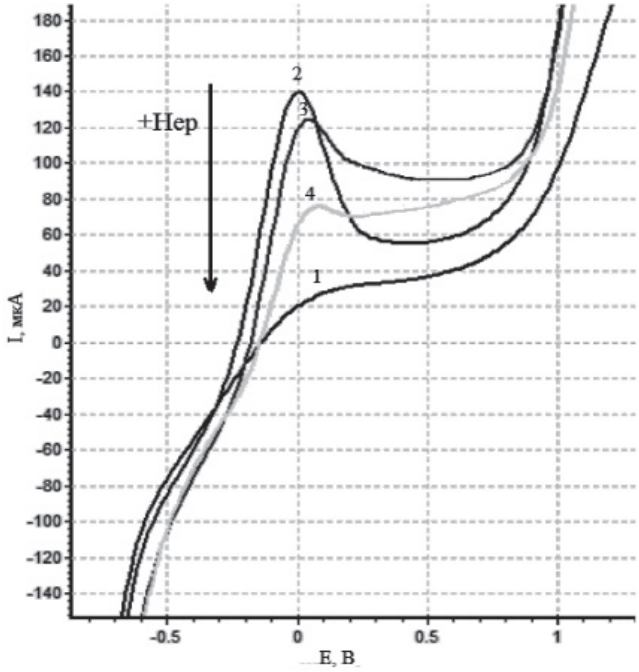


Рис. 2. Вольтамперограмма окисления МГ в отсутствии и присутствии гепарина на СУЭ: 1 – фоновая кривая; 2 – МГ 10^{-4} моль/дм^3; 3 – $3{,}85\cdot10^{-4}$ мг/мл $НерNa_4$; 4 – $19{,}25\cdot10^{-4}$ мг/мл $НерNa_4$. W = 40 мВ/с, pH = 6,86

Данные анодной вольтамперометрии окисления комплекса МГ-Нер

С (МГ), моль/дм^3	$E_{МГ}$, В	С($НерNa_4$)·10^{-4}, мг/мл	Δ*i*, мкА	$E_{Нер}$, В
10^{-4}	–0,02	19,25	1,446651	0,01
		38,5	1,436584	
		192,5	1,34398	
		385	1,158701	

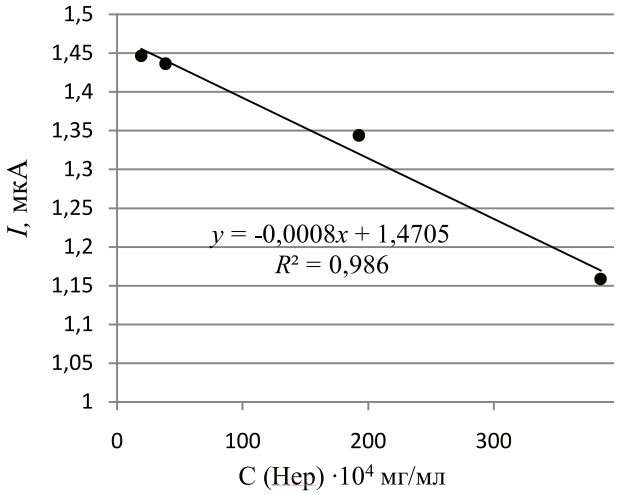


Рис. 3. График зависимости токов окисления комплекса МГ-Нер от концентрации гепарина в электрохимической ячейке

Полученные в ходе исследования данные по уменьшению сигнала комплекса МГ при E = –0,02 В с увеличением концентрации гепарина в системе могут быть использованы для разработки косвенного метода определения гепарина в лекарственных препаратах.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-7366.2013.8.

Список литературы

1. Determination of over sulfated chondroitin sulfate and derma tan sulfate in heparin sodium using anion-exchange chromatography with UV detection. Dionex Application Note 235. www.dionex.com. – 2010.

2. Ghous T. Flow Injection Determination of Heparin by Inhibition of Ribonuclease (Rnase). // Jour. Chem. Soc. Pak. – 2004. – Vol. 26, № 1. – P. 28–34.

3. Heparin Sodium, USA Pharmacopeia Forum. – 2009. – P. 1–4.

4. Jaques L.B. A method for the determination of heparin in blood / L.B. Jaques, F.C. Monkhouse, M. Stewart // J. Physiol. – 1949. – Vol. 109. – P. 41–48.

5. Jan Langmaier, Jiri Olsak, Eva Samcova, ZdenekSamec, Antonin Trojanek // Electroanalysis. – 2006. – Vol. 18, № 2. – P. 115–120.

6. Khokhlov. V.Yu., Selemenev V.F., Khohlova O.N., Shcherbinin R.L // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1999. – Vol. 33, № 8. – P. 450–451.

7. Limtiaco, J.F.K.; Jones, C.J.; Larive, C.K. Characterization of Heparin Impurities with HPLCNMR Using Weak Anion-Exchange Chromatography. // Anal. Chem. – 2009. – Vol. 81, № 24. – P. 10116–10123.

8. Manzoori J., Jouyban A., Amjadi M., Ramezani A. // Journal of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 80, № 1. – P. 104–110.

9. Nemcova I. Determination of Heparin Using Flow Injection Analisis with Spectrophotometric Detection / I. Nemcova, P. Rychlovsky, M. Havelcova // J. Analytica Chimica Acta. – 1999. – Vol. 401, № 1–2. – P. 223–228.

10. Pierson-Perry J.F. Development and characterization of an automated assay of effective heparin activity in plasma / J.F. Pierson-Perry, D.M. Obzansky, J.P. Mizzer // Clin. Chem. – 1987. – Vol. 33, № 9. – P. 1630–1634.

11. Rahul P. Patel, Christian Narcowicz, Joseph P. Hutchinson, Emily F. Hilder, Glenn A. Jacobson // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2008. – Vol. 46. – P. 30–35.

12. Sun Wei, Ding Yaqin, Jiao Kui. Electrochemical Studies on the Interaction of Heparin with Crystal Violet and Analytical Application// J. of Analytical Chem. – 2006. – Vol. 61, № 4. – P. 359–364.

13. Бекровский А.Л., Сергеева Е.В., Суворов А.В., Козлов А.А. – М.: РЕНАМ, 2011. – С. 15.

14. Чазов Е.И., Лакин К.М. Антикоагулянты и фибринолитические средства. – М.: Медицина, 1975. – 310 с.

References

1. Determination of over sulfated chondroitin sulfate and derma tan sulfate in heparin sodium using anion-exchange chromatography with UV detection. Dionex Application Note 235. www.dionex.com. 2010.

2. Ghous T. Flow Injection Determination of Heparin by Inhibition of Ribonuclease (Rnase). // Jour. Chem. Soc. Pak., 2004. Vol. 26, no. 1. pp. 28–34.

3. Heparin Sodium, USA Pharmacopeia Forum. 2009. pp. 1–4.

4. Jaques L.B. A method for the determination of heparin in blood / L.B. Jaques, F.C. Monkhouse, M. Stewart // J. Physiol. 1949. Vol. 109. pp. 41–48.

5. Jan Langmaier, Jiri Olsak, Eva Samcova, Zdenek-Samec, Antonin Trojanek // Electroanalysis. 2006. Vol. 18, no. 2. pp. 115-120.

6. Khokhlov. V.Yu., Selemenev V.F., Khohlova O.N., Shcherbinin R.L // Pharmaceutical Chemistry Journal. 1999. Vol. 33, no. 8. pp. 450-451.

7. Limtiaco, J.F.K.; Jones, C.J.; Larive, C.K. Characterization of Heparin Impurities with HPLCNMR Using Weak Anion-Exchange Chromatography. // Anal. Chem. 2009. Vol. 81. no. 24. pp. 10116–10123

8. Manzoori J., Jouyban A., Amjadi M., Ramezani A. // Journal of Applied Spectroscopy. 2013. Vol. 80, no. 1. pp. 104–110.

9. Nemcova I. Determination of Heparin Using Flow Injection Analisis with Spectrophotometric Detection / I. Nemcova, P. Rychlovsky, M. Havelcova // J. Analytica Chimica Acta, 1999. Vol. 401, no. 1–2. pp. 223–228.

10. Pierson-Perry J.F. Development and characterization of an automated assay of effective heparin activity in plasma / J.F. Pierson-Perry, D.M. Obzansky, J.P. Mizzer // Clin. Chem. 1987. Vol. 33, no. 9. pp. 1630–1634.

11. Rahul P. Patel, Christian Narcowicz, Joseph P. Hutchinson, Emily F. Hilder, Glenn A. Jacobson // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2008. Vol. 46. pp. 30–35.

12. Sun Wei, Ding Yaqin, Jiao Kui. Electrochemical Studies on the Interaction of Heparin with Crystal Violet and Analytical Application // J. of Analytical Chem. 2006. Vol. 61. no. 4. pp. 359–364.

13. Bekrovsky A.L., Sergeeva E.V., Suvorov A.V., Kozlov A.A. M.: RENAM, 2011. pp. 15. Ghous T. Flow Injection Determination of Heparin by Inhibition of Ribonuclease (Rnase). // Jour. Chem. Soc. Pak., 2004. Vol. 26, no. 1. pp. 28–34.

14. Chazov E.I., Lakin K.M. Anticoagulant and fibrinolytic agents. M.: Medicine, 1975. 310 p.

Рецензенты:

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Колпакова Н.А., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 504.06:66.094.3

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПЕСТИЦИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Мокринская Е.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: kukurina@tpu.ru

Исследован новый способ жидкофазной окислительной минерализации стойких органических загрязнителей на примере пестицидных препаратов и их действующих веществ. Разрушение органических компонентов пестицидов происходит в результате действия окислителей, образующихся электрохимически *in situ* в сернокислотных растворах при атмосферном давлении, температуре 20–70 °С и плотности тока 0,1–1 А/см^2. Добавление различных каталитических систем значительно интенсифицирует процесс и уменьшает время окислительной деструкции. Эффективность способа доказана по интегрированному показателю содержания органических веществ – химическому потреблению кислорода. Определено, что независимо от химической структуры и начальной концентрации препарата конечными продуктами окисления являются малотоксичные соединения. При этом образующиеся ионы металлов более чем на 90% восстанавливаются на катоде, а хлор-, азот- и серосодержащие неорганические соединения переходят в раствор. Оценка степени опасности отходов, образующихся при реализации данного способа, для объектов природной среды, показала, что они могут быть отнесены к отходам IV класса опасности.

Ключевые слова: пестициды, жидкофазное окисление, минерализация, электролиз серной кислоты, химическое потребление кислорода

MINERALIZATION OF PESTICIDES BY LIQUID-PHASE OXIDATION

Volgina T.N., Kukurina O.S., Mokrinskaya E.V., Tatarkina A.I.

National Research «Tomsk Polytechnic University», Tomsk, e-mail: kukurina@tpu.ru

A novel effective way of organic pollutants mineralization by liquid-phase oxidation has been studied through the example of pesticide and their active gradients preparations. The oxidative cleavage of organic substrates is a result of action of oxidizers complex electrogenerated *in-situ* in aqueous sulfuric acidic solutions at atmospheric pressure, temperature 20–70 °C and current density 0,1–1 A/cm^2. So the following mediators are formed in a solution during electrolysis: $H_2S_2O_8$, H_2SO_5, H_2O_2, also a small quantity of O_3 and products of their cleavage like: $S_2O_8^{2-}$, HO, possessing high oxidative potential. They can attack most organic compounds with high rate. Moreover this process is enhanced by different catalytic agents that allows decreasing the oxidation time and energy consumption. The chemical oxygen demand (COD) analysis as integrated analysis of organic carbon is used. The results of COD samples show that the both simples and complex organic structures are efficiently destroyed by electrogenerated oxidizers. However initial structure and concentration of substrates, the mineralization products are non-toxic compounds. As more than 90% of metal ions are reduced on cathode, and the chlorine, nitrogen and sulfur containing inorganic compounds are turned into a solution. The wastes hazard level of pesticides mineralization is evaluated as low-toxic to environment.

Keywords: pesticides, liquid-phase oxidation, mineralization, electrolysis of sulfuric acid, chemical oxygen demand

Пестициды – стойкие органические загрязнители (СОЗ), которые по своему токсичному влиянию на окружающую среду занимают одно из первых мест. Пришедшие в негодность, с истекшим сроком хранения и запрещенные к применению ядохимикаты, которые обладают довольно высокой биологической активностью даже в малых дозах представляют реальную угрозу для окружающей среды и здоровья человека, должны быть обезврежены.

В настоящее время товарные формы некондиционных и выведенных из оборота пестицидов размещают на полигонах по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов, где перед захоронением их обезвоживают и переводят в нерастворимые формы, либо подвергают термическому или физико-химическому обезвреживанию [5]. Однако данные способы не позволяют достигать требований по всем нормируемым показателям, следовательно, поиск новых, более эффективных, экологически безопасных и экономически оправданных методов обезвреживания токсикантов является актуальным. Среди современных разработок наиболее перспективными считаются процессы деструктивного окисления ядохимикатов в жидкой фазе, где в качестве окисляющих агентов используют кислород, озон, пероксид водорода и др.

Целью настоящего исследования является оценка снижения токсичности некондиционных товарных форм пестицидов различного химического строения в результате их минерализации под действием окислительной системы генерируемой при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

Материал и методы исследования

Для исследования процесса минерализации был выбран ряд пестицидных препаратов, которые наиболее полно охватывают все разнообразие химических средств защиты растений (табл. 1).

Таблица 1

Объекты исследования

Название препарата	Действующее вещество	Брутто-формула	Класс опасности
ТМТД, тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид.	$C_6H_{12}N_2S_4$	3
Цинеб, новозир	Этилен-1,2-бис(дитиокарбамат)цинка	$C_4H_6N_2S_4Zn$	2
ГХЦГ, линдан	γ-гексахлорциклогексан	$C_6H_6Cl_6$	1
ДДТ	4,4[1]–дихлордифенил-трихлорэтан	$C_{14}H_9Cl_5$	2
2,4-Д	2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота	$C_8H_6Cl_2O_3$	2
2М-4Х	2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота	$C_9H_9ClO_3$	3
Хлорофос	О,О-диметил-(2, 2, 2-трихлор-1-оксиэтил)-фосфонат	$C_4H_8Cl_3O_4P$	3
Метафос	О, О-диметил-О-(4-нитрофенил) тиофосфат	$C_8H_{10}NO_5PS$	1
Раундап, глифосат	N-(фосфонометил)-глицин	$C_3H_8NO_5P$	4
Акрекс	о-изопропил-о-(2,4-динитро-6-изобутил-фенол) карбонат	$C_{14}H_{18}N_2O$	4
Хинозол	Бис-(8-гидроксихинолин)-сульфат	$(C_9H_7ON)_2 \cdot H_2SO_4$	3
Прометрин	2-Метилтио-4,6-бис-(изопропиламино)-*симм*-триазин	$C_{10}H_{19}N_5S$	4
Пропазин	2-хлор-4,6-бис-(изопропиламино)-*симм*-триазин	$C_9H_{16}ClN_5$	4
Фализан, гермизан	Фенилмеркур-пирокатехин	$C_{12}H_{10}O_2Hg$	1
Гранозан	Этилмеркурхлорид	C_2H_5HgCl	1

Процесс жидкофазного окисления проводили в бездиафрагменном электролизере, снабженным свинцовыми электродами, перемешивающим устройством и рубашкой, при плотности тока 0,1–1 А/см^2, температуре 20–50°С и атмосферном давлении. В качестве электролита использовали водные растворы серной кислоты. В зависимости от физических свойств обезвреживаемые товарные формы пестицидов находились в электролизере в растворенной, эмульгированной или суспендированной форме.

Эффективность метода оценивали, определяя суммарное содержание органического углерода методом химического потребления кислорода на установке Экотест-120. Концентрацию ионов металлов регистрировали методом инверсионной вольтамперометрии [1].

Результаты исследований и их обсуждение

При пропускании постоянного электрического тока через водные растворы серной кислоты на аноде и в объеме электролита образуется окислительная система, состоящая из пероксида водорода, кислорода, озона, мононадсерной и надсерной кислот и частиц их распада (гидроксид-иона, пероксимоносульфат-иона, пероксидисульфат-иона и радикала кислорода). Генерируемые компоненты окислительной системы, имеющие высокий окислительный потенциал, незамедлительно вступают во взаимодействие с органическими составляющими пестицидных препаратов. В результате в электролизере одновременно протекает несколько процессов: электрохимический и химический синтез компонентов окислительной системы, жидкофазное и анодное окисление ядохимикатов, катодное восстановление ионов металлов, образующихся в результате деструкции действующих веществ пестицидов (в случае обезвреживания металлосодержащих ядохимикатов).

Оптимальные условия процесса: плотность тока, температура и концентрация электролита были подобраны на модельных растворах [2]. Установлено, что наибольшее влияние на скорость окислительной деструкции оказывает плотность тока [3]. Экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что независимо от химического строения и начальной концентрации пестициды подвергаются глубокому окислению.

При этом общее содержание органического углерода (по ХПК) снижается до уровня ПДК для сточных вод и составляет 30 мгО/дм^3. Продолжительность процесса, в первую очередь, будет зависеть от начальной концентрации и строения действующего вещества. Достаточно легко в реакции окисления вступают фосфор- и серосодержащие препараты алифатического ряда, а также производные *симм*-триазинов. Наи-

более трудно окислительная деструкция протекает у ароматических хлор- и нитропроизводных. Но даже при высокой начальной концентрации, на примере метафоса, органическое вещество практически полностью разрушается за 4 часа.

Таблица 2

Изменение ХПК (мгО/дм^3) при окислении ядохимикатов

Название препарата	Концентрация, г/дм^3	Время окисления органических составляющих, мин				
		0	60	120	180	240
ТМТД	7,5	5094	1602	–	480	< 30
Цинеб	1	741	204	105	42	< 30
ГХЦГ	1	1193	992	745	497	325
ДДТ	1	1622	642	165	39	–
2,4-Д	5	4222	550	< 30	–	–
2М-4Х	5	6031	2753	546	< 30	
Хлорофос	7	4146	2606	1109	< 30	–
Метафос	9,4	15455	4182	–	480,2	68
Раундап	1	398,1	160	< 30		
Акрекс	5	4472	1369	983	676	69
Хинозол	1	1488	459	< 30	–	–
Прометрин	5	2661	911	346	< 30	–
Пропазин	5	3872	129	< 30	–	–
Фализан	1	809	326	77,2	< 30	–
Гранозан	1	792	144	< 30	–	–

Учитывая то, что товарные формы пестицидов помимо действующего вещества содержат также красители, ПАВ, тальк и др., то представлялось интересным исследовать мешающее влияние вспомогательных компонентов (в том числе и неорганических) на время минерализации товарных форм препаратов в сравнении с действующим веществом (табл. 3).

Таблица 3

Изменение ХПК (мгО/дм^3) при окислении товарных форм и действующих веществ (д.в.) с начальной концентрацией 1 г/дм^3

Название препарата		Время окисления органических составляющих, мин						
		0	30	60	90	120	180	210
ТМТД	препарат	679,2	270,7	213,6	130,4	–	64	46,7
	Д.в	1139	755,6	332,6	142	–	66,75	< 30
2,4-Д	препарат	844,4	362,6	110	58	< 30		
	Д.в	837	144,4	137	30,8	< 30		
2М-4Х	препарат	1206,2	775,5	550,6	249,6	109,2	< 30	
	Д.в	1768,8	976	609,8	–	164,2	34,6	< 30
Прометрин	препарат	532,2	310,4	182,2	112,2	69,2	< 30	
	Д.в	608,5	444	297,35	226,52	136,34	< 30	

Исходя из полученных данных, видно, что минеральные добавки в целом не влияют на продолжительность процесса деструкции. Однако необходимо отметить, что ТМТД в своем составе содержит больше ПАВ, которые затрудняют проведение процесса в результате обильного вспенивания реакционной массы.

Регулирование плотности тока, концентрации электролита и температуры позволит увеличить выход окислителей и тем самым ускорить процесс окисления трудно разрушаемых органических компонентов пестицидов. Однако количество окислителей, вырабатываемое даже при оптимальных условиях, является недостаточным для проведения детоксикации суспензионных растворов пестицидов, когда процесс переходит в диффузионную область.

Проведенный литературный обзор показал, что интенсифицировать процесс деструкции ядохимикатов до нетоксичных соединений окислительной системой генерируемой *in situ* можно путем введения дополнитель-

ных химических реагентов [4], таких как кислород воздуха, озон, пероксид водорода, персульфаты, соли металлов или совместное использование данных окислителей в разных пропорциях (например, реактив Фентона).

Результаты, полученные при проведении процесса окисления товарной формы пестицида гранозан, указывают на то, что O_2, $FeSO_4$ и H_2O_2 ускоряют деструкцию той части пестицида, которая изначально растворилась в электролите, т.е. в случае, когда реакционная масса представляет собой гомогенный раствор. При окислении суспензии гранозана (табл. 4) наблюдаемая константа скорости реакции ($k_{набл}$, c^{-1}) при участии O_2 остается такой же как и при окислении пестицида в активированной H_2SO_4 и составляет 0,4 ± 0,1.

Таблица 4

Изменение ХПК (мгО/дм^3) при окислении суспензии гранозана

t, мин	Вид добавки				
	Без добавок	O_2	$FeSO_4$	H_2O_2	$FeSO_4 + H_2O_2$
0	792	792	753	762	921
15	675	523	257	219	171
30	509	374	142	148	76
45	354	259	109	75	< 30
60	227	135	75	< 30	
75	144	82	< 30		
120	< 30	< 30			

Вероятно, это происходит из-за того, что в данном случае реакционная смесь представляет собой гетерогенную систему, где молекулы газообразного кислорода не могут вступить во взаимодействие с твердой фазой, на поверхности которой и концентрируется основная масса слаборастворимых органических составляющих пестицида гранозан.

При добавлении пероксида водорода или ионов железа (II) в объем электролита скорость окисления органических компонентов пестицида увеличивается в среднем в 1,8–2 раза ($k_{набл}$, c^{-1}, составляет 0,8 ± 0,1 и 0,7 ± 0,1 соответственно). Максимальная же скорость и в гомогенной, и в гетерогенной системе наблюдается при совместном применении $FeSO_4 + H_2O_2$ (реактив Фентона). Причем значение наблюдаемой константы скорости реакции окисления в суспензии при использовании данной системы в три раза превышает значение константы скорости без использования добавок и составляет 1,2 ± 0,2 c^{-1}.

Скорость реакции окисления других металлосодержащих пестицидов (гермизана и цинеба) и в растворе, и в суспензии также растет, причем чем больше концентрация реактива Фентона в объеме электролита, тем быстрее происходит окислительная минерализация пестицидов. Наибольший эффект достигнут при совместном использовании перекиси водорода и ионов железа с концентрацией $14{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 соответственно (табл. 5). В этих условиях полная деструкция металлосодержащих пестицидов происходит быстрее в два раза.

Таблица 5

Изменение ХПК (мгО/дм^3) при окислении металлоорганических пестицидов

Время, мин	H_2SO_4			$H_2SO_4 + FeSO_4 + H_2O_2$		
	гранозан	гермизан	цинеб	гранозан	гермизан	цинеб
0	663,3	808,6	740,8	669	809,1	886,6
15	354,6	340,2	588,5	164,7	268,4	516
30	171,4	162,8	451,4	< 30	74,4	295,6
45	89,2	77,2	203,9	–	< 30	108,4
60	< 30	< 30	125,7	–	–	< 30

Что касается ионов металлов, образующих в результате деструкции, то в условиях нашего эксперимента (когда потенциал свинцового катода составляет 2 В) они полностью восстанавливаются по схеме: $Me^{2+} + 2\bar{e} = Me°$, при этом мешающее действие органических компонентов минимально. Влияние на скорость восстановления оказывает лишь сила тока, следовательно, при плотности тока 1 А/см^2 она максимальна.

В результате минерализации товарных форм пестицидов образуются газообразные, жидкие и твердые отходы. Исследования показали, что первые две категории отходов не содержат вторичных загрязняющих веществ. Твердые отходы, образованные при нейтрализации отработанного электролита, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, представляют собой минеральный осадок, содержащий тальк (неорганический компонент пестицидных препаратов) и незначительные количества свинца (в виде $PbSO_4$ и $PbCl_2$) и ртути (в виде $HgSO_4$ и $HgCl_2$). Сульфаты и хлориды данных металлов являются труднорастворимыми соединениями, которые накапливаются в реакционной массе в виде осадка.

Например, при окислении 6 г пестицида гранозан образуется ртути в виде металла (Hg^0) – 0,8458 г, количество твердых отходов составляет 37 г, из них 0,018 г приходится на соли свинца и 0,0002 г, на соли ртути. В табл. 6 представлены данные для расчета показателя степени опасности (K_i) отдельных компонентов отходов.

Таблица 6

Исходные данные для расчета показателя степени опасности отдельных компонентов отходов процесса обезвреживания гранозана

Компонент	X_i	Z_i	$\lg W_i$	W_i	C_i	K_i
$HgSO_4$ и $HgCl_2$ (по ртути)	1,25	1,33	1,00	10,0	0,664	0,07
$PbSO_4$ и $PbCl_2$ (по свинцу)	1,46	1,61	1,52	33,1	51,79	1,56

Расчеты, проведенные по методике МПР России № 511 от 15.06.2001, показали, что значения показателей степени опасности отходов для объектов природной среды не превышают 10, что согласно статье 14 Федерального закона от 24 июня 1998 г. № 89–ФЗ «Об отходах производства и потребления» (Собрание законодательства Российской Федерации, 1998, № 26, ст. 3009), позволяет отнести их к отходам IV класса опасности – малоопасные.

Заключение

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать выводы о том, что метод деструктивного окисления товарных форм пестицидов в среде электрогенерируемого окислителя является эффективным и менее опасным для окружающей среды в сравнении с существующими [6]. К основным преимуществам данного способа можно отнести протекание процесса в мягких условиях, когда конечными продуктами окисления являются малотоксичные органические соединения и ионы металлов, которые полностью восстанавливаются на катоде, при этом обезвреживанию могут быть подвергнуты смеси пестицидов неизвестного состава и различного агрегатного состояния.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Волгина Т.Н., Катюхин В.Е. Применение инверсионной вольтамперометрии для анализа металлосодержащих пестицидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – т.74 – № 10. – С. 13–15.

2. Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Новиков В.Т. Исследование деструкции фенола окислительным способом // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 2. – С. 41–44.

3. Волгина Т.Н., Новиков В.Т. Исследование влияния технологических параметров на процесс жидкофазного окисления СДЯВ // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 3. – С. 329–331.

4. Гончарук В.В., Выкуленко В.Ф. Очистка и переработка отходов: Деструктивное окисление пестицидов в воде и методы его интенсификации // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 4. – С. 31–43.

5. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию.

6. Патент РФ № 99126600/12, 27.10.2001.

References

1. Volgina T.N., Katukhin V.E. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2008, no. 10, pp. 13–15.

2. Volgina T.N., Kukurina O.S., Novikov V.T. Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya, 2005, no. 2, pp. 41–44.

3. Volgina T.N., Novikov V.T. Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya, 2007, no. 3, pp. 329–331.

4. Goncharuk V.V., Vykulenko V.F. Ekotekhnologii i resursuzberezhenie, 1998, no. 4, pp. 31–43.

5. SNIP 2.01.28-85. Poligony po obezvrezhivaniyu I zakhoroneniyu toksichnykh promyshlennykh otkhodov.

6. Patent RF № 99126600/12, 27.10.2001.

Рецензенты:

Мананков А.В., д.г-м.н., профессор кафедры охраны труда и окружающей среды Томской государственной архитектурно-строительной академии, г. Томск;

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.645.4

ИММУННОФЕРМЕНТНЫЙ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СУММАРНОЙ АКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ПРИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ПАТОЛОГИИ

[1]Воронова О.А., [1]Короткова Е.И., [1]Плотников Е.В., [2]Гусакова А.М., [2]Суслова Т.Е., [1]Дорожко Е.В., [1]Петрова Е.В., [1]Кустова А.А.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: eikor@mail.ru;

[2]ФГБУ «НИИ Кардиологии СО РАМН», Томск, e-mail: mag_a@mail.ru

Проведена оптимизация способа пробоподготовки плазмы крови с учетом особенностей вольтамперометрического метода анализа биообъектов. Проведено сравнительное исследование суммарной активности антиоксидантов плазмы крови пациентов с заболеваниями сердечно-сосудистой системы на разных этапах оперативного вмешательства вольтамперометрическим и имунноферментным методами. Показано, что во время операции после пережатия сонной артерии показатель суммарной активности антиоксидантов плазмы крови снижается, а после восстановления кровотока восстанавливается до первоначального состояния. Кроме того, установлена взаимосвязь сравнительных исследований антиоксидантного статуса вольтамперометрическим методом и иммуноферментным методом анализа с использованием тест-системы «OxyStat». Найдены оптимальные параметры пробоподготовки крови методами планирования эксперимента для оценки показателя суммарной активности антиоксидантов методом вольтамперометрии путем выбора оптимальных режимов центрифугирования. Показано, что полученные оптимальные условия эксперимента согласуются с общепринятой методикой приготовления крови для исследований.

Ключевые слова: суммарная активность антиоксидантов, плазма крови, сердечно-сосудистые заболевания, вольтамперометрия, имунноферментный анализ

ENZYME-LINKED IMMUNOSORBENT ASSAY AND VOLTAMMETRIC METHODS FOR TOTAL ANTIOXIDANT ACTIVITY DETERMINATION OF HUMAN PLASMA BLOOD OF CARDIOVASCULAR DISEASE

[1]Voronova O.A., [1]Korotkova E.I., [1]Plotnikov E.V., [2]Gusakova A.M., [2]Suslova T.E., [1]Dorozhko E.V., [1]Petrova E.V., [1]Kustova A.A.

[1]Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: eikor@mail.ru;

[2]Tomsk Research Institute of Cardiology, Tomsk, e-mail: mag_a@mail.ru

Estimate the significance of influencing factors was carried out in order to determine the more effective ranges of preparation of plasma blood samples. Comparative investigation of total antioxidant activity of human plasma blood (patients with cardiovascular disease) was carried out by voltammetric and enzyme-linked immunosorbent methods. It is shown that during operation after the carotid artery indicator total plasma antioxidant activity is reduced, and after restoration of blood flow is restored to the original state. In addition, comparative studies of the interrelation of the antioxidant status of voltammetric method and by ELISA assay using a test system «OxyStat». Optimal parameters of the blood sample preparation methods for the design of experiments for estimating the total antioxidant activity by voltammetry by selecting the optimum conditions centrifugation. We show that the optimum conditions of the experiment are consistent with the common method of preparing blood for research.

Keywords: total antioxidant activity, human plasma blood, cardiovascular disease, voltammetry, enzyme-linked immunosorbent assay

Определение суммарной активности антиоксидантов в крови человека является важной задачей для медико-биологических исследований, поскольку антиоксидантная активность определяет защитную систему организма для борьбы с окислительным стрессом. Органические пероксиды и гидропероксиды являются первыми продуктами реакций, происходящих между клеточными компонентами и активными формами кислорода (АФК) [3].

Участие АФК в сердечно-сосудистой патологии в настоящее время не оставляет сомнений наряду с чрезмерной активации перекисного окисления липидов они вызывают также и окислительную модификацию белков, приводящую к патологическим изменениям их конформации, свойств и функций. К настоящему времени накоплены многочисленные данные, позволяющие рассматривать окислительный стресс в качестве одного из ключевых патогенетических компонентов, инициирующих возникновение и развитие сердечно-сосудистых заболеваний [5, 6]. Поэтому исследование антиоксидантного статуса организма по оценке суммарного количества антиоксидантов в биообъектах, а также разработке способов оценки их активности в различных объектах в норме и при патологических состояниях представляется весьма перспективным направлением как в современной медицинской диагностике, так и для научных разработок.

Кровь является сложной субстанцией для исследований, ее антиоксидантный состав обусловлен, прежде всего, наличием аминокислот, мочевой кислоты, витаминов Е и С, глюкозы, ферментов, гормонов, неорганических солей, а также промежуточных и конечных продуктов метаболизма [2]. Многообразие механизмов антиоксидантного действия каждого компонента привело к разнообразию методов оценки антиоксидантной активности (АОА) сыворотки крови. В большинстве случаев под суммарной АОА понимается некая интегральная составляющая, характеризующая потенциальную возможность антиоксидантного действия всех компонентов сыворотки крови, причем в совокупности их взаимодействия между собой в этой сложной системе, с учетом потенциального синергизма их кооперативного антиоксидантного действия и вклада минорных антиоксидантов [1, 9]. Несмотря на многообразие адекватных систем оценки АОА биологических жидкостей [4, 10], для правильной интерпретации полученных результатов много задач остаются нерешенными. Одним из главных является сопоставление результатов исследований, выполненных разными методами на разных модельных системах.

Цель работы – исследование суммарной антиоксидантной активности антиоксидантов плазмы крови пациентов с заболеваниями сердечно-сосудистой системы двумя независимыми методами (вольтамперометрический и имунноферментный) на разных этапах оперативного вмешательства.

Материал и методы исследования

Пробоподготовка сыворотки крови

В качестве объекта исследования использована плазма крови пациентов, перенесших аорто-коронарное шунтирование в условиях искусственного кровообращения с применением гипоксического прекондиционирования на базе кардиохирургического отделения НИИ кардиологии СО РАМН г. Томска.

Для получения плазмы забор крови проводился натощак из локтевой вены в специальную вакуумную систему «Vacuett®» (с 6% ЭДТА). Плазма крови получалась центрифугированием пробирок с цельной кровью при 2000 об./мин в течение 10 минут при комнатной температуре.

Вольтамперометрический метод

Вольтамперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов плазмы крови заключается в регистрации вольтамперограмм катодного восстановления кислорода без добавления и с последующим добавлением исследуемых образцов (0,1 мл) в раствор фонового электролита в диапазоне потенциалов от 0 до –1,0 В. Модельной реакцией служит процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O_2), идентичный восстановлению кислорода в клетках и тканях организма.

Измерения проводились на автоматизированном вольтамперометрическом анализаторе «ТА-2» (ООО «Томьаналит» г. Томск, Россия) с подключенной к нему электрохимической ячейкой, состоящей из индикаторного стеклоуглеродного электрода, хлорид-серебряных электродов сравнения и вспомогательного электрода. В качестве фонового электролита использовался фосфатный буфер с pH 6,86. Методика измерения суммарной активности антиоксидантов сыворокти крови подробно изложена в [7].

Степень изменения тока ЭВ O_2 является показателем антиоксидантной активности исследуемых веществ. Для оценки суммарной активности антиоксидантов сыворотки крови использовался кинетический критерий, отражающий количество активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантом за минуту времени, K (мкмоль/л мин):

$$K = \frac{C_o}{t}\left(1 - \frac{I}{I_o}\right),$$

где I – ток ЭВ O_2 в присутствии сыворотки крови в фоновом растворе, мкА; I_0 – ток ЭВ O_2 в ее отсутствии (мкА); C_0 – исходная концентрация кислорода в фоновом растворе (мкмоль/л); t – время протекания реакции взаимодействия АО с кислородом и его радикалами, мин.

Иммуноферментный метод

Иммуноферментный метод анализа проведен с использованием полуавтоматического иммуноферментного анализатора с открытой системой (т.е. позволяющего работать с реактивами и наборами различных производителей).

Фотометрические измерения проводились на микропланшетном ридере АИФ–Ц–01С (Россия). АИФ-Ц-01С используется для анализа оптической плотности жидких биологических проб в планшетах для иммуноферментного анализа с последующей обработкой результатов встроенной микро-ЭВМ, для применения в КДЛ-лабораториях, лечебно-профилактических и научно-исследовательских учреждениях санитарно-эпидемиологического профиля. Содержание общих биопероксидов определяли в плазме крови с помощью тест-системы «OxyStat»). Принимая во внимание прямую зависимость между циркулирующими биологическими пероксидами и присутствием свободных радикалов, можно сказать, что результаты, полученные с использованием набора «OxyStat», позволяют оценить окислительный статус в биологических образцах.

Концентрация пероксидов в предложенном методе определяется с использованием реакции циркулирующих биологических пероксидов с пероксидазой, а затем с ферментным субстратом. Интенсивность развивающейся окраски при взаимодействии с пероксидазой (1 определение) и после добавления стоп–раствора (2 определение) измеряли фотометрически с помощью микропланшетного ридера при длине волны 450 нм. Калибратор используется для расчета концентрации циркулирующих биологических пероксидов в образце (калибровка по одной точке). Разница между значениями, полученными при 1-м и при 2-м измерениях, пропорциональна концентрации перекиси в образцах.

Расчет концентрации биопероксидов в плазме крови образцов проводился согласно следующей формуле:

$$C_{\text{ОБРАЗЦА}}\left[\text{мкмоль/л}\right] = \frac{\Delta\text{ОП}_{\text{ОБРАЗЦА}} \times C_{\text{СТАНДАРТА}}\left[\text{мкмоль/л}\right]}{\Delta\text{ОП}_{\text{СТАНДАРТА}}},$$

где ΔОП – разница оптических плотностей исследуемых образцов и стандарта, полученных при 1-м и при 2-м измерениях.

Результаты исследование и их обсуждение

Определение оптимальных условий пробоподготовки крови человека для оценки суммарной активности антиоксидантов в ней

Известно, что при изменении скорости и времени центрифугирования меняется состав сыворотки крови. При уменьшении скорости и времени центрифугирования раствор становился неоднородным, что может оказывать влияние на воспроизводимость результатов. При увеличении скорости и времени центрифугирования крови можно потерять ценные компоненты антиоксидантной природы, оказывающие влияние на общий антиоксидантный статус организма. Поэтому первоначально использовали методы планирования эксперимента для оптимизации этапов пробоподготовки сыворотки крови человека путем выбора режимов центрифугирования.

Для получения математической модели процесса ЭВ O_2 в присутствии крови, оценки ее адекватности и оценки значимости коэффициентов полученного уравнения регрессии использовался полный факторный эксперимент [8]. Варьируемыми факторами служили скорость ($X1$) и время ($X2$) центрифугирования крови. В качестве функции отклика использовали показатель суммарной активности антиоксидантов сыворотки крови.

В результате работы получена математическая модель, адекватно описывающая процесс. Таким образом, уравнение математической модели выглядит следующим образом:

$$Y = 0{,}300 + 0{,}086\ X1 + 0{,}139\ X2.$$

Расчеты показали, что оба фактора положительно влияют на функцию отклика, наибольшее влияние оказывает время центрифугирования сыворотки крови.

Для нахождения точки оптимума реализован метод крутого восхождения и получена двухфакторная поверхность отклика (рис. 1).

На основании полученных результатов получена поверхность отклика в виде гиперболоида в форме седла и определены оптимальные условия пробоподготовки для определения суммарной активности антиоксидантов в крови: ω = 2000 об./мин, t = 10 мин. Полученные оптимальные условия эксперимента согласуются с общепринятой методикой приготовления крови для исследований.

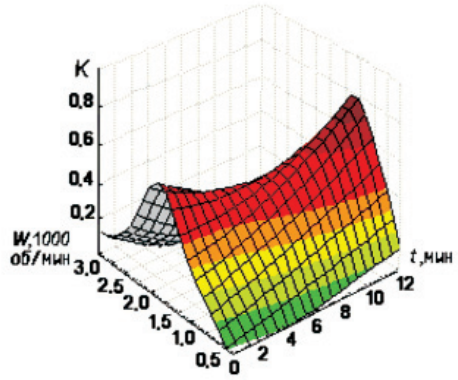


Рис. 1. Поверхность отклика суммарной активности антиоксидантов крови человека в зависимости от условий центрифугирования (время, мин и скорость вращения, об./мин)

Сравнительные исследования вольтамперометрическим и имунноферментным методами

Сравнительное исследование антиоксидантного статуса включало определение коэффициента суммарной активности антиоксидантов крови и показателя общей концентрации циркулирующих пероксидов на 4 этапах: до начала оперативного вмешательства, после снятия зажима с аорты, через 6 часов после искусственного кровообращения и через сутки после операции. В таблице представлены результаты количественной оценки суммарной антиоксидантной активности плазмы крови, измеренной двумя независимыми методами на разных этапах оперативного вмешательства (выборка из 15 человек).

Согласно полученным результатам, прослеживается зависимость между значениями суммарной активности антиоксидантов и показателя общей концентрации циркулирующих пероксидов по периоду забора крови. Для большинства пациентов до оперативного вмешательства наблюдается некий средний уровень суммарной активности антиоксидантов плазмы крови, который во время операции уменьшается.

Низкий уровень у пациентов во время операции после пережатия сонной артерии, по-видимому, объясняется депрессивным состоянием организма и связан с уменьшением образования кислородных радикалов во время процедуры гипоксического прекондиционирования.

После восстановления кровотока почти у всех пациентов значения суммарной активности антиоксидантов плазмы крови и показателя общей концентрации циркулирующих пероксидов восстанавливаются до первоначального состояния, что соответствует восстановлению (возвращению) парциального давления кислорода к норме.

Значения показателя суммарной активности антиоксидантов плазмы крови, измеренные двумя различными методами на разных этапах оперативного вмешательства

Шифр пациента	Код образца	ВА метод К, мкмоль/л·мин	ИФА OxyStat, мкмоль/л
1	A	0,78 ± 0,03	609,7
	B1	0,13 ± 0,06	134,7
	B2	0,17 ± 0,02	176,0
	C	0,53 ± 0,02	497,7
2	A	0,12 ± 0,06	390,7
	B1	0,038 ± 0,004	5,1
	B2	0,042 ± 0,005	84,2
	C	0,31 ± 0,04	480,8
3	A	0,076 ± 0,002	464,0
	B1	0,015 ± 0,005	0,8
	B2	0,045 ± 0,007	118,7
	C	0,082 ± 0,003	518,7
4	A	0,16 ± 0,03	407,6
	B1	0,041 ± 0,005	14,3
	B2	0,083 ± 0,007	215,6
	C	0,23 ± 0,03	454,7
5	A	0,21 ± 0,06	502,7
	B1	0,063 ± 0,004	29,5
	B2	0,11 ± 0,02	503,6
	C	0,25 ± 0,07	557,5

Примечание: A – до начала оперативного вмешательства; B1 – после снятия зажима с аорты; B2 – через 6 часов после искусственного кровообращения; C – через сутки после операции.

Кроме того, наблюдается корреляция между значениями кинетического критерия, полученного с помощью вольтамперометрического метода, и значениями концентраций биопероксидов в плазме крови, полученными с помощью тест-системы «OxyStat»и (рис. 2).

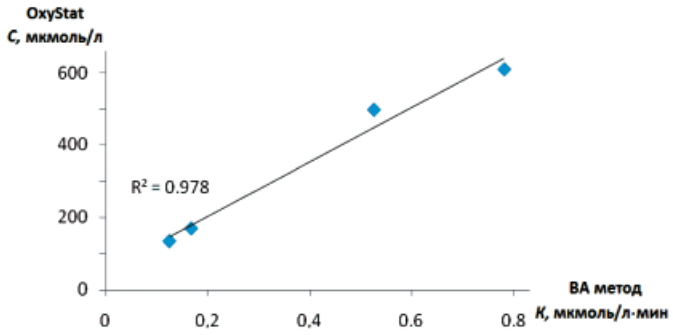


Рис. 2. Зависимость кинетического критерия К и показателя тест-системы OxyStat на примере пациента № 1

Таким образом, в работе с помощью метода катодной вольтамперометрии исследована суммарная активность антиоксидантов крови пациентов с заболеваниями сердечно-сосудистой системы на разных этапах оперативного вмешательства. Проведено сравнение двух независимых методов (иммуноферментного и вольтамперометрического). Прослеживается зависимость между значениями суммарной активности антиоксидантов плазмы крови по периоду забора крови. Показано, что во время операции показатель суммарной активности антиоксидантов крови снижается, а после восстановления кровотока восстанавливается до первоначального состояния

Кроме того, наблюдается взимосвязь между результатами сравнительных исследований антиоксидантного статуса вольтамперометрическим методом и иммуноферментным методом анализа с использованием тест-системы «OxyStat».

Выводы

В работе найдены оптимальные параметры пробоподготовки крови методами планирования эксперимента для оценки показателя суммарной активности антиоксидантов методом вольтамперометрии путем выбора оптимальных режимов центрифугирования. Показано, что полученные оптимальные условия эксперимента согласуются с общепринятой методикой приготовления крови для исследований.

Проведены сравнительные исследования определения суммарной активности антиоксидантов в плазме крови пациентов с заболеваниями сердечно-сосудистой системы на разных этапах оперативного вмешательства. Показано, что во время операции после пережатия сонной артерии показатель суммарной активности антиоксидантов плазмы крови снижается, а после восстановления кровотока восстанавливается до первоначального состояния. Кроме того, установлена взаимосвязь сравнительных исследований антиоксидантного статуса вольтамперометрическим методом и иммуноферментным методом анализа с использованием тест-системы «OxyStat».

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.11.1369).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Белякова Н.А., Семесько С.Г. Антиоксидантная активность биологических жидкостей человека. Методология и клиническое значение // Эфферентная терапия. – 2005. – Т. 11, № 1. – С. 5–23.

2. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. – М.: Медицина, 1982. – 750 с.

3. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. – М.: Наука, 1972. – 252 с.

4. Громовая В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., Луйк А.И. // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 3. – С. 510–513.

5. Меньщикова Е.Б., Зенков Е.К., Сафина А.Ф. Механизмы развития окислительного стресса при ишемическом и реперфузионном повреждении миокарда // Успехи совр. биол. – 1997. – Т. 117, № 3 – С. 362–373.

6. Панасенко О.М., Сергиенко В.И. Свободнорадикальная модификация липопротеинов крови и атеросклероз // Биол. мембраны. – 1993. – Т. 10, № 4. – С. 341–382.

7. Плотников Е.В., Короткова Е.И., Дорожко Е.В., Букель М.В., Линерт В. // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 14–17.

8. Фиалко М.Б., Кумок В.Н. Лекции по планированию эксперимента. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1977. – 131 с.

9. Young I.S. Measurement of total antioxidant capacity // J. Clin. Pathol. – 2001. – Vol. 54. – № 5. – P. 339.

10. Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C., Pogorel'tzev V.I. Electrochemical determination of the total antioxidant capacity of human plasma // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2005. – Vol. 381, № 8. – P. 1546–1551.

References

1. Belyakov N.A., Semesko S.G. Efferentnaya Therapiya, 2005, Vol. 11, no. 1, pp. 5–23.

2. Berezov T.T., Korovkin, B.F. Biologicheskaya khimiya (Biological Chemistry), Moscow: Medicine, 1990.

3. Vladimirov E.A., Archakov, A.I. Perekisnoe okislenie lipidov v biologicheskih membranah (Peroxide Oxidation of Lipids in Biological Membranes), Moscow: Nauka, 1972.

4. Gromovaya V.F., Shapoval G.S., Mironyuk I.E., Luik A.I. Zhurnal obschey khimii, 1997, Vol. 67, no. 3, pp. 510–513.

5. Menshchicova E.B., Zenkov N.K., Safina A.F. Uspekhi Sovremennoi Biologii, 1997, Vol. 117, no. 3, pp. 362–373.

6. Panasenko O.M., Sergienko V.I. Biologicheskie membrany, 1993, Vol. 10, no. 4, p. 341–382.

7. Plotnikov E.V., Korotkova E.I., Dorozhko E.V., Bukel M.V., Linert V. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2009, Vol. 75, no. 12, p. 14–17.

8. Fialko M.B., Kumok V.N. Lektsii po planirovaniyu eksperimenta (Lectures on experimental design methods)

9. Young I.S. Measurement of total antioxidant capacity // J. Clin. Pathol. 2001, Vol. 54. no. 5. pp. 339.

10. Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C., Pogorel'tzev V.I. Electrochemical determination of the total antioxidant capacity of human plasma // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2005. Vol. 381, no. 8. pp. 1546–1551.

Рецензенты:

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Колпакова Н.А., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.544.33

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФИЛЛОХИНОНА НА ДИПРОПИЛДИТИОКАРБАМАТЕ МЕДИ

[1]Гавриленко М.А., [2]Слижов Ю.Г., [1]Бурметьева М.С., [1]Билялов А.А., [1]Гавриленко Н.А.

[1]ГОУ ВПО НИ «Томский политехнический университет», Томск, e-mail: dce@mail.ru;

[2]ГОУ ВПО НИ «Томский государственный университет», Томск

В статье исследована избирательная сорбция витамина К в присутствии других кислородсодержащих соединений на поверхностном слое диалкилдитиокарбаматных комплексах металлов с последующим газохроматографическим определением. Показана возможность сорбционного концентрирования филлохинона на слое дипропилдитиокарбамата меди нанесенном на полимерный сорбент полисорб-2. Комплекс меди с этиловым фрагментом менее эффективно сорбирует кислородсодержащие вещества, что можно объяснить его частичной растворимостью. Предложенный метод включает предварительную экстракцию горячей водой, затем базовую экстракцию смесью изопропанола с гексаном в соотношении 2:1. Исследованы зависимости полноты экстракции витамина различными растворителями и их смесями, а также степень разрушения филлохинона под действием УФ-излучения. Предложена методика газохроматографического определения в настоях листьев зеленого чая с предварительным сорбционным концентрированием. Предел обнаружения методики составляет 5 мг/л при использовании дипропилдитиокарбамата меди в концентрационном устройстве.

Ключевые слова: филлохинон, комплекс меди, диалкилдитиокарбамат, хроматография

CONCENTRATION OF PHYLLOQUINONE BY COPPER DIPROPYLDITHIOCARBAMATE

[1]Gavrilenko M.A., [2]Slizhov Y.G., [1]Burmetieva M.S., [1]Bilyalov A.A., [1]Gavrilenko N.A.

[1]Tomsk Polytechnic university, Tomsk, e-mail: dce@mail.ru;

[2]Tomsk state university, Tomsk

Selective sorption of vitamin K in the presence of other oxygen containing substances on the surface layer of the dialkyldithiocarbamate metal complexes followed by gas chromatographic determination was investigated in the article. Sorption concentration of phylloquinone is carried out on a layer of copper dipropyldithiocarbamate bonded to surface of polymeric sorbent Polysorb-2. Copper complex with ethyl fragment less efficiently absorbs oxygen containing substances that can be deal with its partial destruction. Dependences of extraction of vitamin are studied by various solvents and their mixes, also destruction of phylloquinone is defined under the influence of UF-radiation. The proposed method comprises pre-extraction with hot water then base extraction with isopropanol and hexane in a ratio of 2:1. The technique of gas chromatographic determination is carried out from extracts of leaves of green tea with preliminary treatment. The limit of detection techniques is 5 mg/L using copper dipropylditiocarbamate into the concentrator.

Keywords: phylloquinone, copper complex, dialkyldithiocarbamate, chromatography

Наиболее используемыми для группового концентрирования органических веществ из растворов являются полимеры, а также модифицированные и немодифицированные кремнеземы [1, 8, 9]. Проще и дешевле использовать для этой цели полимерные сорбенты, однако их недостатком является склонность к неизбирательной сорбции максимального количества компонентов раствора. Повышение селективности связано с приданием гидрофобности поверхностному слою и модифицированием комплексами металлов, как это было показано ранее для силикагелей [4, 7].

Витамин К1 (филлохинон) наиболее распространен в природных растительных экстрактах, в том числе получаемых из чайных листьев. Его определение является непростой аналитической задачей вследствие значительного количества мешающих веществ. Предварительное концентрирование проводят обычно на полидиметилсилоксане [2] и других неполярных полимерах, способных к неизбирательной сорбции на своей поверхности большинства полярных соединений [7, 9].

Целью настоящей работы является исследование избирательной сорбции филлохинона в присутствии других кислородсодержащих соединений на поверхностном слое дипропилдитиокарбамата меди $Cu(dpdtc)_2$ с последующим газохроматографическим определением.

Экспериментальная часть

Хроматографическое исследование проведено на газовом хроматографе «Agilent Technologies – 6890 N» с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парофазного ввода пробы. Использована капиллярная колонка FFAP (Angilent) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,3 мкм. Температура колонки на начальном этапе 40 °С, затем нагрев в течение 5 мин со скоростью 4 °С/мин до 175 °С, выдержка при 200 °С в течение 5 мин. Скорость прохождения газа через колонку 4 мл/мин.

Патрон-концентратор представляет собой стальную трубку, содержащую 0,1–1,0 г сорбен-

та полисорб-2 с адсорбционным слоем хелатного комплекса. Приготовление сорбента включало нанесение комплекса на поверхность путем испарения раствора хлороформа, содержащего 5 мас. % комплекса металла по отношению к массе носителя. Затем сорбент высушивали при пониженном давлении 650–700 мм рт. ст и комнатной температуре.

Таблица 1

Характеристика поверхности сорбентов на основе полисорба-2, модифицированных хелатами металлов

Характеристика	Cu-*diethyl-DTC*	Cu-*dipropyl-DTC*	Cu-*dibutyl-DTC*
$S_{уд}$, м^2/г	71,6 ± 0,8	74,2 ± 0,7	76,2 ± 0,8
Средний объем пор, см^3/г	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Средний диаметр пор, нм	16 ± 2	9 ± 1	11 ± 2

Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор водный или водно-этанольный раствор модельной смеси альдегидов, кетонов и сложных эфиров с концентрациями 10–50 мг/л со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls-2 (США). После концентрирования осуществляли обратную продувку концентратора гелием в течение 5 мин для удаления избытка воды и этанола. Обработанный таким образом концентратор помещали в 10 мл виал с герметично закрытый пробкой и проводили термодесорбцию из парофазной приставки в сорбционную петлю-ловушку при 180 °С в течении 20 мин, затем в газовую линию хроматографа.

В отсутствие концентрирования аликвоту объемом 5 мл помещали в герметично закрытый виал объемом 10 мл. В парофазной приставке виал термостатировали при 90 °С в течение 12 мин, что обеспечивает полный перевод жидкости в паровую фазу и, таким образом, соответствие компонентного состава раствора и анализируемой паровой пробы.

Для предварительной экстракции к 20 г листьев зеленого чая добавляли 150 мл органического растворителя или их смесь и 50 мл бидистиллированной воды, затем перемешивали в ультразвуковой ванне 30 минут. Ультрафиолетовое облучение образцов чайных листьев проводили лампой Vilber Lourmat VL-6.M мощностью 6 Вт с длиной волны 312 нм в течение 1–8 часов и термостатировании при 40 °С в течение 3–12 ч.

Количественный анализ проводили методом внутреннего стандарта по фторэтанолу, качественный анализ по временам удерживания библиотеки Angilent для колонки Angilent-FFAP.

Абсолютную погрешность определения массовой доли кислородсодержащих компонентов в смеси определяли по формуле

$$X_{M_i} = \frac{X_i \cdot \rho_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^{n} (X_i \cdot \rho_i)},$$

которую рассчитывали последовательно [6]. Сначала вычисляли абсолютную погрешность U_1 по формуле:

$$\Delta U_{1_i} = X_i \cdot \rho_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta X_i}{X_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho_i}{\rho_i}\right)^2},$$

где ΔX_i – абсолютная погрешность определения объемной доли каждого компонента; $\Delta\rho_i$ – абсолютная погрешность определения плотности каждого компонента.

Затем рассчитывали абсолютную погрешность суммы произведений U_1, по формуле:

$$\Delta U_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\Delta U_{1_i})^2}.$$

Окончательную абсолютную погрешность определения кислородсодержащих компонентов в смеси рассчитываем по формуле:

$$\Delta X_{M_i} = X_{M_i} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta X_i}{X_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho_i}{\rho_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U_2}{\sum_{i=1}^{n} (X_i \cdot \rho_i)}\right)^2}.$$

Результаты исследований и их обсуждение

Для твердофазной экстракции филлохинона апробирована серия диалкилдитиокарбаматных комплексов меди, поскольку ранее была показана возможность сорбции веществ с фрагментами хинона на комплексах металлов подобного строения [5]. В качестве тестового вещества использован раствор 1,4-нафтохинона в этаноле. Из серии исследованных сорбентов с различной длиной углеводородной цепи в составе диалкилдитиокарбаматного комплекса меди наибольшей селективностью сорбции филлохинона обладает дипропилдитиокарбамат. Сравнение проводили с универсальным полимерным сорбентом тенакс, который часто используют для подобной пробоподготовки [9]. Раствор смеси кислородсодержащих веществ с различными концентрациями использовали в качестве модельного для сравнения эффективности сорбционного концентрирования (табл. 2).

Видно, что хелатсодержащие сорбенты позволяют сорбировать многие кислородсодержащие вещества из индивидуальных растворов более эффективно, чем тенакс, вероятно, вследствие специфичных межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов и акцепторными ионами металла в хелатах.

Таблица 2

Газохроматографическое определение кислородсодержащих органических веществ после концентрирования динамическим способом из 50 мл модельного 0,1 % раствора этанола индивидуальных веществ и нафтохинона из полной смеси перечисленных веществ

Вещество	Введено, мг	Найдено, мг			
		Tenax GC	CuDPDTC	CuDBDTC	CuDEDTC
Ацетальдегид	0,16	0,12 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,13 ± 0,06	0,11 ± 0,05
Метилацетат	0,48	0,50 ± 0,05	0,47 ± 0,04	0,44 ± 0,06	0,42 ± 0,06
Этилацетат	0,48	0,49 ± 0,05	0,44 ± 0,05	0,44 ± 0,07	0,45 ± 0,05
Пропилацетат	0,48	0,48 ± 0,07	0,50 ± 0,05	0,45 ± 0,07	0,40 ± 0,06
Этилизовалериат	0,48	0,44 ± 0,07	0,52 ± 0,06	0,42 ± 0,07	0,40 ± 0,06
Изоамилацетат	0,48	0,44 ± 0,07	0,47 ± 0,07	0,42 ± 0,08	0,40 ± 0,05
Этаналь	0,16	0,11 ± 0,05	0,17 ± 0,05	0,14 ± 0,05	0,12 ± 0,07
Пропаналь	0,16	0,12 ± 0,05	0,17 ± 0,04	0,18 ± 0,05	0,12 ± 0,08
Бензальдегид	0,16	0,16 ± 0,06	0,15 ± 0,04	0,13 ± 0,05	0,11 ± 0,08
Пропанон-2	0,64	0,60 ± 0,05	0,65 ± 0,05	0,65 ± 0,05	0,60 ± 0,06
Бутанон-2	0,64	0,65 ± 0,06	0,65 ± 0,05	0,66 ± 0,06	0,59 ± 0,08
1,4-нафтохинон	1,02	0,87 ± 0,17	0,99 ± 0,08	0,85 ± 0,14	0,52 ± 0,22

Комплекс меди с этиловым фрагментом менее эффективно сорбирует кислородсодержащие вещества, что можно объяснить частичной растворимостью указанного комплекса в этиловом спирте. При элюировании смеси через такой сорбент последний разрушается, и чем длительнее этот процесс, тем менее воспроизводим результат анализа.

При концентрировании из групповой смеси распределение сорбированных веществ для тенакса меняется в сторону преобладания небольших молекул вне зависимости от их нуклеофильности, что соответствует однородной поверхности полимера. Для диалкилкарбаматных комплексов меди наблюдается четко выраженное стремление к сорбции нуклеофильных веществ, причем модельному 1,1-нафтохинону соответствует комплекс меди с пропильным фрагментом. Вероятно, это обусловлено полученной геометрией поверхностного ансамбля меди. Общей закономерностью является факт, что вещества, обладающие склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию, к которым относятся большинство кислородсодержащих соединений, более прочно удерживаются на хелатных комплексах вследствие образования ассоциата с электронодефицитной частью комплекса металла.

В литературе предложен ряд методик жидкостной экстракции филлохинона с помощью изопропанола, этанола, гексана и некоторых других распространенных органических растворителей [10, 11], однако отмечена проблема большого количества экстрагируемых веществ, в число которых входят гликозилированные и этерифицированные стероиды, терпеноиды, хиноны и убихиноны. Поскольку в качестве растворителей для предварительного извлечения органических веществ нами использованы гексан, пропанол-2, бутанол, диэтиловый эфир, вода и их смеси, методика была дополнена стадией предварительной экстракции горячей водой. Образец чая неоднократно экстрагировали горячей дистиллированной водой до отсутствия окраски. После этого листья высушивали и проводили экстракцию различными растворителями (табл. 3).

Таблица 3

Извлечение филлохинона различными растворителями и их смесями 1:1 (%), S_r = 0,01–0,04

Растворитель	Этанол	Пропанол-1	Пропанол-2	Бутанол-1	Гексан
Этанол	14,3	14,5	52,9	14,2	66,3
Пропанол-1	14,5	14,0	57,8	14,7	71,4
Пропанол-2	52,9	57,8	61,2	68,7	95,2
Бутанол-1	14,2	14,7	68,7	16,6	86,5
Гексан	66,3	71,4	95,2	86,5	88,1

Филлохинон растворим в алифатических спиртах линейного строения, однако наилучший результат получен при экстракции смесями спиртов с гексаном. Дальнейшая оптимизация экстракции позволила выбрать в качестве экстрагента

смесь пропанола-2 с гексаном в соотношении 2:1.

Указанными растворителями обрабатывали образцы чая по методике, описанной в экспериментальной части. Общую массу экстрактивных веществ определяли взвешиванием сухого остатка после высушивания в роторном испарителе при пониженном давлении (табл. 4). Предложенная методика газохроматографического определения филлохинона с последовательными жидкостной и твердофазной экстракцией апробирована на примере анализа товарных сортов зеленого чая (табл. 5). Достоверность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» с 1,4-нафтохиноном в качестве эталона.

Таблица 4

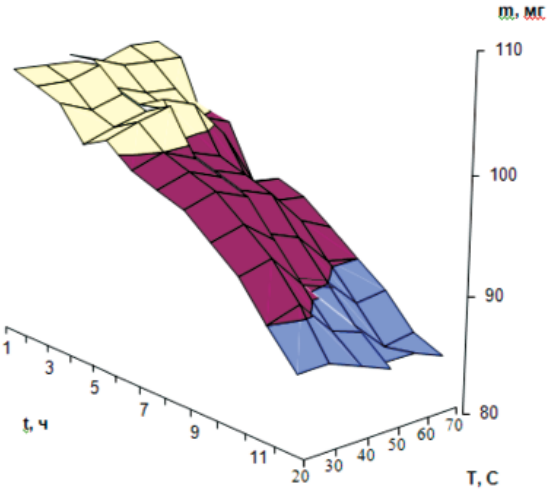
Содержание филлохинона в сухом экстракте зеленого чая

Наименование	Масса сухого остатка, г	Масса филлохинона, мг
Чай «Кертис»	0,61 ± 0,02	5,6 ± 0,1
Чай «Ява Премиум»	0,58 ± 0,03	5,1 ± 0,1
Чай «Ява Медиум»	0,40 ± 0,02	7,9 ± 0,1
Чай «Ахмад»	0,64 ± 0,02	5,9 ± 0,1
Чай «Сенча»	0,35 ± 0,01	1,1 ± 0,1

Таблица 5

Определение филлохинона в чаях методом «введено-найдено»

Чай	Введено, мг	Найдено, мг	S_r
«Кертис»	0	6,0 ± 0,1	0,10
	15	20,0 ± 0,1	
	30	36,0 ± 0,1	
«Ява Премиум»	0	5,0 ± 0,1	0,11
	15	20,0 ± 0,1	
	30	36,0 ± 0,1	
«Ява Медиум»	0	7,0 ± 0,1	0,13
	15	24,0 ± 0,1	
	30	38,0 ± 0,1	
«Ахмад»	0	6,0 ± 0,1	0,17
	15	22,0 ± 0,1	
	30	35,0 ± 0,1	
«Сенча»	0	1,0 ± 0,1	0,11
	15	16,0 ± 0,1	
	30	31,0 ± 0,1	



Влияние температуры и УФ-облучения на количество витамина К в модельном растворе

Повышенная температура до 80°С не влияет на содержание филлохинона в чайных листьях, а УФ-облучение снижает его концентрацию (рисунок).

Установлено, что существенное влияние оказывает снижение pH путем добавления соляной кислоты. При повышении концентрации водородных ионов до pH = 3 витамин К практически полностью можно перевести в недиссоциированное состояние. При повышении концентрации водородных ионов увеличивается число молекул недиссоциированного филлохинона, следовательно, возрастает степень экстракции органическими растворителями.

Список литературы

1. Бетхер В.Н., Кабина Е.А, Георгиади-Авдиенко К.А. Парофазная экстракция органических веществ из водных сред // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 4. – С. 342–349.

2. Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферола на поверхностном слое ацетилацетоната меди // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 589–591.

3. Гавриленко М.А. Разделение кислородсодержащих соединений на слоях диметилглиоксиматов металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – № 2. – С. 259–263.

4. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязнения биосред и пищевых продуктов: практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 294 с.

5. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // Журнал координационной химии. – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783–800.

6. Eurachem/citac Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement // Editors S.L.R. Ellison (LGC, UK), M. Rosslein (EMPA, Switzerland), A. Williams (UK). 2011. – 120 p.

7. Majchrzak D., Elmadfa I. Phylloquinone (vitamin K1) content of commercially-available baby food products // Food Chemistry. – 2001. – Vol. 74. – P. 275–280.

8. Ostermeyer, U., Schmidt, T. Determination of vitamin K in the edible part of fish by high-performance liquid chromatography // European Food Research and Technology. –2001. – Vol. 212. – P. 518–528.

9. Pawliszyn J. Theory of solid phase microextraction. New York: Wiley-VCH. 1997. pp. 43–96

10. Reto M., Figueira M.E., Filipe H.M., Almeida C.M. Analysis of vitamin K in green tea leafs and infusions by SPME–GC-FID // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 100. – P. 405–411.

11. Seifert, R. M. Analysis of vitamin K1 in some green leafy vegetables by gas chromatography // J. Agricultural and Food Chemistry. – 1979. – Vol. 27. – P. 1301–1304.

References

1. Bether V.N., Kabina E.A, Georgiadi-Avdienko K.A. Zhurnal analiticheskoj himii. 2007. T. 62. no. 4. pp. 342–349.

2. Gavrilenko M.A. Zhurnal analiticheskoj himii. 2009. T. 64. no. 6. pp. 589–591.

3. Gavrilenko M.A. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2007. T. 7. no. 2. pp. 259–263.

4. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Analiz zagrjaznenija biosred i pishhevyh produktov: prakticheskoe rukovodstvo. M.: BINOM. Laboratorija znanij, 2007. 294 p.

5. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Zhurnal koordinacionnoj himii. 2002. T. 28. no. 10. pp. 783–800.

6. Eurachem/citac Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement // Editors S.L.R. Ellison (LGC, UK), M. Rosslein (EMPA, Switzerland), A. Williams (UK). 2011. 120 p.

7. Majchrzak D., Elmadfa I. Phylloquinone (vitamin K1) content of commercially-available baby food products // Food Chemistry, 2001. Vol. 74. pp. 275–280.

8. Ostermeyer U., Schmidt T. Determination of vitamin K in the edible part of fish by high-performance liquid chromatography. // European Food Research and Technology, 2001. Vol. 212. pp. 518–528.

9. Pawliszyn J. Theory of solid phase microextraction. New York: Wiley-VCH. 1997. pp. 43–96

10. Reto M., Figueira M.E., Filipe H.M., Almeida C.M. Analysis of vitamin K in green tea leafs and infusions by SPME–GC-FID // Food Chemistry. 2007. Vol. 100. pp. 405–411.

11. Seifert R.M. Analysis of vitamin K1 in some green leafy vegetables by gas chromatography // J. Agricultural and Food Chemistry, 1979. Vol. 27. pp. 1301–1304.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 54-126, 54-32

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКТИДА

[1]Глотова В.Н., [1]Новиков В.Т., [1]Яркова А.В., [1]Иженбина Т.Н., [2]Гордеева О.С.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: glotovavn@sibmail.com;

[2]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск

Исследован процесс концентрирования водных растворов молочной кислоты на ротационном вакуумном испарителе. Идентифицирована часть примесей в растворах молочной кислоты (МК) некоторых производителей методом ВЭЖХ. Определено, что наличие примесей в растворах МК может приводить к увеличению смолообразования и снижению выхода лактида. Замечено, что в разных партиях МК содержание примесей может меняться. Также была исследована отогнанная в процессе концентрирования МК (СКИМК) вода при термической и вакуумной перегонке на определение общего содержания кислот методом прямого и обратного титрования. Изучено поведение примесных карбоновых кислот при концентрировании растворов молочной кислоты в процессе отгонки воды. Установлено, что при этом в кубе остаются дикарбоновые кислоты, а в дистиллят переходят монокарбоновые кислоты. Это обусловлено тем, что некоторые кислоты образуют азеотропы с водой и перегоняются при простой и вакуумной перегонке.

Ключевые слова: молочная кислота, примеси, концентрирование, лактид, биоразлагаемый полимер

CONCENTRATION PROCESS OF LACTIC ACID SOLUTION FOR LACTIDE OBTAINING

[1]Glotova V.N., [1]Novikov V.T., [1]Yarkova A.V., [1]Izhenbina T.N., [2]Gordeeva O.S.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: glotovavn@sibmail.com;

[2]National Research Tomsk State University, Tomsk

The process of concentrating the lactic acid aqueous solution in a rotary vacuum evaporator was investigated. Some impurities were identified in lactic acid solution (LA) from different producers by the high effective liquid chromatography method. It was determined that these impurities often leads to increase of gumming when obtaining lactide and, respectively, to decrease of a product yield. It was noticed that in different parties of LA the content of impurities was also changing. Distillated by thermal and vacuum concentration water was also investigated to determine the total acid content by direct and reverse titration. The action of carboxylic acids impurities upon lactic acid solution concentration in water stripping process were investigated. It was found out that there are dicarboxylic acids in the boiler while monocarboxylic acids transferred in the distillate. It is due to that some acids form azeotropes with water and are overtaken at simple and vacuum distillation.

Keywords: lactic acid, impurities, concentration, lactide, biodegradable polymer

В последнее время биоразлагаемые полимеры находятся в центре внимания, поскольку имеют широкий спектр применения в медицине: рассасывающиеся (абсорбируемые) шовные материалы, эндопротезы в хирургии; в травматологии и ортопедии – различные шурупы, стержни и шины; в черепно-лицевой хирургии – реконструкция костей лица и черепа; в фармакологии как основа для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов [2-5, 13].

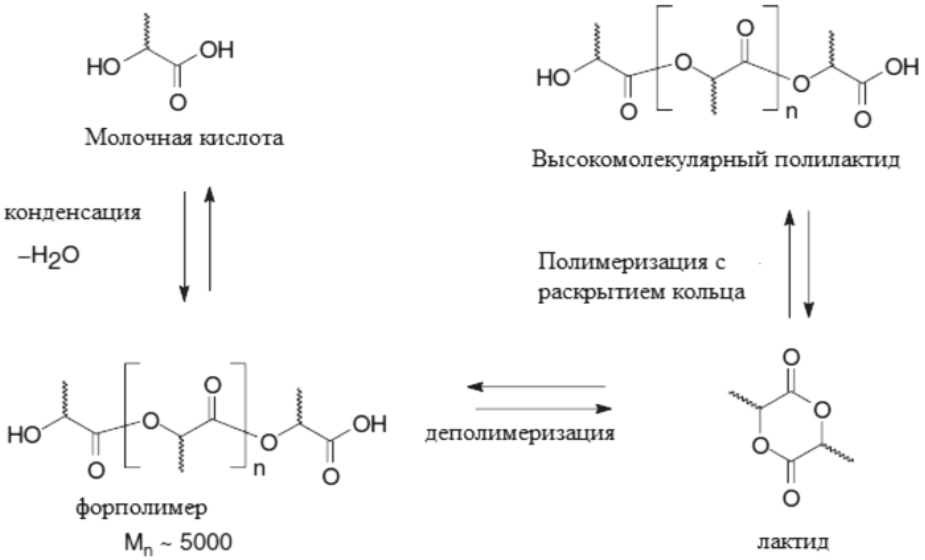
Кроме того, биоразлагаемые полимеры активно используют для изготовления экологической упаковки и контейнеров для пищевых продуктов, мешков для отходов и компостирования [1,8], которые под воздействием природных факторов разлагаются до CO_2, воды и гумуса на полигонах твердых бытовых отходов.

Наиболее крупнотоннажным полимером этого типа является полилактид и его сополимеры [8].

Существует несколько способов получения полилактида: поликонденсация молочной кислоты; азеотропная перегонка воды; ферментация сырья с получением биополимера в присутствии микроорганизмов и через получение циклического эфира МК с последующей каталитическим раскрытием цикла с образованием высокомолекулярного полимера. Последний способ также позволяет получать сополимеры МК с заданными свойствами для изготовления медицинский изделий.

В промышленности для производства полилактида обычно используют комбинацию поликонденсации молочной кислоты и полимеризации полученного лактида.

Прямой поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется вода – побочный продукт, отвести который из вязкой реакционной среды сложно, вследствие чего растущая полимерная цепь разрушается. Далее получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют долактида. Очищенный лактид затем уже полимеризуют при высокой температуре в присутствии катализатора, получая высокомолекулярный полилактид.



Для реакции олигомеризации молочной кислоты и получения лактида в качестве катализаторов используют металлы (олово, цинк), оксиды цинка и сурьмы, соли металлов и многие другие соединения [6, 7, 11, 14].

Основной способ получения молочной кислоты в России – ферментативное брожение главным образом глюкозы, а также сусла зерна или картофеля [7]. Из-за высокой гигроскопичности молочной кислоты в практике обычно используют ее концентрированные водные растворы – сиропообразные бесцветные (или слегка желтоватые) жидкости без мути и осадка, без запаха или обладающие слабым, характерным для молочной кислоты запахом и кислым вкусом. В РФ молочную кислоту выпускают в виде 47,5…95 % водного раствора [10]. В качестве примесей она может содержать органические и неорганические вещества. Наличие этих примесей часто приводит к увеличению смолообразования при получении олигомера и, соответственно, к снижению выхода лактида. В этом случае важной является проблема концентрирования и очистки растворов молочной кислоты.

Материалы и методы исследования

В работе использовали молочную кислоту 80 %-й концентрации производства СКИМК (L-D-изомеры) и PURAC (L-изомеры). Концентрирование водных растворов молочной кислоты осуществляли на ротационном вакуумном испарителе Heidolph. Исходный раствор загружается в круглодонную колбу испарителя, где при вращении ротора он распределяется в виде пленки на внутренней поверхности колбы. За счет образования большой поверхности происходит интенсивное испарение воды с поверхности пленки. Для определения и идентификации примесей использовали метод ВЭЖХ (прибор Agilent 1200). Чистоту лактида контролировали по температуре плавления на приборе MeltingPoint M 560.

Результаты исследований и их обсуждение

Чистота исходной МК зачастую определяет выход лактида. Наличие примесей в МК часто приводит при олигомеризации к потемнению реакционной массы вплоть до черного цвета и увеличению смолообразования.

Из экспериментальных данных по выходу лактида из МК СКИМК, PURAC, представленных в табл. 1, видно, что в зависимости от производителя МК, а, соответственно, и чистоты сырья выход лактида может снизится до 48 %.

Таблица 1

Выход лактида из МК производства СКИМК и PURAC

Производитель молочной кислоты	Условия получения		Выход, %
	Температура, °С	Разрежение, mbar	
PURAC	190…220	10…12	85…90
СКИМК			48…51

При производстве МК в качестве побочных продуктов образуются также щавелевая, винная, лимонная, уксусная, пропионовая, муравьиная, пировиноградная и другие кислоты, а также глицирин, маннит, неорганические ионы и т.д. Вследствие этого после выделения и очистки товарная МК может содержать эти примеси в количестве до 10 % [7].

Поэтому представляло интерес определить наличие этих примесей в товарных образцах МК и их поведение при концентрировании растворов МК.

В растворах МК некоторых производителей (СКИМК и PURAC) методом ВЭЖХ (погрешность составляет 5 %) обнаружены уксусная, муравьиная, винная, лимонная, янтарная кислоты, но отсутствует, например, пировиноградная кислота. Хроматограммы данных МК представлены на рис. 1 и 2, а данные по содержанию примесей в МК – в табл. 2.

Таким образом, установлено, что молочная кислота производителей СКИМК и PURAC значительно отличается по составу и количеству примесей, что и приводит к различному выходу лактида (табл. 1), поскольку эти примеси снижают выход лактида. Необходимо отметить, что в разных партиях МК содержание примесей также меняется.

Концентрирование раствора молочной кислоты можно осуществить следующими способами: перегонкой при атмосферном давлением, под вакуумом и азеотропной дистилляцией [6, 12].

Поскольку имеются затруднения при получении лактида из молочной кислоты (СКИМК), то представляло интерес исследовать поведение примесей при концентрировании молочной кислоты.

Отогнанная в процессе концентрирования вода при термической и вакуумной перегонке МК(СКИМК) была исследована методом прямого и обратного титрования на определение содержания кислот по [10]. Результаты сведены в табл. 3. Причем при отгонке воды из МК PURAC в дистиллят преимущественно переходит молочная кислота.

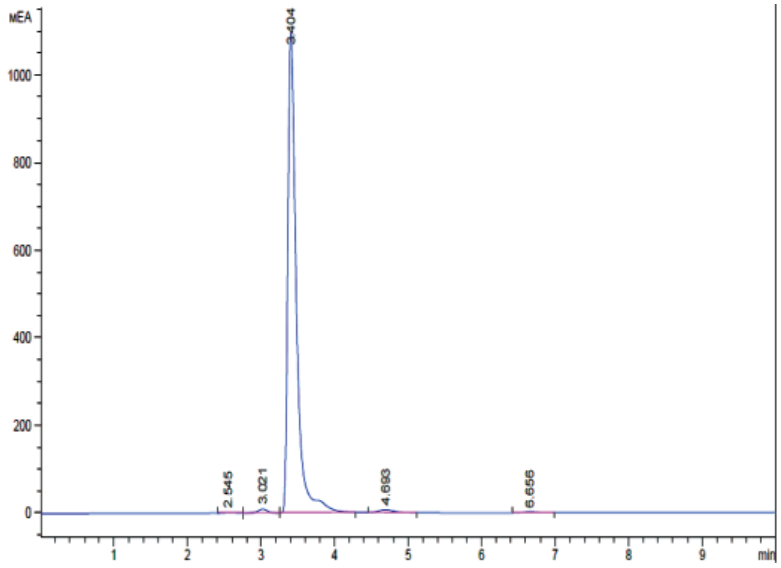


Рис. 1. Хроматограмма молочной кислоты (PURAC)

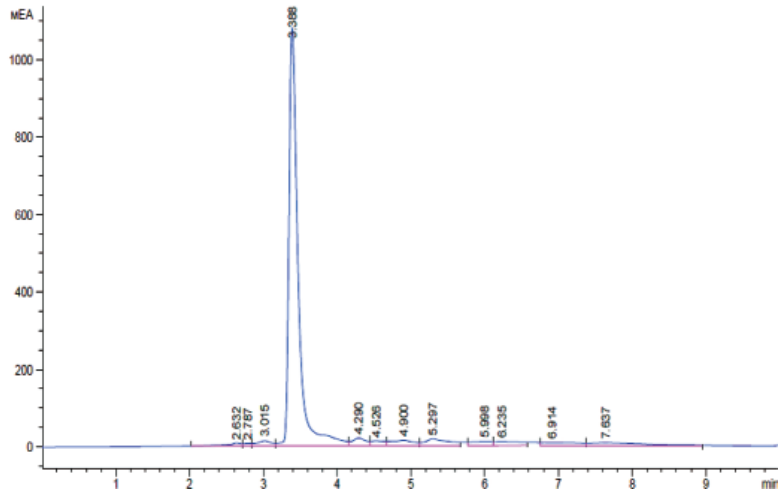


Рис. 2. Хроматограмма молочной кислоты (СКИМК)

Таблица 2

Содержание примесей (% масс.) в молочной кислоте различных производителей

Карбоновые кислоты	СКИМК	PURAC
Винная	0,2	–
Муравьиная	0,1	0,5
Молочная	83,7	79,8
Лимонная	1,2	
Янтарная	2,8	0,7

Таблица 3

Общее содержание карбоновых кислот в дистилляте

Производитель кислоты	Содержание кислот, %		
	100…110 °C	170 °C	170 °C и разрежение 200 мбар
СКИМК	0,7	0,3	0,2
PURAC	0,5	0,04	0,05

Для выяснения распределения индивидуальных кислот между кубом и дистиллятом (погон) при отгонке воды использовалась ВЭЖХ (табл. 4).

Таблица 4

Содержание кислот в кубе и дистилляте при концентрировании МК СКИМК, %

Кислота	Разрежение, мбар							
	50		150		300		450	
	куб	дистиллят	куб	дистиллят	куб	дистиллят	куб	дистиллят
Винная	0,11	0	0,11	0	0,15	0	0,15	0
Муравьиная	0,52	0,29	0,8	0,74	0,72	0,18	0,77	0,12
Уксусная	4,2	0,19	4,7	1,	4,1	0,20	3,8	0,17
Лимонная	1,07	0	1,51	0	1,1	0	1,2	0
Янтарная	1,4	0	1,5	0	1,4	0	1,1	0

Полученные данные показывают, что при концентрировании молочной кислоты в кубе остаются дикарбоновые кислоты (винная, лимонная, янтарная), а погон содержит монокарбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая). Это связано с тем, что муравьиная и пропионовая кислоты образуют азеотропы с водой и перегоняются при простой и вакуумной перегонке до 100 °C [9].

Таким образом, монокарбоновые кислоты, за исключением уксусной, перегоняются в виде азеотропов. Уксусная кислота имеет температуру кипения 118 °C и поэтому она перегоняется при концентрировании растворов и получении олигомеров. Дикарбоновые кислоты не образуют азеотропов и разлагаются при температурах кипения (выше 240 °C) и поэтому большей частью они остаются в кубе и участвуют в процессе олигомеризации МК.

При азеотропной отгонке воды из растворов МК следует учесть что уксусная кислота может образовывать тройные азеотропные смеси с бензолом и перегоняться при $t_{кип}$ = 88 °C, аналогичные азеотропные смеси она образует и с другими ароматическими соединениями.

Выводы

1. Наличие примесей в молочной кислоте может приводить к увеличению смолообразования при получении олигомера и, соответственно, к снижению выхода лактида.

2. Показано, что при концентрировании МК монокарбоновые кислоты преимущественно переходят в дистиллят, а дикарбоновые остаются в кубе.

Данная работа была проведена в рамках исполнения ГК № 14.512.11.0012.

Список литературы

1. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

2. Буттери Л. Введение в инжиниринг тканей // Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – С. 214–222.

3. Волков А.А. Перспективы создания зуба методами тканевой инженерии // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. – 2005. – № 2. – С. 43.

4. Волова, Т.Г. Полиоксиалканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 330 с.

5. Марычев С.Н. Полимеры в медицине: учеб. пособие. – Владимир: ВГУ, 2001. – 68 с.

6. Новиков В.Т., Фитерер Е.П., Глотова В.Н., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Синтез лактида // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: тезисы докл. Всерос. конф. (Кемерово, 21–23 ноября 2012 г.). – Кемерово, 2012. – С. 170–172.

7. Смирнов В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). – М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1983. – 264 с.

8. Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: аналит. обзор. 2009. – Алматы: НЦ НТИ, 2009. – 200 с.

9. Хорсли. Л. Таблицы азеотропных смесей. – М.: Изд-во ИЛ,1951. – 294 с.

10. ГОСТ 490–2006. Молочная кислота. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007.

11. ПатентРФ 2301230, 20.06.2007.

12. ПатентСША№ 6984293.

13. AndersonJ. M. Biologicalresponsestomaterials // Annu. rev. mater. res. – 2001. – № 31. – P. 81–110.

14. Xu Xin, Chen Yaofeng, Zou Gang. Magnesium, zinc, and calcium complexes based on tridentate nitrogen ligands: Syntheses, structures, and catalytic activities to the ring opening polymerization of rac-lactide // J. Organomet. Chem. – 2010. – Т. 695; № 8. – С. 1155–1162.

References

1. Braun D. Prakticheskoe rukovodstvo po sintezu i issledovaniy usvoystv polimerov, 1976, 256 p.

2. Butteri L. Vvedenie v inzhiniring tkaney, 2007, pp. 214–222.

3. Volkov A.A. Perspektivy sozdaniya zuba metodam it-kanevoy inzhenerii. Kletochnaya transplantologiya i tkanevaya inzheneriya, 2005, no 2, pp. 43.

4. Volova, T.G. Polioksialkanoaty biorazrushaemye polimerydlya mediciny, 2003. 330 p.

5. Marychev S.N. Polimery v medicine, 2001, 68 p.

6. Novikov V.T., Fiterer E.P., Glotova V.N., Yarkova A.V., Izhenbina T.N., Gordeeva O.S. Sintezlaktida, 2012, pp. 170–172.

7. Smirnov V.A. Pischhevyekisloty (limonnaya, molochnaya, vinnaya), 1983, 264 p.

8. Tasekeev M. S., Eremeeva L. M. Proizvodstvo biopolimerov kak odin iz puteyresheniya problem ekologiii APK, 2009, 200 p.

9. Horsli. L. Tablitsy azeotropnykh smesey, 1951, 294 p.

10. GOST 490-2006. Molochnaya kislota. Tekhnicheskie usloviya.

11. Patent RF 2301230, 20.06.2007.

12. Patent USA № 6984293.

13. Anderson J. M. Biological responses to materials, 2001, no 31, pp. 81–110.

14. Xu Xin, Chen Yaofeng, Zou Gang. Magnesium, zinc, and calcium complexes based on tridentate nitrogen ligands: Syntheses, structures, and catalytic activities to the ring opening polymerization of rac-lactide, 2010, Vol. 695, no 8, pp. 1155–1162.

Рецензенты:

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН ОКСОГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: t_elena@mail2000.ru

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств нановолокон оксогидроксида алюминия, модифицированных ионами Mn^{2+}. В работе предложен оригинальный способ модифицирования, совмещенный с процессом роста нановолокон, который реализуется при взаимодействии электровзрывного нанопорошка алюминия с водными растворами соли марганца. Показано, что в процессе модифицирования существенно изменяются физико-химические свойства нановолокон, такие как площадь удельной поверхности, фазовый и химический состав. Функциональные свойства модифицированных нановолокон исследованы в реакциях разложения пероксида водорода и окисления ионов Fe^{2+}. Показано, что модифицирование нановолокон оксогидроксида алюминия приводит к изменению химического и фазового состава полученного материала. Предложен механизм, отражающий влияние концентрации ионов Mn^{2+} на формирование структуры модифицированных образцов. Исследованы каталитические свойства модифицированных образцов в реакциях разложения пероксида водорода и окисления ионов железа (II). Установлено, что каталитические свойства возрастают с увеличением содержания ионов марганца в модифицированных образцах, что связано с изменением их состава в процессе модифицирования.

Ключевые слова: оксогидроксид алюминия, модифицирование, ионы марганца (II), площадь удельной поверхности, пероксид водорода, ионы железа (II)

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOFIBERS OXOHYDROXIDE ALUMINA MODIFIED OF MANGANESE IONS

Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Korobochkin V.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: t_elena@mail2000.ru

The work was devoted to the study of physical and chemical properties of aluminum nanowires oxohydroxide modified ions Mn^{2+}. It was propose the original method of modification which combined with the process of the growth of nanowires, which was implemented in the interaction electroexplosive aluminum nanopowder with water solutions of salts of manganese. It was shown that in the process modification significantly change the physicochemical properties of nanofibres, such as specific surface area, phase and chemical composition. Functional properties of the modified nanofiberswere investigated in decomposition reactions of hydrogen peroxide ions and oxidizing Fe^{2+}. It is shown that the modification of nanofiber aluminum oxohydroxide alters the chemical and phase composition of the obtained material. The mechanism reflects the effect of the concentration of Mn^{2+} ions on the structure of modified samples. The catalytic properties of the modified samples in decomposition reactions of hydrogen peroxide and the oxidation of iron (II). Found that the catalytic properties increase with the content of manganese ions in the modified samples, which is associated with changes in their composition during inoculation.

Keywords: the oxohydroxidealuminium, modification, ions of manganese (II), specific surface area, hydrogen peroxide, iron (II)

В настоящее время наибольший интерес представляют многокомпонентные наноразмерные материалы, обладающие широким спектром функциональных свойств [5, 6, 9]. Известно [10] использование нановолокнистого оксогидроксида алюминия (AlOOH) в качестве сорбента для очистки воды от вирусов и бактерий. Несмотря на высокую удельную поверхность этого материала, достигающую значений 300 $м^2/г$, широкого практического применения он не нашел. Для расширения функциональных свойств оксогидроксида алюминия необходим поиск путей придания ему новых свойств, что можно осуществить путем модифицирования. Для наноматериалов с высокой площадью удельной поверхностью обычно применяется поверхностное модифицирование [4].

Целью настоящей работы является исследование физико-химических и функциональных свойств модифицированных нановолокон оксогидроксида алюминия.

Выбор ионов марганца (II) обусловлен его каталитическим действием в процессе разложения пероксида водорода, окисления двухвалентного железаи синтеза органических соединений [1, 6, 7].

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для получения нановолокон AlOOH использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки. Такие условия позволили получить пассивированные порошки с содержанием активного алюминия не менее 85 мас.%.

Метод получения нановолокнистого оксогидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [2]. Окисление проводили в дистиллированной воде и в водном растворе соли

сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$). Методика модифицирования изложена в работе [3] и заключалась в совместном протекании процессов роста нановолокон AlOOH и модифицирования. Концентрация нанопорошка алюминия сохранялась постоянной и составляла $13{,}9 \cdot 10^{-3}$ М, а содержание ионов Mn^{2+} в растворе изменяли в диапазоне от $0{,}02 \cdot 10^{-3}$ до $19{,}3 \cdot 10^{-3}$ М.

Количественное содержание ионов Mn^{2+} в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа в соответствии с ГОСТ 4974-72. Синтезированные образцы отмывали дистиллированной водой, растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты и проводили количественный химический анализ на содержание ионов Mn^{2+} в образцах.

Площадь удельной поверхности измеряли с помощью анализатора «Сорбтометр-М» методом БЭТ, а фазовый состав контролировали методом рентгеновского анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Диапазон углов сканирования 2θ составлял от 10 до 70 град., а скорость сканирования поддерживалась 1 град./мин.

Функциональные свойства модифицированных образцов с различным содержанием марганца исследовали в статических условиях в реакциях разложения пероксида водорода и окислении двухвалентного железа. Эффективность разложения пероксида водорода в присутствии модифицированных образцов с разным содержанием ионов марганца исследовали волюмометрическим методом с использованием уравнения Менделеева–Клайперона. Концентрация пероксида водорода в растворе была постоянной и составляла 0,54 мас.%. Для оценки эффективности окисления железа (II) в присутствии модифицированных образцов контролировали концентрацию железа (II) в растворе колориметрическим методом с о-фенантролином [8]. Исходная концентрация железа (II) составляла 12,0 ± 1,2 мг/л.

Результаты исследования и их обсуждение

Взаимодействие электровзрывного нанопорошка алюминия с водой протекало по реакции:

$$2Al + 5H_2O \rightarrow AlOOH + Al(OH)_3 + 3H_2 \quad (1)$$

Продуктами реакции являлись гидроксид алюминия – $Al(OH)_3$, оксогидроксид алюминия – AlOOH и небольшое количество металлического алюминия, не вступившего в реакцию. При взаимодействии нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца изменялся химический и фазовый состав продуктов реакции, что свидетельствовало об участии ионов Mn^{2+} в формировании нановолокон. Влияние концентрации ионов марганца в растворе на площадь удельной поверхности и содержание активного алюминия в образующихся нановолокнах представлено в таблице.

Зависимость значения удельной поверхности и активного алюминия модифицированных образцов от концентрации прореагировавшего марганца

Номер образца	Исходная концентрация марганца в растворе, 10^{-3} М	Концентрация прореагировавшего марганца, 10^{-3} М	Доля прореагировавшего марганца, %	Значение площади удельной поверхности, $м^2/г$	Концентрация активного алюминия, мас.%
0	0	0	0	215	0,4
1	0,02	0,019	98,0	268	0,5
2	1,13	0,41	36,3	236	0,8
3	11,66	2,71	23,3	136	2,7
4	19,3	4,01	20,78	106	3,6

Из таблицы видно, что при увеличении концентрации ионов марганца в растворе увеличивалась концентрация марганца, участвующего в процессе модифицирования, в то время как его доля по отношению к исходной концентрации снижалась. Это связано с уменьшением интенсивности образования волокнистой структуры при увеличении концентрации ионов Mn^{2+} в растворе, что показано результатами по измерению площади удельной поверхности и остаточной концентрации активного алюминия в модифицированных образцах. Результаты, представленные в таблице, согласуются с результатами рентгенофазового анализа, приведенными на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что основными фазами в исходном образце (0) являлись псевдобемит AlOOH, байерит $Al(OH)_3$ и небольшое количество металлического алюминия (менее 0,5 мас.%, полученный волюмометрическим методом). С увеличением концентрации марганца в модифицированных образцах (1, 2, 3, 4) интенсивность пиков, характеризующих фазы псевдобемита и байерита, снижается, а доля металлического алюминия увеличивается, что наиболее ярко проявляется в образце 4 с содержанием марганца, равным $8{,}47 \cdot 10^{-3}$ мг/мг (получено аналитическим метод).

Известно, что окисление нанопрошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона, протекает в три стадии. Первой стадией является индукционный период, где происходит адсорбция молекул воды на пассивирующем слое наночастиц порошка алюминия с последующей гидратацией. Вторая стадия заключается в диффузии молекул воды к поверхности активной частицы алюминия

и протекании реакции окисления, сопровождающейся выделением водорода по реакции (1). Количество выделяющегося водорода эквивалентно количеству алюминия, вступившего в реакцию с водой. На третьей стадии идет процесс формирования проницаемого для воды псевдобемита, имеющего волокнистую структуру, и гидроксида алюминия. Однако в растворах солей данный механизм меняется. Была определена некоторая пороговая концентрация ионов Mn^{2+} в растворе, равная $12 \cdot 10^{-3}$ М, значение которой определяет механизм взаимодействие нанопорошка алюминия с раствором соли марганца. При концентрации ионов Mn^{2+} в растворе менее указанного значения, на второй стадии преимущественно протекает реакция окисления металлического алюминия водой и выделение водорода:

$$Al^0 - 3e \rightarrow Al^{3+} \qquad (2)$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (3)$$

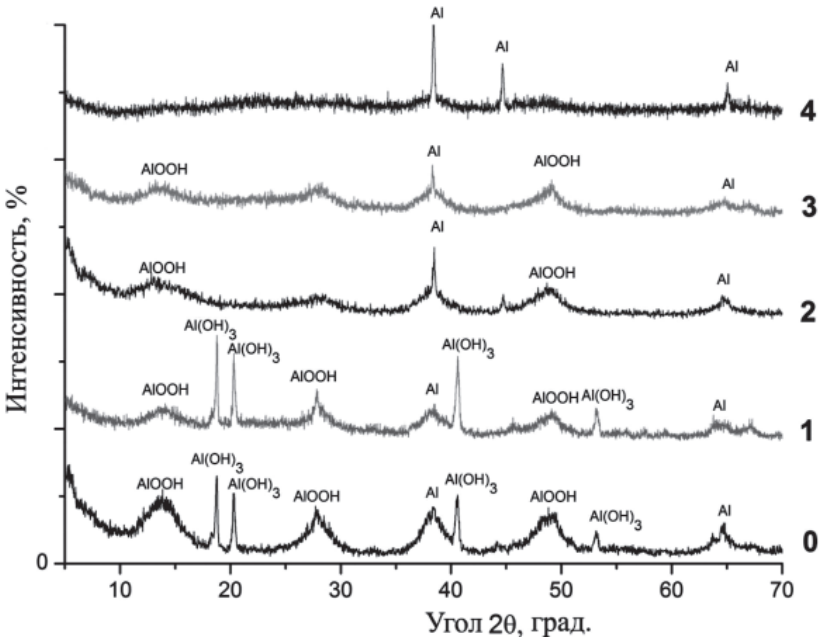


Рис. 1. Рентгенограммы исходного – 0 и модифицированных – 1, 2, 3, 4, образцов оксогидроксида алюминия

При накоплении ионов Al^{3+} и OH^- до значений произведения растворимости формируются новые фазы в виде нановолокон состава AlOOH и $Al(OH)_3$, содержащие марганец в своей структуре, что связано с соосаждением в процессе роста нановолокон. При концентрациях ионов Mn^{2+} выше порогового значения механизм взаимодействия нанопорошка алюминия с раствором соли марганца меняется ввиду участия ионов марганца в процессе модифицирования по реакции:

$$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn^0, \qquad (4)$$

которая является конкурирующей по отношению к реакции 3 на второй стадии, что приводит к снижению интенсивности образования нановолокон и увеличению содержания остаточного активного алюминия в образцах. Это связано с эффектом частичной пассивации поверхности наночастиц алюминия продуктом реакции 4. Благодаря высокой активности алюминия и марганца в водном растворе возможно их взаимодействие с образованием нестехиометрических соединений со структурой шпинелиевого типа – $MnO_x \cdot Al_2O_3$. Из литературы известно, что соединения такого типа могут обладать каталитическими свойствами, что было исследовано в реакции окисления ионов Fe (II). Для каждого модифицированного образца были получены зависимости изменения концентрации ионов Fe (II) от времени окисления, что показано на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что процесс окисления железа (II) протекал более интенсивно в присутствии модифицированных нановолокон AlOOH в сравнении с немодифицированными образцами. Снижение концентрации ионов Fe^{2+} в растворе в присутствии немодифицированных образцов объясняется самопроизвольным его окислением в воздухе. Наибольшую эффективность процесса окисления железа (II) – 93,2 % показал образец 1, обладающий наибольшей площа-

дью удельной поверхности, которая является определяющей в протекании гетерогенной реакции образования нерастворимого $Fe(OH)_3$. Полученные экспериментальные результаты по изменению концентрации ионов Fe^{2+} в присутствии модифицированных образцов позволили рассчитать константы скорости процессов для различной концентрации ионов марганца в модифицированных образцах: $k = 34 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $k_0 = 35 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $k_1 = 61 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $k_2 = 54 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $k_3 = 52 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $k_4 = 55 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, которые показали, что скорость окисления возрастает в 1,8 раз.

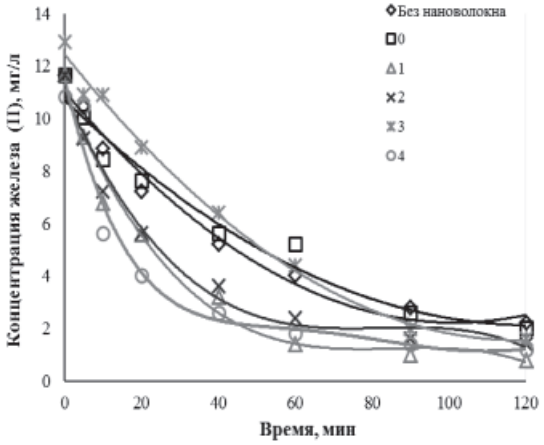


Рис. 2. Кинетика окисления железа (II) в присутствии модифицированных нановолокон AlOOH

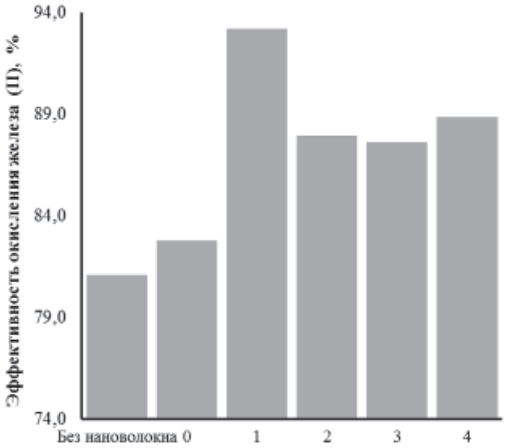


Рис. 3. Зависимость эффективности окисления железа (II) от содержания марганца в модифицированных нановолокнах AlOOH

Каталитические свойства модифицированных нановолокон AlOOH оценивались также в реакции разложения пероксида водорода. Эксперименты проводили при температуре 20–26 °С и атмосферном давлении, которые учитывались в уравнении Менделеева–Клайперона при расчете количества разложившегося пероксида водорода. Полученные результаты представлены на рис. 4.

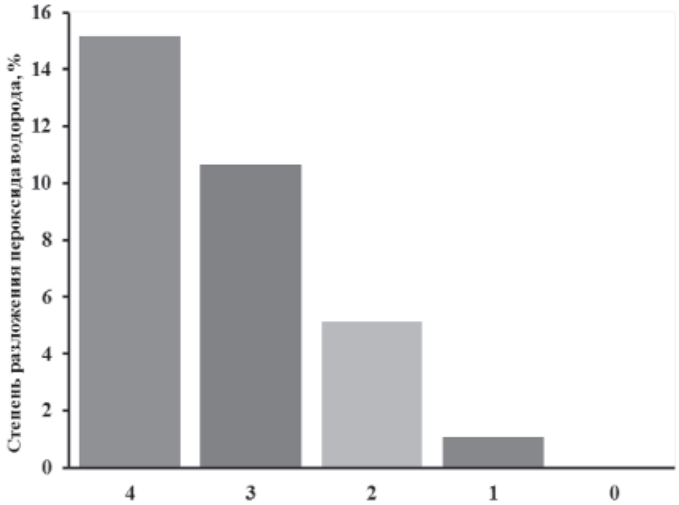


Рис. 4. Зависимость степени разложения пероксида водорода от содержания марганца в модифицированных нановолокнах AlOOH

Из рис. 4 видно, что на процесс разложения пероксида водорода исходный оксогидроксид алюминия не оказывает каталитического действия. Модифицированные образцы катализируют процесс разложения пероксида водорода, причем степень разложения увеличивается с ростом содержания марганца в образцах.

Выполненные в работе эксперименты показали, что процесс модифицирования оксогидроксида алюминия ионами Mn^{2+} приводит к получению материала с новыми

функциональными свойствами, проявляющимися в каталитических реакциях, что открывает новые области применения этого материала.

Выводы

1. Показано, что модифицирование нановолокон оксогидроксида алюминия приводит к изменению химического и фазового состава полученного материала.

2. Предложен механизм, отражающий влияние концентрации ионов Mn^{2+} на формирование структуры модифицированных образцов.

3. Исследованы каталитические свойства модифицированных образцов в реакциях разложения пероксида водорода и окисления ионов железа (II). Установлено, что каталитические свойства возрастают с увеличением содержания ионов марганца в модифицированных образцах, что связано с изменением их состава в процессе модифицирования.

В работе использованы результаты, полученные на оборудовании центра коллективного пользования «Нано-центр ТПУ».

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Модифицирование наноструктурногооксигидроксида алюминия частицами коллоидного серебра / О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, А.Н. Серова, М.И. Лернер // Перспективные материалы. – 2011. – № 6. – С. 47–52.

2. Катализаторы сжигания природного газа / С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 109–112.

3. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолоконоксогидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. –С. 389–395.

4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: «Химия», 1973. – 376 с.

5. ПатентРФ № 2007138281/15, 10.01.2009.

6. Патент РФ № 2001104753/04, 20.07.2002.

7. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.

8. Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. – Кишинев: Штиинца, 1976. – 103 с.

9. Магнитный носитель для доксорубицина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях / Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Г.Л. Лобанова, В.А. Митькина // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 50–54.

10. Получение нановолоконокосогидроксида алюминия из порошков металлического алюминия / Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев, А.И. Галанов, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, Г.Л. Лобанова // Перспективные материалы. – 2008. – № 4. – С. 74–80.

References

1. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S., Svarovskaya N.V., Serov A.N., Lerner M.I. *Perspectivnye Materialy*, 2011, no. 6, pp. 47–52.

2. Galanov S.I., Vodyankina A.YU., Popov V.N., Mutas I.N., Kurina L.N., *Bulletin of the Tomsk polytechnic university*, 2005, Vol. 308, no. 4, pp. 109–112.

3. Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V. *Russian Journal of Applied Chemistry,* 2013, Vol. 86, no. 3, pp. 389–395.

4. Lure YU.YU. *Unifizirovannye metody analiza vod* [Uniform methods of water analysis]. Moscow, Khimiya, 1937. 376 p.

5. PatentRF № 2007138281/15, 10.01.2009.

6. Patent RF№ 2001104753/04, 20.07.2002.

7. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidzigurin A.L. *Ultradispersnye sistemy: polycheniya, svoystva primeneniya* [Ultra-fine system: Preparation, Properties, Applications]. Moscow, MISandS, 2003. 182 p.

8. Sychev A.YA. Okislitelno-vosstanovitelnyy kataliz kompleksnykh metallov [Redox Catalysis metal complexes]. Kishenev, Shtiintsa, 1976. 103 p.

9. Yurmazova T.A., Galanov A.I., Savelev G.G., Yavorovskiy N.A., Lobanova G.L., Mitkina V.A. *Bulletin of the Tomsk polytechnic university*, 2009, Vol. 314, no. 3, pp. 50–54.

10. Yavorovskiy N.A., Savelev G.G., Galanov A.I., Shiyan L.N., Yurmazova T.A., Lobanova G.L., *Perspectivnye Materialy*, 2008, no. 4, pp. 74–80.

Рецензенты:

Асламова В.С., д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности и экологии, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.55.054

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Дерябина В.И., Акользина Т.В., Нохойжав Гэрэлтуяа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: microlab@tpu.ru

Исследовано вольтамперометрическое поведение Ni^{2+} на органо-модифицированных электродах. В качестве модификаторов использованы соли арилдиазоний тозилата ($ArN_2^+OTs^-$) с различными заместителями: –COOH, $–NH_2$, $–NO_2$. Предложены условия модифицирования серебряного и висмутового электродов. Показано, что для ВА – определения N_i^{2+} на висмутовом электроде лучшим модификатором является арилдиазоний тозилат с – COOH группой в качестве заместителя. Аналитический сигнал N_i^{2+} наблюдали при $E_п$ = – 1,1 В в отсутствии растворенного в электролите кислорода. Для ВА-определения N_i^{2+} на модифицированном серебряном электроде максимальной чувствительностью обладает электрод, модифицированный арилдиазоний тозилатом с $–NH_2$ группой. Аналитический сигнал N_i^{2+} наблюдали при $E_п$ = –1,0 В, без удаления кислорода из раствора. Полученные результаты могут быть использованы при разработках методик количественного химического анализа различных объектов для определения никеля методом вольтамперометрии.

Ключевые слова: вольтамперометрия, определение никеля, органо-модифицированный электрод, арилдиазоний тозилат

NEW APPROACHES TO THE DETERMINATION OF NICKEL BY VOLTAMMETRY

Deryabina V.I., Akolzina T.V., Nohoyzhav Gereltuyaa

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: microlab@tpu.ru

Investigated voltammetric behavior of Ni^{2+} on the organo-modified electrodes. As modifiers used tosylate salt aryldiazonium ($ArN^{2+}OTs^-$) with various substituents: –COOH, $–NH_2$, $–NO_2$. The conditions for the modification of silver and bismuth electrodes. It is shown that for the VA – definition of Ni^{2+} on a bismuth electrode is best modifier aryldiazonium tosylate with – COOH group as a substituent. The analytic signal Ni^{2+} was observed at E = –1,1 V in the absence of dissolved oxygen in the electrolyte. For BA-definition Ni^{2+} on the modified silver electrode has a maximum sensitivity electrode modified with aryldiazonium tosylate-NH_2 group. Analytical signal Ni^{2+} observed at E = –1,0 V without removing oxygen from the solution. The results can be used to develop methods of quantitative chemical analysis of the various objects for the determination of nickel by voltammetry.

Keywords: voltammetry, the determination of nickel, organo-modified electrode aryldiazonium tosylate

Никель – один из немногих химических элементов, с которым мы встречаемся ежедневно и повсеместно. В большом количестве он считается весьма токсичным и может иметь негативные последствия для здоровья. Токсичность и физиологическая потребность в никеле зависит от химической формы его соединений, пути поступления в организм, дозы и длительности воздействия [1, 4]. Согласно классификации Международного агентства исследований рака (IARC), металлический никель (пыль) и гипосульфит никеля являются канцерогенами и опасны в концентрациях 0,0004–0,4 и 0,0001–0,1 мг/м^3 соответственно. Предельно допустимые концентрации никеля в водоемах санитарно-бытового водопользования 0,1 мг/дм^3, в почве – 4,0 мг/кг. Поэтому оценка содержания никеля в различных объектах очень актуальна.

Для определения никеля используют различные физико-химические методы анализа: спектро- и фотометрию, варианты хроматографии, атомно-абсорбционную спектрометрию [5, 8, 9].

Особое предпочтение аналитики отдают электрохимическим методам анализа, в частности, вольтамперометрии (ВА), т.к. данный метод сочетает высокие информационные возможности с простотой получения аналитического сигнала при невысокой стоимости самого оборудования [3]. Суть метода ВА заключается в способности Ni^{2+} накапливаться на поверхности электрода в виде малорастворимого соединения с последующим катодным восстановлением осадков при изменении потенциала. Аналитическим сигналом является величина катодного пика, которая пропорционально зависит от концентрации никеля.

В литературе, описывающей определение никеля в различных объектах методом ВА, значительная доля работ выполнена на ртутном или ртутно-пленочном электродах (РПЭ) [3, 6, 7]. Однако токсичность ртути, особенно трудности с ее утилизацией, ставят перед аналитиками задачи поиска электродов из нетоксичных материалов. Например, нанесение на поверхность металла или графита нетоксичных органических модификаторов.

В качестве таких модификаторов для определения неорганических веществ хорошо зарекомендовали себя соли арилдиазоний тозилата ($ArN_2^+OTs^-$), которые нетоксичны, стабильны, хорошо растворимы в воде и многих органических растворителях. Авторы [2] предполагали, что в ходе модифицирования происходит ковалентное

связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода, при этом выделяется азот и генерируются активные свободные радикалы Ar.

Нами были предложены серебряный и висмутовый электроды, модифицированные солями арилдиазоний тозилата ($ArN_2^+OTs^-$) с $–NH_2$ и –COOH группами в качестве заместителей.

Цель работы заключалась в выборе модификатора и способа получения органо-модифицированных электродов (ОМЭ) для вольтамперометрического определения никеля.

Измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» («ИТМ», город Томск), в 3-электродной системе измерений: в качестве индикаторного электрода использовали модифицированные серебряный (МAgЭ) и покрытый пленкой висмута графитовый электроды (МBiЭ); вспомогательного и сравнительного – хлоридсеребряные электроды в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм^3. Аналитический сигнал Ni^{2+} на BiЭ получали после удаления кислорода из фонового электролита, для этого через ячейку пропускали азот.

В качестве модификаторов использовали соли арилдиазоний тозилата с различными заместителями: –COOH, $–NH_2$, $–NO_2$.

Фоновым электролитом служила смесь 0,1 моль/дм^3 раствора NH_4Cl с добавкой 0,03 см^3 0,1 моль/дм^3 диметилглиоксима (ДМГ).

Основным раствором никеля являлся государственный стандартный образец (ГСО) состава растворов никеля с аттестованным значением массовой концентрации 1000,0 мг/дм^3. Модельные смеси готовили из рабочих растворов. Рабочие растворы – аттестованные смеси (АС) получали последовательным разбавлением в бидистиллированной воде основного раствора никеля. Все остальные растворы готовили из реактивов марки ос.ч или х.ч. растворением в бидистиллированной воде.

Массовую концентрацию никеля рассчитывали по методу добавки АС ионов никеля в анализируемый раствор.

Для нанесения модификатора использовали два способа: погружение электрода на 5–7 с в раствор соответствующей соли арилдиазоний тозилата; электрохимическое накопление модификатора на поверхности электрода в течение 3–5 с, при потенциале $E_н = 0,0$ В. Полученный ОМЭ промывали в дистиллированной воде. Установлено, что высота пика тока и диапазон линейности градуировочного графика Ni^{2+} не зависит от способа модифицирования. Поэтому в дальнейшей работе модификатор на поверхность электрода наносили погружением. Для подтверждения наличия органических функциональных групп на поверхности модифицированного серебряного электрода получен его спектр отражения ИК. В спектре наблюдались полосы поглощения при 3659, 1685, 1590, 786 см$^{-1}$, отвечающие карбоксильной группе и фенильному ядру.

Проведены исследования по выбору соли арилдиазония с целью применения в качестве модификатора и рабочих условий модифицирования (концентрация модификатора, время модифицирования). Установлено, что чувствительность определения никеля с использованием МAgЭ увеличивается в ряду МAgЭ–NO_2 < МAgЭ–COOH < МAgЭ–NH_2. Для МBiЭ сигнал получен только на МBiЭ–COOH. Поэтому для дальнейших исследований в качестве модификаторов выбраны соли арилдиазоний тозилата с $–NH_2$ группой для AgЭ и –COOH группой для МBiЭ.

Вольтамперограммы, полученные при регистрации аналитических сигналов никеля на ОМЭ в модельных растворах, представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, при добавке к фоновому электролиту (график 1) проб никеля на вольтамперограммах (график 2) наблюдаются пики при потенциалах $E_п = (– 1,0 \pm 0,05)$ В для МAgЭ–NH_2 и $E_п = (– 1,1 \pm 0,05)$ для МBiЭ–COOH, которые от добавки АС увеличиваются пропорционально (график 3). Регистрацию катодных пиков осуществляли в дифференциально-импульсном режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 27 мВ/с.

На примере получения МAgЭ–NH_2 и МBiЭ–COOH проведены исследования влияния концентраций модификаторов и времени контакта электродов с растворами диазониевой соли на аналитический сигнал Ni^{2+}. Экспериментально установлено, что концентрация диазониевых солей – 0,1 ммоль/дм^3 и время экспозиции 3–10 с являются оптимальными условиями модифицирования, т.к. дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению аналитического сигнала Ni^{2+}. Данный эффект можно объяснить образованием многослойных и менее прочных покрытий поверхности электрода органическими фрагментами при увеличении концентрации диазониевой соли.

Проведены исследования по выбору рабочих условий (потенциала и времени электролиза) получения аналитического сигнала Ni^{2+} на ОМЭ. Полученные результаты представлены в виде зависимостей пика тока от потенциала и времени накопления Ni^{2+} на ОМЭ (рис. 3 и 4).

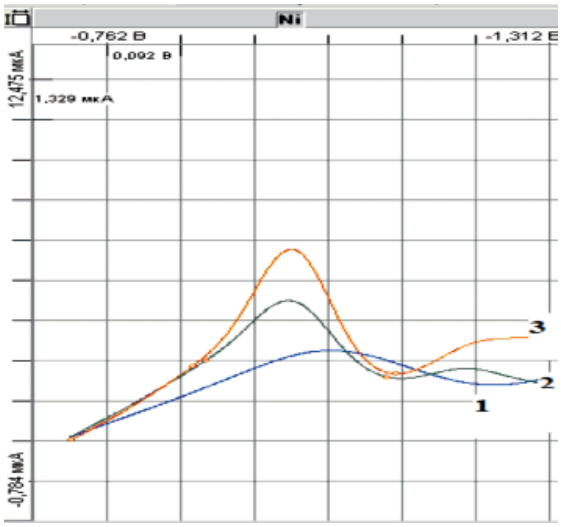


Рис. 1. Вольтамперограммы никеля на МAgЭ – NH_2.
Условия: Фон – 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ; Ен = –0,7 В; τ = 30 с;
1 – фоновой электролит;
2 – проба (C(Ni^{+2}) = 0,01 мг/дм³);
3 – проба с добавкой АС (C(Ni^{+2}) = 0,02 мг/дм³)

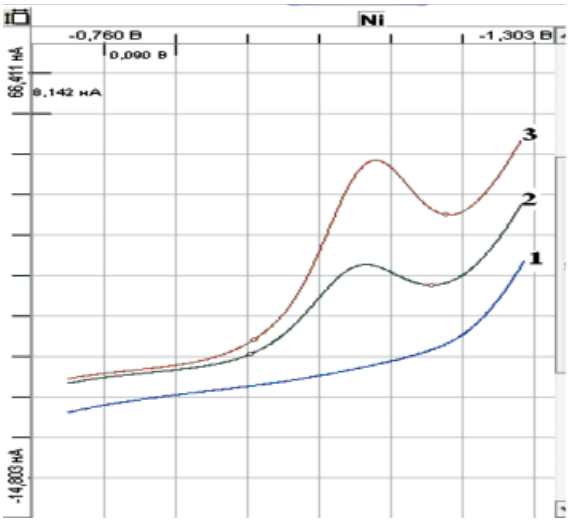


Рис. 2. Вольтамперограммы никеля на МBiЭ – COOH.
Условия: Фон – 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ + N_2; Ен = –0,7 В; τ = 60 с;
1 – фоновой электролит;
2 – проба (C(Ni^{+2}) = 0,2 мг/дм³);
3 – проба с добавкой АС (C(Ni^{+2}) = 0,04 мг/дм³)

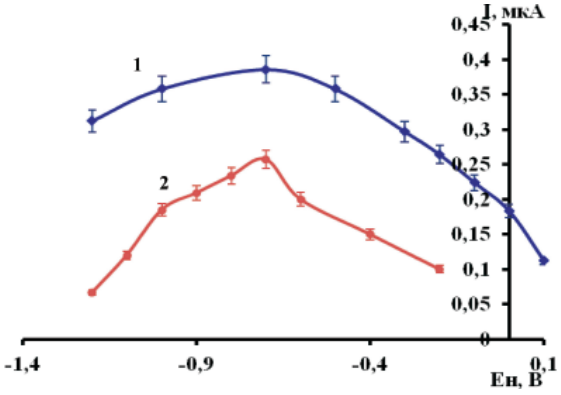


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала Ni^{2+} от потенциала накопления:
1 – МAgЭ –NH_2; 2 – МBiЭ-COOH.
Фон: 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ, τ = 60 с, C(Ni^{2+}) = 1 мг/дм³

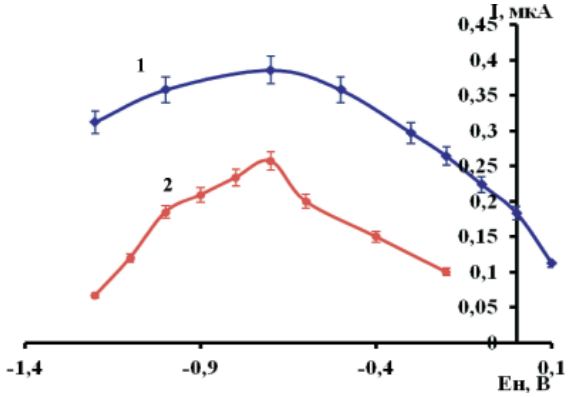


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала Ni^{2+} от времени накопления:
1 – МAgЭ – NH_2; 2 – МBiЭ-COOH.
Фон: 0,1 моль/дм³ NH_4Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ, E = 0,7 В, C(Ni^{2+}) = 1 мг/дм³

Как видно из рис. 3, максимальные значения тока пика для ОМЭ имеют одно значение потенциала накопления $E_н$ = (–0,7 ± 0,05) В, которое было использовано в дальнейшей работе.

Как видно из рис. 4, максимальное время электролиза для МAgЭ–NH_2 составляет 60 и 40 с для МBiЭ-COOH. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к снижению аналитического сигнала. Возможно, данный эффект обусловлен положительной адсорбцией на границе раздела фаз.

На примере получения аналитического сигнала Ni^{+2} на МAgЭ–NH_2 предложен возможный механизм реакции на поверхности электрода:

1. Модификация электрода

$$Ag^0 + 2ArN_2OTs \rightarrow Ag(Ar)_{2adc} + 2N_2 + 2OTs^-.$$

2. Концентрирование

$$Ni^{2+} + 2C_4H_8N_2O_2 \rightarrow [Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]^{2-} + 2H^+,$$

$$Ag\,(Ar)_{2adc} + [Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow Ag\,[Ar_2Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]_{adc}$$

3. Растворение

$$Ag\,[Ar_2Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]_{adc} + 2\bar{e} \rightarrow Ag\,(Ar)_{2adc} + [Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]^{2-},$$

где Ar = *n* –C_6H_4 – NH_2.

В ходе эксперимента получены градуировочные зависимости Ni^{2+} на различных электродах, которые представлены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, максимальной чувствительностью и диапазоном измеряемых концентраций обладает РПЭ (рис. 5, график 1). Однако МАgЭ-NH_2 (рис. 5, график 3) в малых диапазонах не уступает РПЭ, т.к. разница значения тока между ними находится в пределах ошибки измерения. В отсутствии серебряной подложки адекватной заменой может служить и МВigЭ-СООН (рис. 5, график 2).

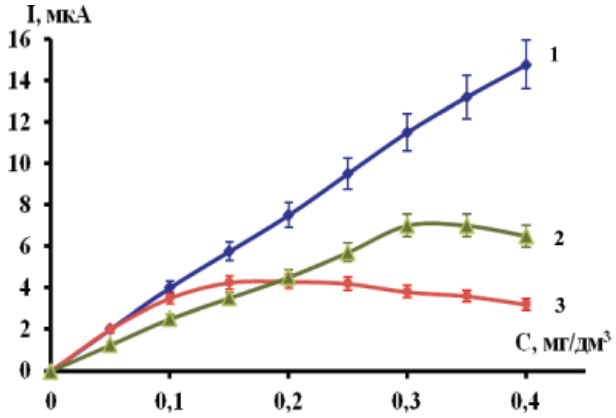


Рис. 5. Градуировочная зависимость Ni^{2+}: 1– РПЭ; 2 – МВiЭ-СООН; 3 – МАgЭ-NH_2

В ходе исследований установлено, что определению Ni^{+2} не мешает 100-кратный избыток следующих элементов Fe, Zn, Hg и 30-кратный избыток Cu, Pb, Cd.

На основании экспериментальных данных предложены условия получения аналитического сигнала никеля на ОМЭ, которые представлены в таблице.

Рабочие параметры методики выполнения измерения никеля на ОМЭ

Параметры измерения	Значения параметров для ОМЭ	
	МАgЭ-NH_2	МВiЭ-СООН
Фоновый электролит	0,1 моль/дм³ NH_4Cl + 0,1 моль/дм³ ДМГ	
Удаление кислорода	нет	N_2
Используемая система	3-электродная	
Потенциал накопления ($E_н$), В	–0,7 ± 0,05	
Диапазон развёртки потенциалов ($E_р$), В	от –0,7 до –1,3	
Скорость линейного изменения потенциала (w), мВ/с	27–30	
Режим регистрации вольтамперограмм	дифференциально-импульсной	
Потенциал пика ($E_п$), В	–1,00 ± 0,05	–1,10 ± 0,05

Полученные результаты предполагается использовать при разработках методик количественного химического анализа различных объектов для определения никеля методом вольтамперометрии. При этом необходимо учитывать задачи, поставленные перед аналитиком. Например, при определении низких концентраций лучше использовать МАgЭ-NH_2, т.к. диапазон определяемых концентраций для данного электрода лежит в пределах от 0,005 до 0,15 мг/ дм³, для более высоких концентраций предпочтительнее МВiЭ-СООН, но тогда необходимо удалять кислород из фонового электролита.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Агаджанян Н.А., Скальный А.В. Химические элементы в среде обитания и экологический потрет человека. – М.: КМК, 2001. – С. 84.

2. Арилдиазоний тозилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц / П.С. Постников, М.Е. Трусова, Т.А. Федущак, М.А. Уймин, А.Д. Ермаков, В.Д. Филимонов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, №7–8. – С. 49–50.

3. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия меди, никеля и кобальта / Г.В. Прохорова, Л.К. Шпигун, А.В. Гармаш, В.М. Иванов // Вестн. Моск.ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2003. – Т.44, №5. – С. 313–317.

4. Строчкова Л.С., Юрова А.В., Жаворонков А.А. Влияние никеля на организм животных и человека // Успехи современной биологии. – 1987. – №1, – С. 142–155.

5. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, №7. – С. 716–720.

6. МУ 08-47/247. Зерно и продукты его переработки, силос из зеленых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена.

7. Khorrami Afshin Rajabi, Naeimi Hossein, Fakhari Ali Reza Determination of nickel in natural waters by FAAS after sorption on octadecyl silica membrane disks modified with a recently synthesized Schiff's base // Talanta. – 2004. – Vol. 64, № 1. – P. 13–17.

8. Pawel Kapturski, Andrzej Bobrowski. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2008. – Vol 617. – P. 1–6.

9. Xiaorong Yang, Zhanchao Qiao, Wanzhi Wei, Shouzhou Yao Determination of nickel in human urine by ion chromatography with series bulk acoustic wave detection // Talanta. – 1998. – Vol. 46, №.4. – P. 697–702.

References

1. Agadzhanyan N.A., Skal'nyy A.V. *Khimicheskie elementy v srede obitaniya i ekologicheskiy potret cheloveka.* [Chemical elements in the environment and ecological portrait of a man.]. Moscow, KMK, 2001, p. 84.

2. Postnikov P.S., Trusova M.E., Fedushchak T.A., Uymin M.A., Ermakov A.D., Filimonov V.D. *Rossiyskie nanotekhnologii. [Russian nanotechnology],* 2010, Vol. 5, no. 7–8, pp. 49–50.

3. Prokhorova G.V., Shpigun L.K., Garmash A.V., Ivanov V.M. *Vestnik. Mosk. un-ta. [Bulletin of Moscow state University],* Ser.2. Khimiya, 2003, Vol. 44, no. 5, pp. 313–317.

4. Strochkova L.S., Yurova A.B., Zhavoronkov A.A. *Uspekhi sovremennoy biologii. [Advances in modern biology],* 1987, no. 1, p. 142–155.

5. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. *Zhurnal analiticheskoy khimii. [Journal of analytical chemistry]*, 2010, Vol. 65, no. 7. pp. 716–720.

6. *Metodicheskie ukazaniya [methodical instructions*] no. 08-47/247.

7. Kapturski P., Bobrowski A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. Vol. 617. pp. 1–6.

8. Khorrami Afshin Rajabi, Naeimi Hossein, Fakhari Ali Reza, *Talanta*. 2004. Vol. 64, no. 1. pp. 13–17.

9. Xiaorong Yang, Zhanchao Qiao, Wanzhi Wei, Shouzhou Yao, *Talanta.* 1998. Vol. 46, no. 4. pp. 697–702.

Рецензенты:

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 665.72:665.637.7

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

[1]Долганова И.О., [1]Белинская Н.С., [1]Ивашкина Е.Н., [1]Мартемьянова Е.В., [2]Ткачев В.В.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: dolganovaio@sibmail.com;

[2]ОАО «Ангарский завод полимеров», Ангарск, e-mail: kobra.1976@mail.ru

Разработана математическая модель процесса алкилирования бензола этиленом. При разработке модели с применением квантово-химических методов расчета был проведен термодинамический анализ химических реакций в ходе процесса, составлена формализованная схема превращений углеводородов. Энергии активации химических реакций оценены на основе теории переходного состояния. Адекватность модели подтверждена путем сравнения рассчитанных на модели значений и экспериментальных данных за длительный период эксплуатации установки. Разработана технологическая моделирующая система с применением среды программирования Delphi 7, с использованием которой проведен анализ и оценка целесообразности реконструкции смесительного оборудования установки получения этилбензола. Анализ экспериментальных данных показал, что расход хлорида алюминия уменьшился в среднем на 3 %, это повлекло за собой снижение содержания катионов алюминия в сточных водах установки. При этом активность катализаторного комплекса не уменьшилась, а выход целевого продукта – этилбензола – повысился в среднем на 20 %.

Ключевые слова: алкилирование, этилбензол, математическая модель, методы квантовой химии

TECHNOLOGY OF ETHYLBENZENE PRODUCTION EFFICIENCY INCREASE USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD

[1]Dolganova I.O., [1]Belinskaya N.S., [1]Ivashkina E.N., [1]Martemyanova E.V., [2]Tkachev V.V.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: dolganovaio@sibmail.com;

[2]Open company «Angarsk polymer factory», Angarsk, e-mail: kobra.1976@mail.ru

The mathematical model of benzene alkylation with ethylene process was developed. A thermodynamic analysis of chemical reactions passing in the process was carried out. A hydrocarbon conversion scheme was made. Activation energies of reactions were estimated on the base of activated complex theory. Adequacy of the developed model was confirmed by means of compare calculated values and experimental data over a long period of ethylbenzene unit exploitation. On the base of mathematical model the technological modeling system was developed using programming environment Delphi 7. Using this modeling system the analysis and estimation of mixing equipment reconstruction expediency were carried out. The analysis of experimental data allowed to established that consumption of aluminum chloride decrease an average of 3 %. This entiled decrease of aluminum cations content in the wastewater of the unit. At the same time the catalyst activity didn't decrease and output of desired product – ethylbenzene – increase an average on 20 %.

Keywords: alkylation, ethylbenzene, mathematical model, quantum-chemical methods

В решении различных задач нефтепереработки и нефтехимии хорошо зарекомендовал себя метод математического моделирования, который является действенным инструментом для исследования работы установок алкилирования [1]. Основной 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/дм^3 при норме 0,4 мг/дм^3. 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. **Целью работы** является разработка математической модели процесса алкилирования бензола этиленом в присутствии каталитического комплекса хлористого алюминия с применением общего подхода к моделированию процессов алкилирования и использование ее для оценки целесообразности реконструкции смесительного оборудования реакторного блока установки алкилирования.

Материал и методы исследования

Построение математических моделей процессов алкилирования в общем случае представляет собой многоэтапный процесс, который включает анализ химических превращений веществ в реакторе, формализацию схемы превращений в ходе процесса, идентификацию кинетических параметров модели

и проверку ее на адекватность, компьютерную реализацию модели [2].

Составление схемы превращений является важнейшим этапом построения математической модели, учитывающей физико-химические основы протекания процесса. После анализа состава потока, поступающего в реактор, и имеющихся представлений о химизме процессов алкилирования бензола был составлен полный список реакций, протекающих в реакторе алкилирования. Термодинамическая возможность их протекания подтверждена расчетами изменения энергии Гиббса в ходе реакции ΔG. Расчет проводился с использованием программы Gaussian 98 методом PM3 с учетом технологических условий промышленного процесса, а именно температуры 395 К и давления 0,15 МПа (табл. 1).

Таблица 1

Основные реакции процесса алкилирования бензола этиленом

№ п/п	Реакция	ΔG, кДж/моль
1	Бензол + Этилен = Этилбензол	–47,9
2	Этилбензол + Этилен = Диэтилбензол	–61,4
3	Бензол + Диэтилбензол = 2Этилбензол	–13,6
4	Бензол + Триэтилбензол = Диэтилбензол + Этилбензол	–15,7
5	Этилен + Этилен = Бутилен	–73,8
6	Бензол + Бутилен = Вторичный бутилбензол	–11,3
7	Бензол + Пропилен = Изопропилбензол	–28,3
8	Толуол + Этилен = Этилтолуол	–54,6
9	2Бензол + Этилен = Дифенилэтан	–94,4
10	6Бензол = Коронен + 12Водород	–367,4
11	2Бензол + Этилен = 2Толуол	–138,0

При формализации схемы превращений углеводородов в ходе процесса следующие «тяжелые» компоненты, входящие в состав смолы, а именно триэтилбензол, дифенилэтан и коронен, объединены в один псевдокомпонент. Формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом выглядит следующим образом (рис. 1).

Согласно составленной схеме превращений углеводородов в ходе процесса алкилирования бензола этиленом, математическая модель процесса выглядит следующим образом [3]:

$$\begin{cases}
\frac{dC_{\text{бензол}}}{d\tau} = -W_1 - W_4 - W_5 - W_7 - W_8 - 2\cdot W_{10} - 6\cdot W_{11} - 2\cdot W_{12} \\
\frac{dC_{\text{этилен}}}{d\tau} = -W_1 - W_2 - W_3 - 2\cdot W_6 - W_9 - W_{10} - W_{12} \\
\frac{dC_{\text{этилбензол}}}{d\tau} = W_1 - W_2 + 2\cdot W_4 + W_5 \\
\frac{dC_{\text{диэтилбензол}}}{d\tau} = W_2 - W_3 - W_4 + W_5 \\
\frac{dC_{\text{бутилен}}}{d\tau} = W_6 - W_7 \\
\frac{dC_{\text{ВББ}}}{d\tau} = W_7 \\
\frac{dC_{\text{пропилен}}}{d\tau} = - W_8 \\
\frac{dC_{\text{ИПБ}}}{d\tau} = W_8 \\
\frac{dC_{\text{толуол}}}{d\tau} = -W_9 + 2\cdot W_{12} \\
\frac{dC_{\text{этилтолуол}}}{d\tau} = W_9 \\
\frac{dC_{\text{водород}}}{d\tau} = 12\cdot W_{11} \\
\frac{dC_{\text{смола}}}{d\tau} = W_3 + W_{10} + W_{11}
\end{cases}$$

где C_i – концентрация соответствующего i-го углеводорода; τ – время контакта; W – скорость химической реакции, ВББ – вторичный бутилбензол, ИПБ – изопропилбензол.

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

Скорости химических реакций записаны согласно закону действующих масс.

Следующим этапом моделирования является оценка кинетических параметров реакций. Согласно литературным данным [4], через изменение энергии Гиббса при образовании переходного состояния можно рассчитать энергию активации реакции, значение предэкспоненциального множителя из уравнения Аррениуса также может быть определено расчетным путем. Для бимолекулярной реакции имеем

$$E_a = \Delta G^{\neq} + RT,$$

где E_a – энергия активации химической реакции, Дж/моль; $\Delta G^{\neq}$ – изменение энергии Гиббса в реакции образования переходного состояния, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Принято считать, что лимитирующей стадией в механизме ароматического электрофильного замещения является стадия образования сигма-комплекса, возможность других стадий определять скорость процесса алкилирования экспериментально не доказана [5]. Отсюда следует, что для оценки значения энергии активации необходимо рассчитать термодинамические характеристики реакции образования переходного состояния для данной элементарной ста-

дии механизма. Термодинамические характеристики переходных состояний для реакций, входящих в схему превращений, были рассчитаны с использованием программного продукта Gaussian 98 методом PM3.

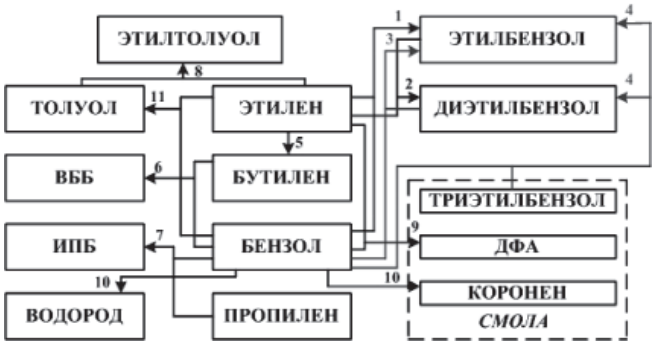


Рис. 1. Формализованная схема превращений в процессе алкилирования

При подборе предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса минимизировались отклонения между расчётными и экспериментальными данными по каждому из параметров с использованием программы, разработанной в среде программирования Delphi 7. Выборку экспериментальных данных составили данные с установки алкилирования бензола этиленом в период с 2010 по 2012 год. Константы скоростей реакций рассчитаны по уравнению Аррениуса. Результаты оценки кинетических параметров реакций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии Гиббса реакций образования переходных состояний и кинетические параметры реакций процесса алкилирования

№ п/п	Реакция	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль	E_a, кДж/моль	k_0, $м^3 \cdot моль^{-1} \cdot ч^{-1}$	k, $м^3 \cdot моль^{-1} \cdot ч^{-1}$
1	Бензол + Этилен = Этилбензол	22,0	25,3	$5{,}25 \cdot 10^3$	$2{,}37 \cdot 10^1$
2	Этилбензол + Этилен = Диэтилбензол	16,1	19,4	$0{,}65 \cdot 10^2$	$1{,}77 \cdot 10^{-1}$
3	Бензол + Диэтилбензол = 2Этилбензол	67,7	70,9	$7{,}10 \cdot 10^8$	$2{,}99 \cdot 10^{-1}$
4	Бензол + Триэтилбензол = Диэтилбензол + Этилбензол	38,1	41,3	$2{,}36 \cdot 10^7$	$8{,}15 \cdot 10^1$
5	Этилен + Этилен = Бутилен	48,8	52,1	$3{,}18 \cdot 10^6$	$4{,}10 \cdot 10^{-1}$
6	Бензол + Бутилен = Вторичный бутилбензол	15,2	18,5	$1{,}10 \cdot 10^6$	$3{,}93 \cdot 10^3$
7	Бензол + Пропилен = Изопропилбензол	16,9	20,2	$1{,}00 \cdot 10^6$	$2{,}13 \cdot 10^3$
8	Толуол + Этилен = Этилтолуол	23,6	26,9	$4{,}00 \cdot 10^4$	$1{,}11 \cdot 10^1$
9	2Бензол + Этилен = 2Толуол	22,0	25,3	$1{,}85 \cdot 10^2$	$8{,}34 \cdot 10^{-2}$

Адекватность модели подтверждена путем сравнения рассчитанных на модели значений и экспериментальных данных за длительный период эксплуатации установки (погрешность расчетов не превышает 6%).

Для внедрения математической модели на производство и ее апробации разработана технологическая моделирующая система с применением среды программирования Delphi 7. Активное окно моделирующей системы и окно редактирования характеристик реакций представлено на рис. 2 и 3 соответственно.

Разработанная компьютерная моделирующая система позволяет проводить оценку и уточнение кинетических параметров модели реактора, выполнять мониторинг текущей работы установки алкилирования, проводить исследования по влиянию различных технологических параметров на эффективность процесса, осуществлять оптимизацию технологических режимов работы реактора при различном составе сырья.

Результаты исследования и их обсуждение

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.

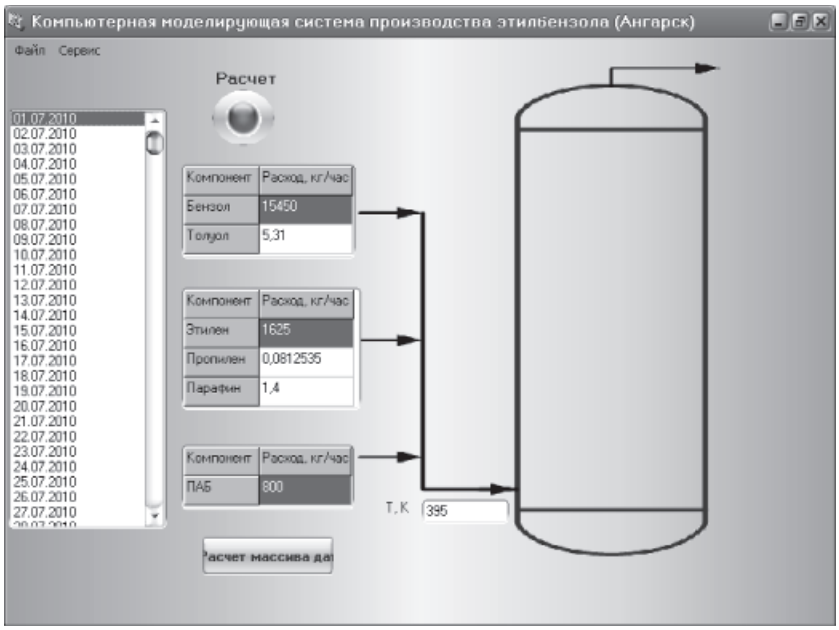
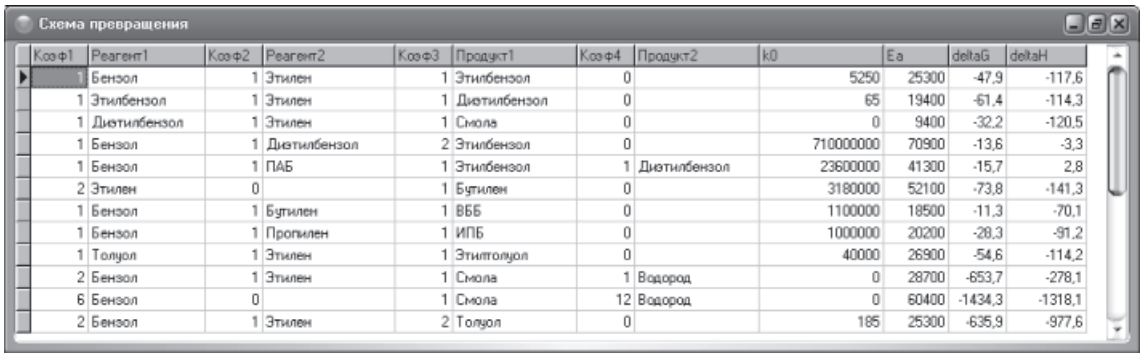


Рис. 2. Активное окно моделирующей системы процесса алкилирования



КоэФ1	Реагент1	КоэФ2	Реагент2	КоэФ3	Продукт1	КоэФ4	Продукт2	k0	Ea	deltaG	deltaH
1	Бензол	1	Этилен	1	Этилбензол	0		5250	25300	-47,9	-117,6
1	Этилбензол	1	Этилен	1	Диэтилбензол	0		65	19400	-61,4	-114,3
1	Диэтилбензол	1	Этилен	1	Смола	0		0	9400	-32,2	-120,5
1	Бензол	1	Диэтилбензол	2	Этилбензол	0		710000000	70900	-13,6	-3,3
1	Бензол	1	ПАБ	1	Этилбензол	1	Диэтилбензол	23600000	41300	-15,7	2,8
2	Этилен	0		1	Бутилен	0		3180000	52100	-73,8	-141,3
1	Бензол	1	Бутилен	1	ВББ	0		1100000	18500	-11,3	-70,1
1	Бензол	1	Пропилен	1	ИПБ	0		1000000	20200	-28,3	-91,2
1	Толуол	1	Этилен	1	Этилтолуол	0		40000	26900	-54,6	-114,2
2	Бензол	1	Этилен	1	Смола	1	Водород	0	28700	-653,7	-278,1
6	Бензол	0		1	Смола	12	Водород	0	60400	-1434,3	-1318,1
2	Бензол	1	Этилен	2	Толуол	0		185	25300	-635,9	-977,6

Рис. 3. Окно редактирования характеристик реакций

Реконструкция смесительной камеры предполагает дооборудование ее новыми смесительными устройствами фирмы Zulzer, представляющими 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 газообразного этилена. В настоящее время подвод этилена через смесители Zulzer не осуществлен.

С применением разработанной математической модели процесса алкилирования бензола этиленом, а также экспериментальных данных с установки производства этилбензола проведено исследование и оценка целесообразности реконструкции смесительного устройства реакторного блока. Сопоставительный анализ производственных данных, полученных на ОАО «Ангарский завод полимеров», проведен за 2 периода работы установки: период до реконструкции смесительной камеры 30.04.2012–30.09.2012 и после 02.10.2012–18.12.2012. На рис. 4 представлены результаты мониторинга работы промышленной установки до и после реконструкции.

Как видно из рис. 4, расход этилбензола из реактора алкилирования бензола этиленом после реконструкции смесительной камеры увеличился (в среднем на 20%).

На рис. 5 представлено сравнение селективности процесса алкилирования до и после реконструкции смесительного оборудования.

Рис. 5 показывает, что селективность процесса алкилирования бензола этиленом после реконструкции снизилась незначительно (в среднем на 2%).

Об интенсификации процесса алкилирования после установления смесительных «стержней» также косвенно можно судить по увеличению температуры на выходе из реактора (рис. 6).

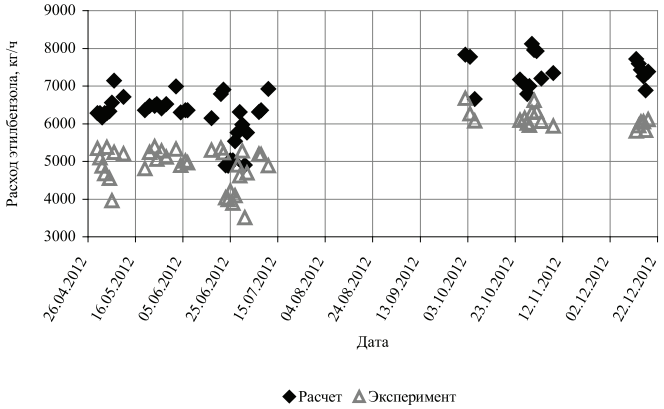


Рис. 4. Расход этилбензола из реактора алкилирования до и после реконструкции

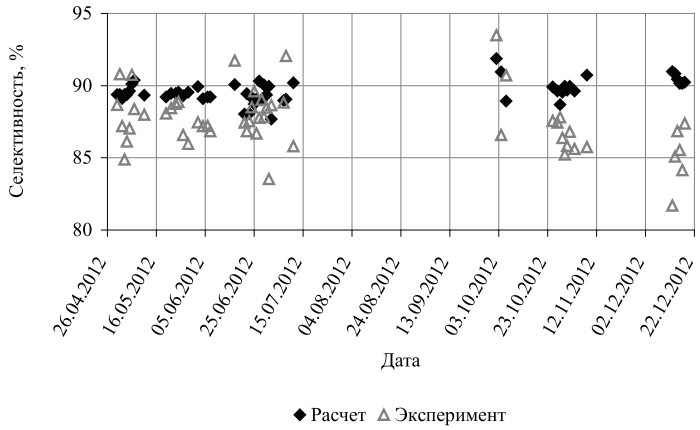


Рис. 5. Селективность процесса алкилирования до и после реконструкции

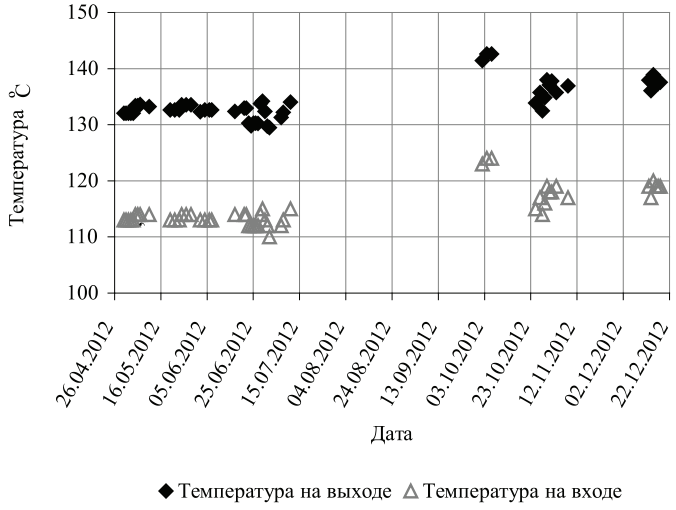


Рис. 6. Температура на входе в реактор и на выходе из реактора до и после реконструкции

Из рис. 6 видно, что температура на входе в реактор после реконструкции смесительного оборудования увеличилась на 4 °С, а температура на выходе из реактора увеличилась в среднем на 5 °С.

Заключение

В результате расчетов с использованием разработанной математической модели процесса алкилирования бензола этиленом на хлоридалюминиевом катализаторе

установлено, что, выход целевого продукта – этилбензола – повысился в среднем на 20 % (рис. 4), при этом несколько снизилась селективность процесса (рис. 5) в силу протекания побочных реакций с образованием изопропилбензола и толуола. Вместе с тем в результате интенсификации процесса алкилирования расход хлорида алюминия уменьшился в среднем на 3 %, что повлекло за собой снижение содержания катионов алюминия в сточных водах установки.

Таким образом, реконструкция смесительной камеры реакторного блока установки алкилирования бензола этиленом позволила интенсифицировать процесс алкилирования, что привело к повышению выхода целевого продукта – этилбензола, а также к снижению расхода катализаторного комплекса и, как следствие, к снижению концентрации катионов алюминия в сточных водах установки.

Список литературы

1. Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С. 80–86.

2. Долганова И.О., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 109–112.

3. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. – М.: Химия, 1991. – 256 с.

4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1984.– 463 с.

5. Органическая химия. Часть 2-я / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 544 с.

References

1. Ivashkina E.N., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Kirgina M.V., Faleev S.A., Kravtsov A.V. // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2011 T. 319 no. 5 pp. 80–86

2. Dolganova I.O., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D. // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2011 T. 319 no. 3 pp. 109–112

3. Beskov V.S., Flokk V. Modelirovanie kataliticheskih processov i reaktorov. M: Himija, 1991.– 256 p.

4. Jemanujel' N.M., Knorre D.G. Kurs himicheskoj kinetiki. M.: Vyssh. shk., 1984. 463 p.

5. Organicheskaja himija. Chast' 2-ja / O.A. Reutov, A.L. Kurc, K.P. Butin. M.: Binom. Laboratorija znanij, 2009. 544 p.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЛУТАТИОНА С ИОНАМИ РТУТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Дорожко Е.В., Короткова Е.И., Воронова О.А., Плотников Е.В., Вишенкова Д.А., Дерина К.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: evd@tpu.ru

В работе исследованы комплексообразующие свойства глутатиона с ионами ртути Hg^{2+} и Hg_2^{2+} потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Глутатион выбран в качестве стандартного вещества из тиоловых соединений, способного образовывать устойчивые комплексы с ионами ртути Hg^{2+} и Hg_2^{2+}. Таким образом, на основании значений констант устойчивости комплексов ионов ртути (I) и (II) с глутатионом можно сделать вывод, что наиболее стабильным является комплекс ионов двухвалентной ртути состава $Hg[GS]_2$. Это позволяет предположить, что он формируется быстрее, чем комплекс $Hg_2[GS]_2$ в случае совместного присутствия ионов ртути (I) и (II) в системе, что согласуется с литературными данными. Методом потенциометрии определены составы комплексов ртуть – глутатион и их константы устойчивости. Выявлено, что комплекс состава $Hg[GS]_2$ (1:2) обладает большей устойчивостью, чем $Hg_2[GS]_2$ (1:1). Метод спектрофотомерии использован для сравнения полученных результатов по составу комплекса $Hg[GS]_2$ (1:2), которые согласуются с данными потенциометрического метода.

Ключевые слова: комплексные соединения, глутатион, ионы ртути, потенциометрия, спектрофотометрия

STUDY OFCOMPLEXING PROPERTIES OFGLUTATHIONEANDMERCURY IONSP OTENTIOMETRYSPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Dorozhko E.V., Korotkova E.I., Voronova O.A., Plotnikov E.V., Vishenkova D.A., Derina K.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: evd@tpu.ru

The paper studies the complexing properties of glutathione with mercury ions Hg^{2+} and Hg_2^{2+} by potentiometric and spectrophotometric methods. Glutathione was chosen as a standard substance of thiol compounds capable of forming stable complexes with mercury ions Hg^{2+} and Hg_2^{2+}. Thus, based on the values of stability constants of complexes of mercury (I) and (II) with glutathione, we can conclude that the most stable complex is of mercuric ions $Hg[GS]_2$. This suggests that it is formed faster than complex $Hg_2[GS]_2$ in the case of co-presence of ions of mercury (I) and (II) system, which is consistent with literature data Potentiometric method identified the complex mercury-glutathione and their stability constants. It was revealed that the complex composition of $Hg[GS]_2$ (1:2) is more resistant than $Hg_2[GS]_2$ (1:1). Spectrophotometry method was used to compare the results obtained on the composition of the complex $Hg[GS]_2$.

Keywords: complex compounds, glutathione, mercury ions, potentiometry, spectrophotometry

За последнее время проявляется повышенный интерес к изучению комплексообразования между ионами тяжелых металлов и биологически-активными лигандамитиоловых соединений [7, 10]. Токсичность ртути проявляется главным образом за счет взаимодействия с тиоловыми группами белковых молекул, образующих устойчивые комплексы, опасные для здоровья человека [11]. К тому же, высокое сродство SH-групп тиоловых соединений относительно катионов ртути Hg^{2+} и Hg_2^{2+} может использоваться в аналитических и диагностических целях [11]. Кроме того, исследования комплексообразования тиоловых соединений с ионами ртути представляют интерес в клинической биохимии, фармакологии, химии координационных соединений и в области защиты окружающей среды [5, 12].

В настоящее время известно немного научных работ по исследованию комплексообразования тиоловых соединений с ионами ртути разными методами [6, 9, 14]. В работах представлены данные по физико-химическим характеристикам комплексов тиоловых соединений с ртутью, не согласующиеся между собой. Вероятно, это связанно с тем, что при исследовании комплексообразования используются разные реакционные среды, отличающиеся значением pH, концентрациями исходных веществ, ионной силой раствора и другими параметрами [13].

В работе для исследования комплексообразующих свойств тиоловых соединений был выбран глутатион как стандартное вещество. В работе проведено детальное исследование состава вероятных комплексов системы глутатион-ртуть, преобладающих в растворе, определены их константы устойчивости методом потенциометрии. В качестве метода сравнения для определения состава комплекса $Hg[GS]_2$ был выбран метод спектрофотометрии. Выбор

данных методов для исследования явления комплексообразования не случаен, т.к. из большинства методов потенциометрия и спектрофотометрия являются простыми в аппаратурном применении и не требуют дорогостоящих реактивов.

Материалы и методы исследования

Для определения состава комплекса $Hg(GS)_2$ и его константы устойчивости ($lg\beta_2$) в работе использовалась установка для измерения ЭДС системы, платиновый и хлорид-серебрянные электроды, растворы солей $Hg(NO_3)_2$ ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Постоянство ионной силы поддерживалось раствором KNO_3 (1 моль/л). Использовался свежеприготовленный раствор GSH (5 моль/л), из которого методом последовательного разбавления готовили другие растворы GSH. Определение потенциала системы проводили в боратном буферном растворе (pH 9,18). Исследуемый раствор продували инертным газом азотом для удаления следов кислорода.

Спектрофотометрические исследования комплексообразования системы Hg(II)-GSH проводились на спектрофотометре СФ-46, с помощью кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Диапазон длины волн для поиска максимума спектра комплекса устанавливался в области 180–250 нм с погрешностью ±0,1 нм. В качестве раствора сравнения использовали бидистиллированную воду.

Методика потенциометрического титрования

В тщательно промытую ячейку вводили 25 мл боратного буферного раствора, 0,1 мл раствора KNO_3 (1 моль/л) и точно измеренные объемы по 0,1 мл раствора $Hg(NO_3)_2$ ($3 \cdot 10^{-6}$ моль/л). При непрерывном пропускании через раствор азота замеряли через каждые 5 мин. ЭДС до установления постоянного значения. Из градуировочной бюретки последовательно вводили по 0,1 мл растворов GSH разных порядков. После введения новой порции раствора GSH и перемешивания с помощью инертного газа определяли значение ЭДС. Рассчитывали концентрацию GSH в ячейке после введения каждой порции.

Результаты исследования и их обсуждения

Исследование комплексообразования системы ртуть-глутатион методом потенциометрии

Из литературных данных известно, что потенциометрические методы широко используются для исследования комплексообразования [2–3].

Если ион ртути Hg^{2+} с частицами лиганда GS^- образуют последовательный ряд комплексов: $Hg^{2+}[GS^-]_i$ (i = 0, 1, n), то в условиях равновесия общая концентрация ионов металла-комплексообразователя будет связана с концентрациями ступенчатообразующихся отдельных комплексов $[Hg^{2+}GS^-_1]$, концентрацией не связных в комплекс ионов металла $[Hg^{2+}]$ и лиганда $[GS^-]$ соотношениями:

$$C(Hg^{2+}) = \sum_{i=0}^{n} [Hg(GS)_i] = [Hg^{2+}] \sum_{i=0}^{n} \beta_i [GS_i], \quad (1)$$

где

$$\beta_i = \frac{[Hg(GS)_i]}{[Hg^{2+}]}, \quad (2)$$

где β_i – общая концентрационная константа восстановления комплекса.

Когда на электроде протекает реакция $Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg^0$, устанавливается потенциал, равный

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{2F} LnC(Hg^{2+}). \quad (3)$$

Подставляя уравнение (1) в (3) получаем:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln C(Hg^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln \sum_{i=0}^{n} \beta_i [GS]_i. \quad (4)$$

Следует отметить, что значение формального электродного потенциала в данных формулах $E^{0'}_{Hg^{2+}/Hg^0}$ отличается от стандартного потенциала $E^{0'}_{Hg^{2+}/Hg^0}$ включением значений коэффициента активности и диффузионного потенциала. Использование индифферентного электролита позволяет практически элиминировать диффузионный потенциал.

Анализ экспериментальных зависимостей E от концентраций ионов Hg^{2+} и лиганда GS^- при различных их соотношениях на основе уравнения (4) позволяет определить параметры процесса комплексообразования – число лигандов (n) и константу устойчивости комплекса GSH-Hg(II) ($lg\beta_2$).

При постоянстве $[GS^-]$, когда $C_{GS} >> C_{Hg2+}$ и $[GS^-] \approx C_{GS^-} \approx$ const, должна наблюдаться линейная зависимость E от LnC_{Hg2+} с коэффициентом наклона RT/zF. С другой стороны, при $C_{GS} >> C_{Hg2+}$, как правило, начиная с определенных, достаточно высоких C_{GS}, в растворе присутствует практически один комплекс $Hg^{2+}GS^-_n$. В этом случае

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{2F} \ln \beta_n + \frac{RT}{2F} \ln C(Hg^{2+}) - \frac{nRT}{2F} \ln C(GS^-) \quad (5)$$

и при C_{Hg2+} = const должна иметь место линейная зависимость E от ln C_{GS^-}, из коэффициента наклона которой можно определить n:

$$\mathrm{tg}\alpha = -\frac{nRT}{zF}. \qquad (6)$$

Значение $E^{0/}_{Hg2+/Hg0}$ определяют в системе, не содержащей комплексообразующих частиц, а только ионы ртути Hg^{2+} по уравнению:

$$E^{0'}_{Hg^{2+}/Hg^0} = E_{изм1} - \frac{RT}{2F}\ln C(Hg^{2+}). \qquad (7)$$

Экстраполируя прямую E – ln C_{GS} к значению ln C_{GS} = 0, можно найти $E_{изм2}$ и согласно уравнению (8) определить ln β_n:

$$E_{изм2} = E^{0'}_{Hg^{2+}/Hg^0} - \frac{RT}{zF}\ln\beta_n. \qquad (8)$$

Результаты потенциометрического титрования для участка прямолинейной зависимости потенциала системы от логарифма концентраций GSH представлены на рис. 1.

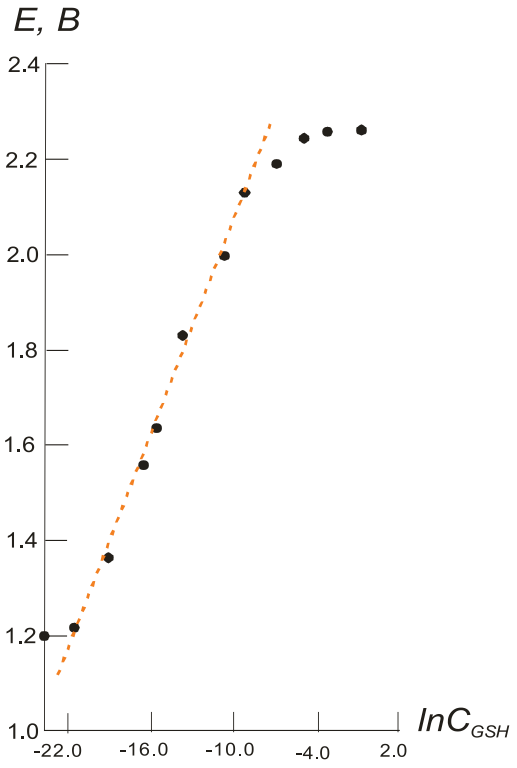


Рис. 1. Зависимость потенциала системы ртуть (II) – глутатион (E, B) от ln C_{GSH}. Концентрация ионов Hg^{2+} 3·10⁻⁶ моль/л

На основании экспериментальных данных угол наклона прямолинейной части составил: tgα = –0,073. Подставляя данное значение в уравнение (6), было определено количество лигандовn = 2,48 ≈ 2. Согласно рис. 1 величина потенциала системы не содержащей лиганды GS^-, а только ионы Hg^{2+}, составила $E_{изм1}$ = + 1,20 В. При подстановке данного значения в уравнение (7) было определено $E^{0'}_{Hg^{2+}/Hg^0}$ =+ 1,607 В. Экстраполируя прямую E – lnC_{GS} к значению ln C_{GS} = 0 и используя уравнение (8), была определена константа устойчивости комплекса $Hg[GS]_2$ lnβ2 = 88,39 или logβ_2 = 38,38.

Анализ экспериментальных зависимостей E от концентраций ионов одновалентной ртути Hg_2^{2+} и лигандов GS^- при различных их соотношениях, используя аналогичный алгоритм исследования по формулам (1)–(8), позволил определить параметры процесса комплексообразования для комплекса одновалентной ртути $Hg_2[GS]_2$.

Была определена константа устойчивости комплекса $Hg_2[GS]_2$ lnβ_2 = 36,03 или logβ_2 = 15,64.

Таким образом, на основании значений констант устойчивости комплексов ионов ртути (I) и (II) с глутатионом можно сделать вывод, что наиболее стабильным является комплекс ионов двухвалентной ртути состава $Hg[GS]_2$. Это позволяет предположить, что он формируется быстрее, чем комплекс $Hg_2[GS]_2$ в случае совместного присутствия ионов ртути (I) и (II) в системе, что согласуется с литературными данными [11].

Исследование комплексообразования системы ртуть-глутатион методом спектрофотометрии

Метод спектрофотометрии был выбран для сравнения полученных результатов по составу комплекса $Hg[GS]_2$ с методом потенциометрии.

Максимум спектров поглощения Hg(II) ($C_{Hg(NO3)2}$ = 1,5·10⁻⁵ моль/л) и GSH (C_{GSH} = 1,5·10⁻⁵ моль/л) соответствуют значениям $l_{Hg(II)}$ = 200 нм и l_{GSH} = 195 нм (рис. 2). При совместном присутствии Hg(II) и GSH появляется новый спектр поглощения при 220 нм, соответствуя спектру поглощения комплексного соединения системы Hg(II) – GSH. В дальнейшем оптическую плотность измеряли при l = 220 нм.

По кривой насыщения (рис. 3) методом молярных соотношений [15] найдены оптимальные мольные соотношения компонентов комплексного соединения Hg(II) – GSH при l = 220 нм, которые равны 1:2.

Таким образом, в данных условиях эксперимента был обнаружен спектр поглощения комплексного соединения $Hg[GS]_2$ при l = 220 нм. Количество лигандов GS^-, входящих в состав комплекса, равно 2, что подтверждает полученные данные по составу комплекса $Hg[GS]_2$ методом потенци0 ометрии.

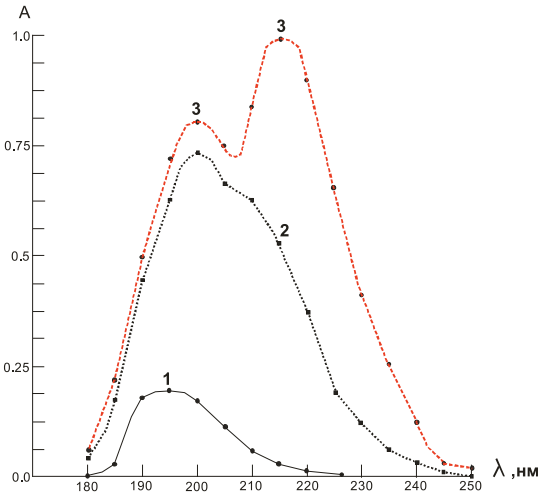


Рис. 2. Спектры поглощения систем ртуть – глутатион в водных средах:
1 – GSH (C_{GSH} = 1,5·10^{-5} моль/л);
2 – $Hg(NO_3)_2$ ($C_{Hg(NO3)2}$ = 1,5·10^{-5} моль/л);
3 – комплекса Hg(II)-GSH (C_{GSH} = 1,5·10^{-5} моль/л и $C_{Hg(NO3)2}$ = 1,5·10^{-5} моль/л)

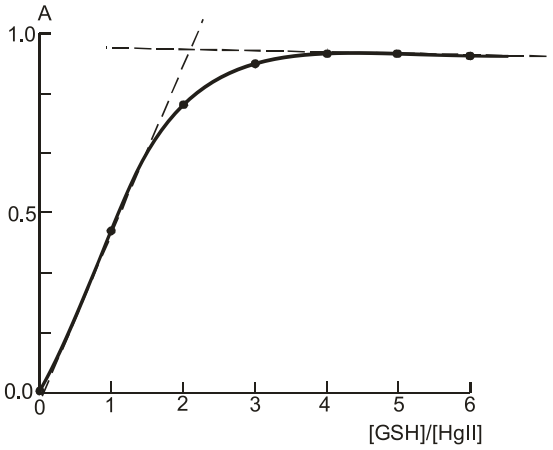


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора А от мольного соотношения [GSH]/[HgII]

В результате исследований методом потенциометрии определены составы комплексов $Hg_2[GS]_2$ и $Hg[GS]_2$. Количество лигандов в обоих случаях равно 2. Методом потенциометрии определены константы устойчивости комплексов: $\log\beta_2$ = 38,38 для комплекса $Hg[GS]_2$ и $\log\beta_2$ = 15,64 для комплекса $Hg_2[GS]_2$. Выявлено, что комплекс состава $Hg[GS]_2$ (1:2) обладает большей устойчивостью, чем комплекс состава $Hg_2(GS)_2$ (1:1). Методом спектрофотометрии получены результаты по составу комплекса $Hg[GS]_2$ (1:2), которые согласуются с данными потенциометрического метода.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации 14.124.13.7366-МК.

Список литературы

1. Булатов М.И., Калинкин М.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1986. – С. 432.
2. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. – Ленинград: «Химия», 1985. – С. 207.
3. Практикум по электрохимиипод ред. Б.Б. Дамаскина. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 287.
4. Alan P. Arnold and Alan.I., Canty Can. J. Chern., 1983, no 61, p. 1428
5. Ballatori N. and Clarcson T. W., Science, 1982, no 63, p. 216.
6. Bramanti E.,D'Ulivo A.,Lampugnani L.,Raspia G. and Zambonia R., J. Anal. At. Spectrom., 1999, no 14, pp.179–185.
7. Emteborg H., Hadgu N. and Baxter D. C.,Anal. At. Spectrom.,1994, Vol. 32, no. 9, pp. 106–112.
8. Mazen Y. Hamed, Journal of Inorganic Biochemistry, 1988, pp. 67–72.
9. Paul D. Oram, Xiaojun Fang, and Quintus Fernando, Chem. Res. Toxicol., 1996, Vol. 9, no 4, pp. 709–712.
10. Puk R. and Weber J. H., Appl. Organomet. Chem., 1994, Vol. 8, no. 5, pp. 293–301.
11. Ramaswamy S.G. and Jakoby W.B. Methods Enzymol., 1987, Vol. 143, pp. 201–211.
12. Robert J. M. and Rabenstein D. L., Anal. Chem., 1991, no. 63, p. 2674.
13. SemihaCakır, Ender Bicer, Osman Cakır, 2000, Electrochemistry Communications 2, pp. 124–129.
14. Starý J. andKratzer K., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1988, Vol. 126, no 1, pp. 69–75.
15. Stricks W. and Kolthoff I. M., J.Am. Chem. Soc., 1953, no 75, p. 5673.

References

1. Bulatov M.I., Kalinkin M.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza. M.: Ximiya, 1986. pp. 432.
2. Kravcov V.I. Ravnovesie i kinetika e'lektrodnyx reakcijkompleksov metallov. Leningrad: «Ximiya», 1985. pp. 207.
3. Praktikum po e'lektroximii pod red. B.B. Damaskina. m.: Vysshayashkola, 1991. pp. 287.
4. Alan P. Arnold and Alan.I., *Canty Can. J. Chern.*, 1983, no. 61, p. 1428.
5. Ballatori N. and Clarcson T. W., *Science*, 1982, no 63, p. 216.
6. Bramanti E.,D'Ulivo A.,Lampugnani L.,Raspia G. and Zambonia R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, no 14, pp. 179–185.
7. Emteborg H., Hadgu N. and Baxter D. C.,*Anal. At. Spectrom.*,1994, Vol. 32, no. 9, pp. 106–112.
8. Mazen Y. Hamed, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1988, p. 67–72
9. Paul D. Oram, Xiaojun Fang, and Quintus Fernando, *Chem. Res. Toxicol.*, 1996, Vol. 9, no 4, pp. 709–712.
10. Puk R. and Weber J. H., *Appl. Organomet. Chem.*, 1994, Vol. 8, no. 5, pp. 293–301.
11. Ramaswamy S.G. and Jakoby W.B. *Methods Enzymol.*, 1987, Vol. 143, pp. 201–211.
12. Robert J. M. and Rabenstein D. L., *Anal. Chem.*, 1991, no 63, p. 2674.
13. Semiha Cakır, Ender Bicer, Osman Cakır, 2000, *Electrochemistry Communications 2,* pp.124–129.
14. Starý J. andKratzer K., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1988,* Vol. 126, no 1, pp. 69–75.
15. Stricks W. and Kolthoff I. M., *J.Am. Chem. Soc.*, 1953, no 75, p. 5673.

Рецензенты:

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Колпакова Н.А., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.011

ПОВЫШЕНИЕ РЕСУРСА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЫРЬЯ НА УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Платонов В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

С использованием разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ компьютерной моделирующей системы на физико-химической основе [2, 3] выполнен мониторинг промышленной установки получения олефинов, действующей в структуре завода ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ». Проведенный мониторинг позволил оценить степень дезактивации катализатора коксогенными соединениями и рекомендовать оптимальный график расхода воды в реактор дегидрирования. Выполнена сравнительная оценка различных сырьевых циклов работы платиносодержащих катализаторов дегидрирования и показано, что причиной пониженной выработки целевого продукта стало изменение состава перерабатываемого сырья в сторону увеличения содержания в нем легких углеводородов, отличающихся более низкой реакционной способностью в отношении целевых реакций. Анализ экспериментальных данных с установки дегидрирования и численное моделирование позволили найти оптимальный состав сырья для рассматриваемого процесса, который определяется реакционной способностью углеводородов. Выработаны рекомендации по оптимизации состава сырья на установке получения олефинов, что позволит увеличить производство продукта на 3–4 тонны в сутки.

Ключевые слова: ресурс сырья, дегидрирование, математическая модель, катализатор

INCREASING CAPACITY OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION FACILITIES OLEFINS

Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Frantsina E.V., Platonov V.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

By means of the developed at the Chemical Engineering Department of TPU computer modeling system on the physico-chemical basis [2,3] the monitoring of industrial plant for producing olefins in the current structure of the plant LAB-LABS LTD «KINEF» was carried out. The monitoring allowed to estimate the degree of calalyst deactivation by the coke substances and to recommend optimal schedule of water flow in dehydrogenation reactor. A comparative evaluation of different raw cycles of platinum-dehydrogenation catalysts and shown to cause reduced production of the desired product was the change in the composition of the feedstock in the direction of increasing content in the light hydrocarbons other than a lower reactivity with a target reactions. Analysis of experimental data from dehydrogenation unit and numerical modeling allowed to find optimal structure of raw materials for reviewed process, which determines by reactivity of hydrocarbons. Recommendations on the optimization of raw materials at the facility for producing olefins were made. These recommendationsallows to increase the yield of desired product on 3–4 tons per day.

Keywords: resource materials, dehydrogenation, the mathematical model, the catalyst

Анализ состояния российских нефтеперерабатывающих заводов указывает на необходимость комплексного подхода к решению проблемы оптимального распределения сырья между промышленными установками риформинга, изомеризации, гидродепарафинизации и др.

Такой комплексный подход в современной нефтепереработке возможен при внедрении на НПЗ интеллектуальных компьютерных систем на физико-химической основе, способных оптимизировать схему распределения сырья на действующем предприятии с тем, чтобы обеспечить ресурсосбережение при выпуске экологически чистого моторного топлива, полуфабрикатов нефтехимии на основе учета углеводородного состава сырья и потенциала катализатора.

Кроме того, такие системы позволят моделировать различные варианты структуры гибкой химико-технологической системы и прогнозировать ресурсоэффективные режимы эксплуатации применяемых катализаторов с учетом предъявляемых требований к качеству производимой продукции. Это в конечном итоге позволит ответить на вопрос: каким образом модернизировать поточную схему современного российского НПЗ (какие технологии внедрить) для того, чтобы обеспечить выпуск моторных топлив с повышенными экологическими и эксплуатационными показателями, а также обеспечить загрузку мощностей «нефтехимического звена завода» с учетом специфики перерабатываемого на данном предприятии сырья.

В настоящее время одним из направлений использования олефинов является получение линейных алкилбензолов (ЛАБ). ЛАБ представляют собой смесь углеводородов ароматического ряда, которые после сульфирования используют в качестве полуфабриката при производстве синтетических моющих средств. Процесс производства ЛАБ является многостадийным. На установке предфракционирования про-

исходит выделение н-парафинов C_{10}–C_{13}, затем полученные парафины подвергают дегидрированию на платиносодержащем катализаторе. На третьем этапе происходит алкилирование бензола моноолефинами с получением ЛАБ. Завершающей является сульфирование ЛАБ с получением линейных алкилбензолсульфонатов [1,5].

Одной из основных проблем, возникающих в производстве ЛАБ, является продление срока службы катализатора путем подбора оптимальных режимных параметров проведения процесса дегидрирования. Выполнить подобную оптимизацию технологических режимов работы промышленной установки позволяет непрерывный мониторинг активности катализатора с учетом изменения состава перерабатываемого сырья с использованием компьютерной моделирующей системы.

Мониторинг и оптимизация активности катализатора дегидрирования с учетом изменения состава перерабатываемого сырья на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» с использованием компьютерной моделирующей системы

Реактор дегидрирования с загруженным свежим платиносодержащим катализатором был запущен в эксплуатацию 13 марта 2012 года. Выполненные с использованием компьютерной моделирующей системы расчеты позволили оценить изменение активности и селективности катализатора в период его работы с начала сырьевого цикла (17.03.2012 г. по 23.03.2013 г.). Результаты расчетов приведены на рис. 1–3.

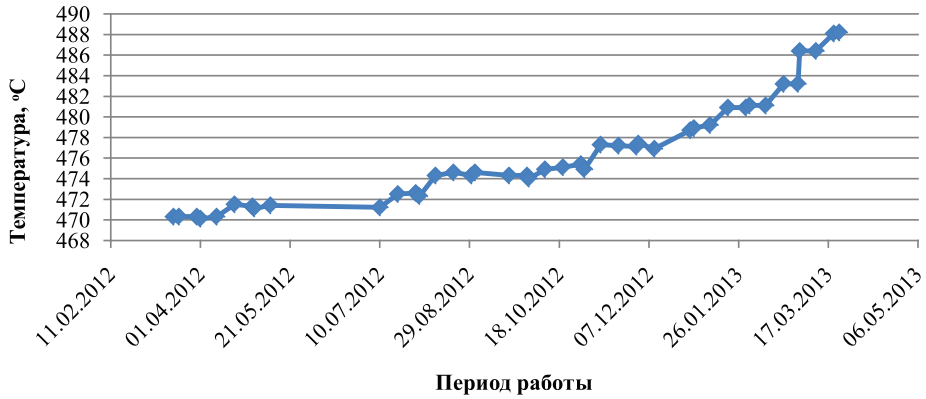


Рис. 1. График роста температуры на входе в реактор дегидрирования

В процессе дегидрирования из-за образования коксогенных структур необходимо периодическое увеличение температуры для поддержания оптимальной активности катализатора (рис. 2).

Повысить ресурс работы платиносодержащего катализатора позволило внедрение в 2010–2011 гг. в Единую тематическую витрину данных ООО «КИНЕФ» компьютерной моделирующей системы, обеспечивающей расчет оптимального режима подачи воды в реактор дегидрирования с целью снижения интенсивности коксообразования [1].

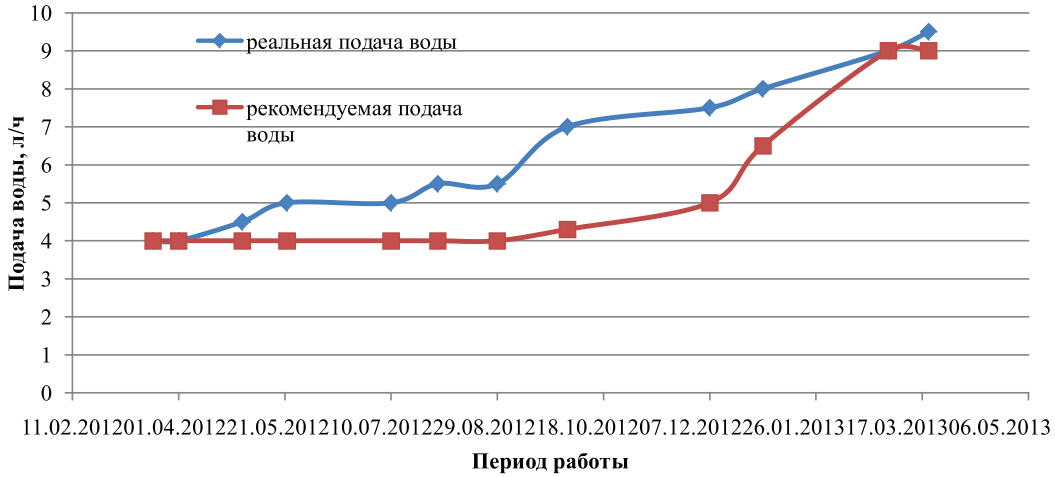


Рис. 2. Реальный и расчетный график подачи воды в реактор дегидрирования

При этом постепенное увеличение подачи воды в процессе дегидрирования уменьшает интенсивность реакций коксообразования, что способствует продлению срока службы катализатора.

В начальный период эксплуатации катализатора при низком содержании кокса и воды поддерживался на постоянном уровне с начала цикла и до мая 2012 года (4,5 л/ч).

При увеличении степени дезактивации катализатора коксом требуется поддерживать более высокий расход воды в реакторе дегидрирования для обеспечения равновесия реакции коксообразования и окисления промежуточных продуктов уплотнения. Поэтому, начиная с конца мая 2012 года и до конца текущего сырьевого цикла, велась переменная подача воды увеличивающимися порциями, что отразилось на состоянии катализатора.

Наиболее высокий темп закоксовывания платиносодержащего катализатора уже заметен, начиная с октября 2012 года, когда температура проведения процесса была заметно увеличена до 474–475 °С и далее до 478–479 °С. В этот период расход воды в реакторе был увеличен до 7–7,5 л/ч. По сравнению с постоянным графиком расхода воды (4 л/час) степень дезактивации катализатора дегидрирования коксом оказалась ниже на 0,3–0,4 % мас., что соответствует 3–4 месяцам работы катализатора.

Таким образом, за 9 месяцев работы температура входа в реактор дегидрирования была увеличена на 9,1 °С, при этом подача воды была увеличена с 4,5 до 7,5 л/ч.

Причем за последний месяц работы установки температура в реакторе дегидрирования была повышена почти на 5 °С (с 483 до 488 °С), а подача воды увеличена до 9 л/ч.

Согласно расчетам на модели содержание кокса на поверхности катализатора в конце декабря 2012 г. составляло 1 % мас., а в конце сырьевого цикла (23 марта 2013 г.) – 2 % мас.

В период работы установки с 17.03.2012 по 23.03.2013 г. концентрация олефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования поддерживалась на уровне 8,5–9,6 % мас., что обеспечивало заданную выработку ЛАБ на уровне 174–176 т/сут. При этом уровень побочных продуктов – диолефинов – вплоть до середины марта 2013 г. сохранялся стабильно невысоким (0,5–0,7 % мас.), в конце сырьевого цикла при резком повышении температуры он увеличился до 0,85 % мас. (рис. 3). Относительная погрешность расчета на модели не превысила 4–5 %.

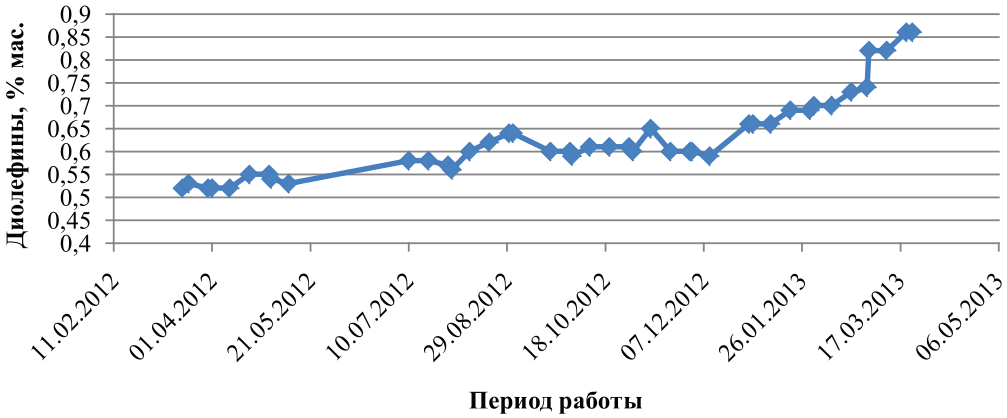


Рис. 3. Концентрация диолефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования

Сравнение различных циклов работы катализатора дегидрирования

Сравнение четырех последних циклов работы катализатора дегидрирования при различных режимах подачи воды в реактор позволило сделать выводы, о том, что экономический эффект от внедрения рекомендаций по динамической подаче воды в систему связан:

1) с увеличением длительности рабочего цикла катализатора дегидрирования;

2) с увеличением среднесуточной выработки ЛАБ.

Так, длительность двух последних рабочих циклов (2011–2012 и 2012–2013 гг.) составляет около 370 дней (таблица), что на 40 дней больше по сравнению с рабочим циклом 2010–2011 гг. (подача воды увеличивающимися порциями началась с середины цикла) и на 90 дней больше по сравнению с циклом 2008–2009 года (вода подавалась постоянными порциями по 4 л/ч), что соответствует продлению срока службы катализатора на 15 и 30 % соответственно.

Стоит отметить, что в последнем сырьевом цикле поддерживался достаточно плавный график подъема температуры входа

сырья в реактор, что, в свою очередь, свидетельствует об ослаблении процессов дезактивации катализатора за счет более полного окисления промежуточных коксогенных структур водой (в цикле с увеличивающейся подачей воды).

Сравнение основных показателей четырех циклов работы катализатора при различных режимах подачи воды

Показатель	Октябрь 2008 – июль 2009 (постоянная подача воды 4 л/ч)	Март 2010 – март 2011 (увеличивающаяся подача воды с середины цикла)	Март 2011 – март 2012 (увеличивающаяся подача воды)	Март 2012 – март 2013 (увеличивающаяся подача воды)
Длительность цикла, дней	280	320	367	371
Среднесуточная выработка ЛАБ, тонн	177,4	178,4	178,2	175,3
Общая выработка ЛАБ за цикл, тонн	49 686	57 088	65 400	65 040

В среднем температура при увеличивающейся подаче воды в реактор на 2–3 °С ниже по сравнению с подачей воды постоянными порциями, что в конечном счете способствует продлению срока службы катализатора.

Вместе с тем в последнем сырьевом цикле наблюдается заметно более низкая выработка ЛАБ по сравнению циклом работы катализатора в 2011–2012 гг. Причиной этого может служить существенное изменение состава перерабатываемого на установке сырья, связанное с оптимизацией режимов работы ректификационных колонн на установке предфракционирования.

Рекомендации по повышению ресурса использования сырья на установках получения олефинов

За технологическим персоналом установки было принято решение оптимизировать режимы работы ректификационных колонн на установке предфракционирования, при этом в качестве критерия оптимизации была выбрана средняя молекулярная масса сырья. Так, при сравнении двух последних циклов работы катализатора дегидрирования выяснилось, что в период работы установки в 2011–2012 гг. средняя молекулярная масса сырья поддерживалась на уровне 166–169 г/моль, а в сырьевом цикле 2012–2013 гг. она была снижена до уровня 164–165 г/моль (в сентябре 2012 г.).

Такое «облегчение» сырья повлекло за собой снижение концентрации в нем парафиновых углеводородов C_{12}–C_{13} и увеличение концентрации компонентов C_{10}–C_{11}. При этом известно, что парафиновые углеводороды C_{12}–C_{13} обладают большей реакционной способностью в реакциях дегидрирования, нежели углеводороды ряда C_{10}–C_{11} [4]. Поэтому для поддержания необходимой концентрации олефинов в продуктовой смеси реактора дегидрирования требуется поддерживать менее «жесткий» температурный режим, чем при работе на сырье с высокой концентрацией компонентов C_{10}–C_{11}. В условиях близких температурных режимов эксплуатации промышленного реактора заметно снижается выработка ЛАБ на заключительной стадии производства (рис. 4).

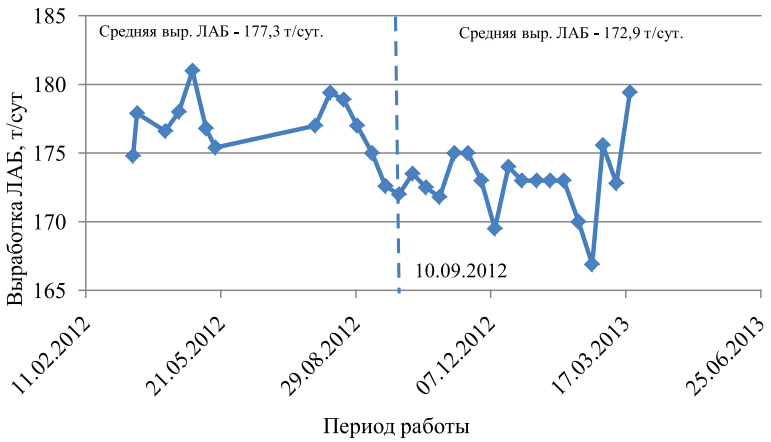


Рис. 4. Сравнение среднесуточной выработки ЛАБ до и после существенного изменения состава сырья процесса дегидрирования

Поэтому было предложено в качестве критерия оптимизации состава сырья и ресурса его использования применить соотношение содержания компонентов в сырье $(C_{10}–C_{11})/(C_{12}–C_{13})$, регулировать которое позволит оптимизация режимов работы ректификационных колонн на установке предфракционирования. При этом стоит отметить, что температуры кипения указанных углеводородов отличаются значительно ($C_{10}H_{22}$–174,1 °С, $C_{11}H_{24}$– 196 °С, $C_{12}H_{26}$– 216,2 °С, $C_{13}H_{28}$ –235,4 °С).

В подтверждение того факта, что именно распределение компонентов сырья $(C_{10}–C_{11})/(C_{12}–C_{13})$, а не их средняя молекулярная масса имеет ключевое значение в достижении требуемой выработки ЛАБ, говорят данные о составе сырья, приведенные на рис. 5 за 2012–2013 гг.

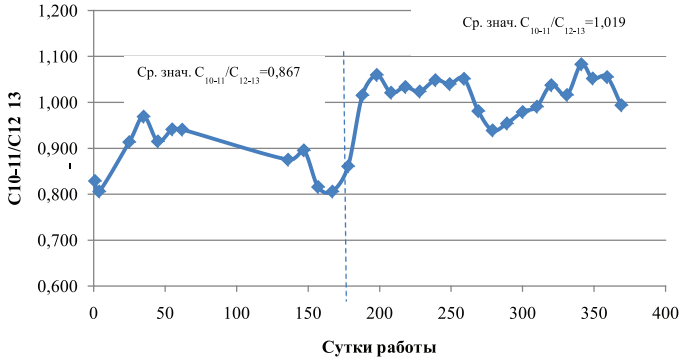


Рис. 5. Динамика изменения соотношения концентрации компонентов C_{10-11}/C_{12-13} в сырье процесса дегидрирования в 2012–2013 гг.

Заключение

Выполненный мониторинг активности катализатора дегидрирования позволил оценить степень его дезактивации коксогенными соединениями и рекомендовать оптимальный график расхода воды в реакторе дегидрирования.

Анализ имеющихся экспериментальных данных с установки получения олефинов, а также численное моделирование позволили найти оптимальный состав сырья процесса дегидрирования, определяющийся реакционной способностью углеводородов. Так, оптимальным является такое сырье, которое содержит минимальное количество изопарафинов и ароматических углеводородов, но достаточно высокое количество парафинов $C_{12}–C_{13}$, обладающих высокой реакционной способностью в отношении реакций дегидрирования. Состав сырья при этом возможно оптимизировать регулированием режимов работы блока предфракционирования.

Сравнительный анализ двух последних циклов работы платиносодержащего катализатора дегидрирования показал, что в цикле 2012–2013 гг., несмотря на высокую стабильность, наблюдалась пониженная выработка ЛАБ, обусловленная ухудшением качества сырья, поступающего в реактор дегидрирования (соотношение $(C_{10}–C_{11})/(C_{12}–C_{13})$ в 2012–2013 гг. выше, чем в 2011–2012 гг.)

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – Т 2. – М,, 2011. – 429 с.

2. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов: монография. – Изд. ТПУ. 2011. – 358 с.

3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., Зуев В.А., Пихтовников С.А., Козлов И.А., Андреев А.Б. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 8. – С. 11–15.

4. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.

5. Францина Е.В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели: дис… канд. техн. наук. – Томск, 2011. – 155 с.

References

1. Bannov P.G. Processy pererabotki nefti. T 2. Moskva 2011. 429 p.

2. Ivashkina E.N., Ivanchina Je.D., Kravcov A.V. Sovershenstvovanie promyshlennyh processov proizvodstva linejnyh alkilbenzolov: monografija. Izd. TPU. 2011. 358 p.

3. Kravcov A.V., IvanchinaJe.D., Ivashkina E.N., Francina E.V., Romanovskij R.V., Dolganov I.M., Zuev V.A., Pihtovnikov S.A., Kozlov I.A., Andreev A.B. // Neftepererabotka i neftehimija. 2012. no. 8. pp. 11–15.

4. Skarchenko V.K. Degidrirovanie uglevodorodov. Kiev: Naukovadumka, 1981. 328 p.

5. Francina E.V. Prognozirovanie raboty promyshlennogo reaktora degidrirovanija vyssh ihalkanov s ispol'zovaniem nestacionarnoj kineticheskoj modeli: dis… kand. tehn. nauk. Tomsk, 2011. 155 p.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры аизической и аналитической химии, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 546.162:548.1.022

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФОРМЫ АНИОНА BRF_4^- В СОСТАВЕ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ

Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, email: ivlev@tpu.ru

В работе впервые проведён квантово-химический расчёт кристаллической структуры тетрафторобромата калия с целью установления однозначной координации тетрафторобромат-иона BrF_4^-. Расчётом значений энергии, приходящейся на элементарную ячейку, как функции её объёма $E = f(V)$ для обеих возможных координаций (тетраэдрической и плоской) установлено, что только структура, содержащая плоский анион, является устойчивой; минимум энергии при такой координации приходится на объём ячейки, совпадающий с экспериментальными данными. В случае аналогичного расчёта тетраэдрической координации показано, что полученная кривая $E = f(V)$ не имеет локальных минимумов в области точки, соответствующей экспериментальному значению объёма. Методом сравнения экспериментальной дифрактограммы и расчётных дифрактограмм для обеих координаций получено дополнительное подтверждение правильности квантово-химического расчёта на основе совпадений соотношения интенсивностей рефлексов и их мультиплетности. Полученные данные позволяют также обобщить приведённые заключения применительно к тетрафторобромату натрия и рубидия, являющимся изоструктурными рассмотренному тетрафторобромату калия.

Ключевые слова: тетрафторобромат щелочных металлов, кристаллические структуры, квантово-химический расчёт, порошковая дифракция

QUANTUM-CHEMICAL EXPLANATION OF THE SHAPE OF BRF_4^- ANION WITHIN ALKALI METAL TETRAFLUOROBROMATES

Ivlev S.I., Sobolev V.V., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: ivlev@tpu.ru

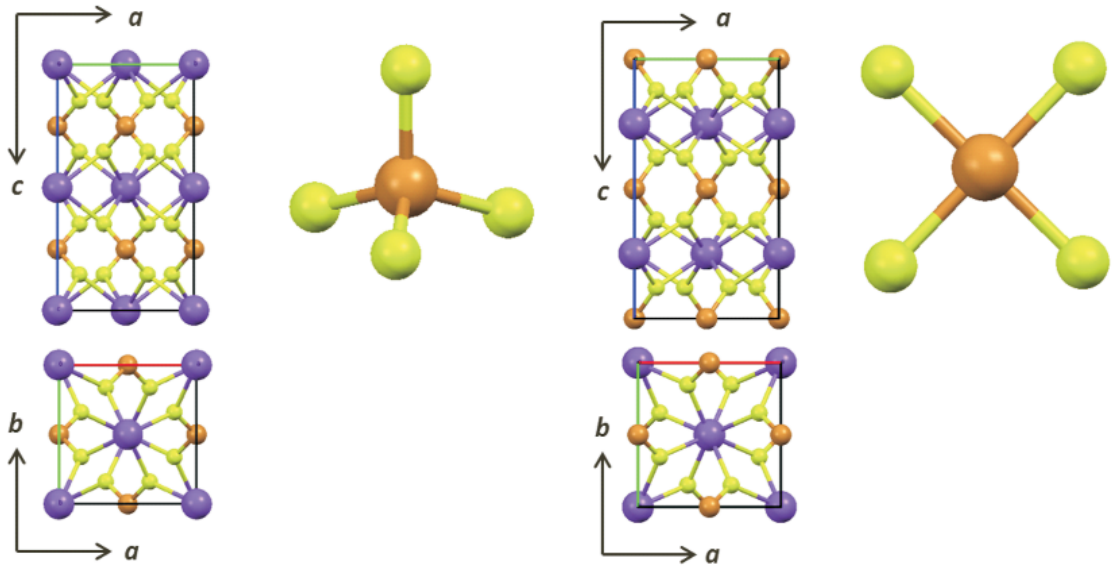
In this study for the first time we carried out quantum-chemical calculations of potassium tetrafluorobromate crystal structure in order to determine the only possible coordination of tetrafluorobromate-ion BrF_4^-. By calculation of values of the energy per unit cell as a function of its volume $E = f(V)$ for both possible coordinations (tetrahedral and planar) it was shown that only the structure containing a planar anion is the stable one, and the minimum of its energy lies within the cell volume in a good agreement to the experimental data. As far as the tetrahedral coordination is concerned, the corresponding $E = f(V)$ curve does not have any local minima. Using comparison of experimental X-ray powder pattern and theoretical ones for both coordinations an additional confirmation of the correctness of the quantum-chemical calculation was derived using the data on relations between peak intensities and their multiplicities. The obtained data also allow to generalize the conclusions onto the cases of tetrafluorobromates of sodium and rubidium, which are isostructural to potassium tetrafluorobromate.

Keywords: alkali metal tetrafluorobromates, crystal structures, quantum-chemical calculation, X-ray powder diffraction

Тетрафторобромaты щелочных металлов – соединения состава $MeBrF_4$ (Me = Na, K, Rb, Cs), являющиеся перспективными фторирующими агентами в различных областях неорганической и органической химии [4]. Наиболее широко востребованным представителем данного класса является тетрафторобромат калия $KBrF_4$, что связано с экономической целесообразностью и, как следствие, с большим числом работ, посвящённых исследованию его свойств [2, 3]. Однако анализ указанных литературных источников показал, что сведения, касающиеся параметров кристаллической структуры как тетрафторобромата калия, так и тетрафторобромaтов остальных щелочных металлов, недостаточны и в большой степени противоречивы.

Так, в базе данных ICSD содержится кристаллическая структура (CIF #16633), описанная в работе [9], схема которой представлена на рис. 1, а. Характерными особенностями этой структуры является расположение атомов калия в позиции 4c пространственной группы I4/mcm и атомов брома – в позиции 4b с тетраэдрической координацией фтора вокруг них. В то же время в работе [10] даются иные сведения о расположении атомов в элементарной ячейке той же пространственной группы: калий – 4a, бром – 4c с плоской координацией фтора. Схема такой кристаллической структуры представлена на рис. 1, б.

Ввиду того, что в литературе имеются экспериментальные [6] и расчётные (для изолированного иона) [8] сведения именно о плоской структуре иона BrF_4^-, это ставит под сомнение правильность внесённого в ICSD варианта. Как следствие, возникает необходимость полного и всестороннего исследования кристаллической структуры $KBrF_4$, что стало возможным на сегодняшний день благодаря возросшему разрешению методов рентгеновской дифракции и привлечению современных расчётных методов квантовой химии твёрдого тела.



а б

Рис. 1. Возможные структуры тетрафтороброматов калия: а – тетраэдрическая координация BrF_4^-; б – плоская координация BrF_4^-

Целью данного исследования является установление формы аниона BrF_4^- в тетрафторбромате калия и, как следствие, изоструктурных ему тетрафтороброматах натрия и рубидия [5].

Материалы и методы исследования

Синтез. В работе для получения образцов тетрафторобромата калия использовался жидкофазный метод [2], основанный на взаимодействии жидкого трифторида брома с кристаллическим фторидом калия. Готовый продукт хранился во фторопластовых контейнерах под слоем фреона-113. Перед применением аналитических методов фреон удалялся вакуумной дистилляцией. Подготовка исходных реагентов описана ниже.

Трифторид брома получали по методике, описанной в [1]. Для дополнительной осушки исходный бром для синтеза BrF_3 подвергали экстракционной очистке 92–94 % серной кислотой. Полученный трифторид брома хранился в плотно укупоренной фторопластовой таре. Непосредственно перед применением BrF_3 повторно подвергался дистилляционной очистке.

Фторид калия (квалификация ЧДА, ГОСТ 20848–75) подвергался двухстадийной термической дегидратации. На первой стадии при 220 °C происходила потеря 98 % воды. Далее остаток измельчали и прокаливали до прекращения изменения массы при 400 °C.

Порошковая рентгеновская дифракция. Для идентификации фаз и определения параметров кристаллической решётки использовались данные, полученные на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu Corp., Япония) с рентгеновской трубкой, дающей излучение CuKα при 40 кВ и 30 мА. Образец порошка $KBrF_4$ (средний размер частиц ~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° при скорости в 2 °/мин. Индексирование дифрактограмм проводилось в программном комплексе EXPO2013, дальнейшая обработка по ле Балю – в среде Jana2006.

Квантово-химический расчёт. Определение значений энергии как функции объёма элементарной ячейки проводилось в рамках теории DFT в программном пакете Abinit [7] с использованием метода псевдопотенциалов: в настоящей работе применялись псевдопотенциалы, разработанные в Fritz Haber Institute и доступные для загрузки на вебсайте программы. Учёт обменно-корреляционного вклада проводился в его обобщённом градиентном приближении (GGA) посредством функционала Perdew-Burke-Ernzerhof. Энергия обрыва базиса плоских волн составила 40 Ха, пороговое значение при расчёте самосогласованного поля было выбрано равным $1 \cdot 10^{-5}$ Ха. В основе разбиения зоны Бриллюэна лежала сетка Монкхорста–Пака с размерами 16×16×16.

Результаты исследования и их обсуждение

Поскольку, как было отмечено выше, данные о структурах тетрафтороброматов щелочных металлов весьма противоречивы, то на первой стадии было проведено индексирование полученной дифрактограммы $KBrF_4$ для определения типа и параметров его кристаллической решётки. Полученные значения параметров представлены в таблице. На рис. 2 представлена полученная дифрактограмма, обработанная по алгоритму ле Баля с учётом результатов индексирования.

Полученные значения параметров кристаллической решётки тетрафторобромата калия хорошо согласуются с данными, полученными ранее и опубликованными

в работах других авторов. Весьма небольшое отклонение между экспериментальной и расчётной дифрактограммами (рис. 2) также свидетельствует о правильности полученных значений параметров кристаллической решётки.

Параметры кристаллической решётки тетрафторобромата калия

Источник	Тип решётки	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3
Наст. работа	Тетрагональная объёмоцентрир.	6,192	11,108	425,9
Работа [5]	Тетрагональная объёмоцентрир.	6,168	11,097	422,1

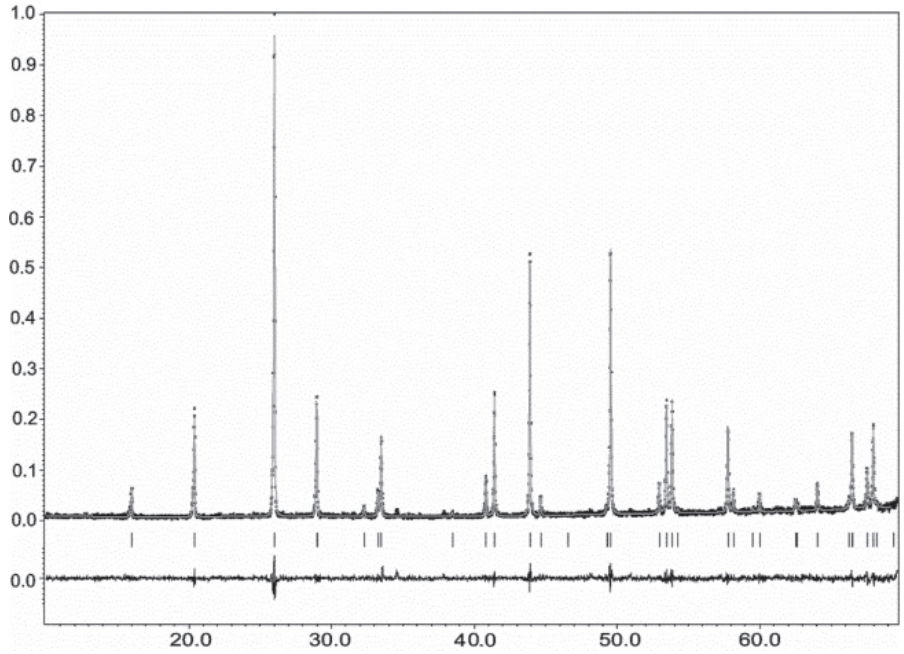


Рис. 2. Дифрактограмма $KBrF_4$, обработанная по алгоритму ле Баля

После установления параметров решётки стало возможным приступить к квантово-химическому расчёту устойчивости двух возможных структур $KBrF_4$. В качестве основополагающего критерия для такой устойчивости было выбрано положение минимума функции $E = f(V)$, где E – энергия кристаллической решётки, приходящаяся на элементарную ячейку, V – объём элементарной ячейки. Расчёт проводился отдельно для структур, содержащих тетраэдрический и плоский ион BrF_4^-. Результаты расчёта представлены на рис. 3.

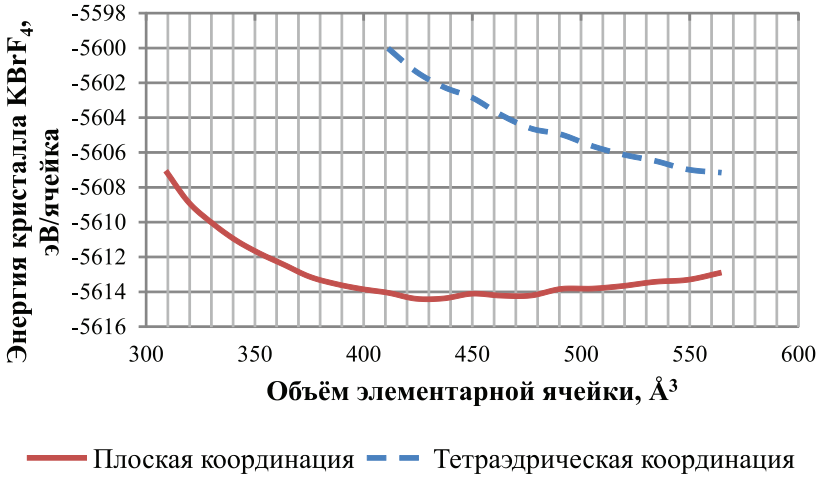


Рис. 3. Результаты квантово-химического расчёта структуры $KBrF_4$

Кривая $E = f(V)$ на рис. 3, соответствующая тетраэдрической координации BrF_4^-, не имеет каких-либо особых точек и представляет собой монотонно убывающую функцию. Такое поведение функции расчётной энергии позволяет сделать вывод о неустойчивости рассматриваемой структуры.

В то же время кривая, соответствующая плоской координации BrF_4^-, имеет выраженный минимум, соответствующий значению объёма ячейки 420…430 Å^3. Полученное расчётное значение объёма хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 1) и позволяет сделать заключение об устойчивости именно плоской конфигурации иона BrF_4^- в составе $KBrF_4$.

В качестве дополнительного критерия правильности выбора типа структуры в данной работе было проведено сравнение порошковых дифрактограм, рассчитанных для обоих типов координации, с экспериментально полученной дифрактограммой. Указанные дифрактограммы представлены на рис. 4.

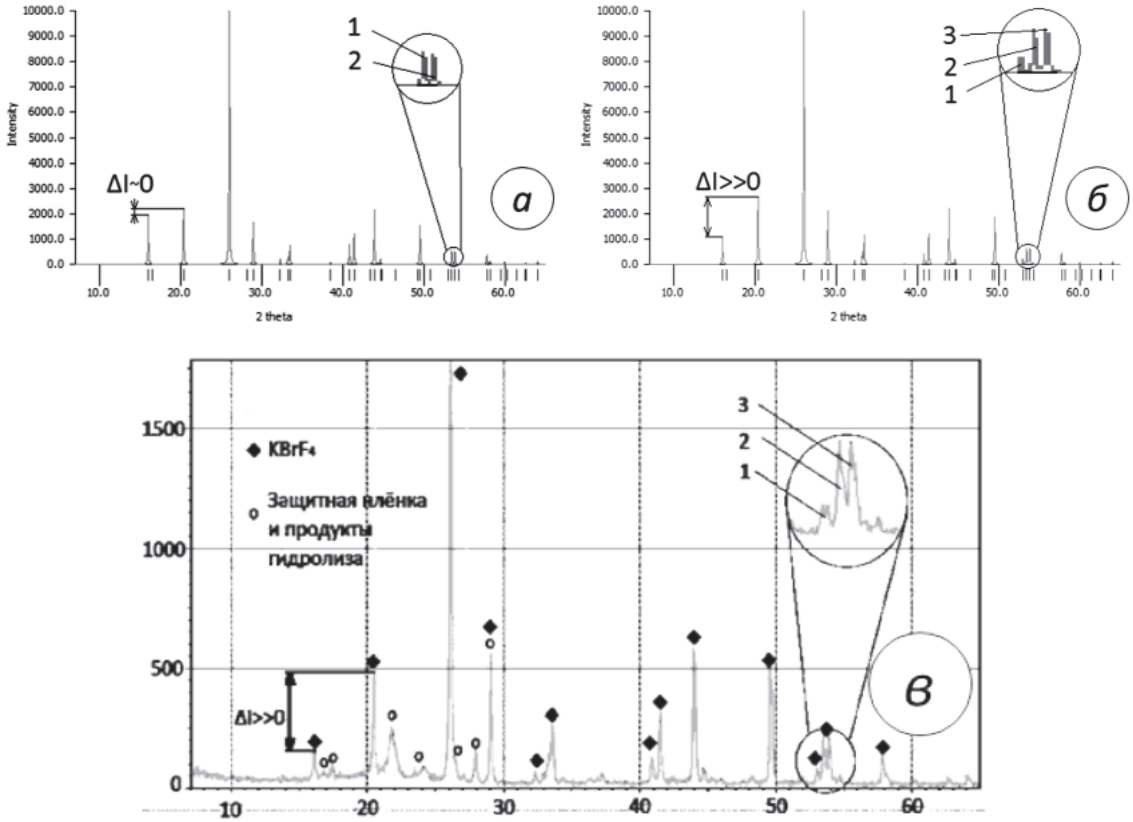


Рис. 4. Дифрактограммы $KBrF_4$:
а – расчётная для тетраэдрической координации; б – расчётная для плоской координации; в – экспериментальная

Вследствие того, что атомы фтора вносят небольшой вклад в рассеяние рентгеновского излучения, местоположение большинства рефлексов и соотношение их интенсивностей в случаях обеих координаций совпадают. Тем не менее на дифрактограммах можно наблюдать небольшие различия в интенсивностях и мультиплетности некоторых пиков, показанные выносными линиями на рис. 4. В целом можно отметить, что расчётная дифрактограмма для плоской координации имеет наибольшее сходство с экспериментальными данными.

Выводы

● Проведено уточнение параметров кристаллической решётки тетрафторобромата калия методом порошковой дифракции. Полученные значения имеют незначительное расхождение с литературными данными, что говорит об их корректности.

● Методом квантово-химического расчёта функции $E = f(V)$ показана устойчивость структуры $KBrF_4$, содержащей плоскую координацию иона BrF_4^-. Для случая тетраэдрической координации полученная

кривая не имеет выраженного минимума, что говорит о её неустойчивости.

● Сравнение пиков на расчётной дифрактограмме $KBrF_4$ для плоской координации с экспериментальной дифрактограммой показало полное соответствие соотношений интенсивностей пиков и их мультиплетностей, что подтверждает правильность выбора плоской координации в качестве единственно верной из двух возможных.

● Вследствие того, что тетрафтороброматы натрия и рубидия изоструктурны тетрафторобромату калия, все полученные выводы также справедливы для случаев $NaBrF_4$ и $RbBrF_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда целевого капитала Томского политехнического университета № 8161 от 26.07.12.

Список литературы

1. Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, В.В. Гордиенко, Р.В. Калайда, В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин, С.А. Якимович, Р.В. Оствальд Объемные свойства IF5 и BrF3. // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3. – С. 263–273.

2. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия с использованием трифторида брома / С.И. Ивлев, В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, И.И. Жерин, В.И. Соболев // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 102–106.

3. Диаграмма состояния системы фторид калия – трифторид брома / С.И. Ивлев, В.И. Соболев, В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, И.И. Жерин // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 38–41.

4. Опаловский А.А. Тетрафтороброматы щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – Вып. 10. – С. 1673–1700.

5. Изучение термической устойчивости тетрафторобромато(III) щелочных металлов / А.И. Попов, Ю.М. Киселев, В.Ф. Суховерхов, Н.А. Чумаевский, О.А. Краснянская, А.Т. Садикова // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – Вып. 5. – С. 1007–1012.

6. Christe K.O., Schack C.J.. The Tetrafluorobromate(III) Anion, BrF4– // Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 9. – №. 8. – P. 1852–1858.

7. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Computer Phys. Commun. – 2009. – Vol. 180. – P. 2582–2615.

8. Pak C., Xie Y., Huis T., Schaefer H. Electron Affinities of the Bromine Fluorides, BrFn (n = 1–7) // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol. 120. – P. 11115–11121.

9. Siegel S. The Crystal Structure of KBrF4 // Acta Cryst. – 1956. – Vol. 9. – P. 493–495.

10. Sly W.G., Marsh R.E. A note on the structure of KBrF4 // Acta Cryst. – 1957. – Vol. 10. – P. 378–379.

References

1. Zherin I.I., Amelina G.N., Gordienko V.V., Kalayda R.V., Usov V.F., Vodyankin A.Yu., Yakimovich S.A., Ostvald R.V., *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Univeriteta*, 2002, Vol. 305, no. 3, pp. 263–273.

2. Ivlev S.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I., Sobolev V.I., *Izvestia vuzov. Fizika*, 2012, Vol. 55, no. 2/2, pp. 102–106.

3. Ivlev S.I., Sovolev V.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I., *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Univeriteta,* 2013, Vol. 322, no. 3, pp. 38–41.

4. Opalovsky A.A., *Uspekhi himii,* 1967, Vol. 36, no. 10, pp. 1673–1700.

5. Popov A.I., Kiselev Yu.M., Sukhoverkhov V.F., Chemaevsky N.A., Krasnyanskaya O.A., Sadikova A.T., Zhernal neorganicheskoj khimii, 1987, Vol. 32, no. 5, pp. 1007–1012.

6. Christe K.O., Schack C.J.. The Tetrafluorobromate(III) Anion, BrF_4^- // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. no. 8. pp. 1852–1858.

7. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Computer Phys. Commun. 2009. Vol. 180. pp. 2582–2615.

8. Pak C., Xie Y., Huis T., Schaefer H. Electron Affinities of the Bromine Fluorides, BrF_n (n = 1–7) // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. pp. 11115–11121.

9. Siegel S. The Crystal Structure of $KBrF_4$ // Acta Cryst. 1956. Vol. 9. pp. 493–495.

10. Sly W.G., Marsh R.E. A note on the structure of $KBrF_4$ // Acta Cryst. 1957. Vol. 10. pp. 378–379.

Рецензенты:

Карелин В.А., д.т.н., профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Дьяченко А.Н., д.т.н., профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.048.3

ФОРМИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Индыгашева Е.В., Митянина О.Е.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: katya19900406@mail.ru

Управление, моделирование и анализ совмещенных процессов осложнены наличием нескольких стационарных состояний. Существующие методы анализа множественности стационарных состояний основаны на математических моделях процесса.В статье сформирована фундаментальная неравновесная модель реакционно-ректификационного процесса, предназначенная для оптимизации, анализа, проектирования совмещенных процессов. Был проведен расчет изменения количества вещества за счет массопереноса,рассчитаны коэффициенты массопереноса, удельная поверхность контакта фаз и движущая сила процесса реакционной ректификации. Было проведено сравнение полученной неравновесной модели с данными расчета [8] и равновесной моделью. Отклонение результата расчета по неравновесной модели от равновесной модели незначительно, поэтому для проектирования и моделирования совмещенных процессов рекомендовано использовать равновесную модель.

Ключевые слова: реакционная ректификация, неравновесная модель, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), массоперенос

NON-EQUILIBRIUM MODEL OF REACTIVE DESTILLATION

Indygasheva E.V., Mityanina O.E.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: katya19900406@mail.ru

Reactive distillation control, design and analysis are complicated by multiple steady states. All modern methods of multiplicity analysis are based onmathematical model of the process. Fundamental non-equilibrium model for optimization, analysis and design of reactive distillation process is formed. Rate of appearance of the substance due to mass transfer, mass transfer coefficients, the specific surface area and the driving force of the process of reactive distillation are calculated. Non-equilibrium model is compared with experimental data and equilibrium model of the column. The deviation from the equilibrium model is negligible.It is recommended to use equilibrium model for combined processes design and modeling.

Keywords: reactive rectification, non-equilibrium model, methyl tert-butyl ether (MTBE), mass transfer

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретает такой технологический вариант процесса, как совместное проведение химический реакции с разделением реакционной смеси в одном и том же аппарате. Рациональное использование явления переноса массы в момент протекания химической реакции обеспечивает дополнительные преимущества как в кинетическом, так и в термодинамическом аспектах [1].

На сегодняшний день реакционно-ректификационные процессы приобретают все большую актуальность в силу того, что они имеют ряд технологических и экономических преимуществ перед стандартными схемами разделения. Таким образом, проектирование, исследование и внедрение данных процессов в производство является актуальной задачей для российской экономики. С целью создания более экономичной технологии, а также технологии безотходных производств очень часто выгодно проводить несколько процессов в одном аппарате.

В настоящее время опубликовано большое количество научных работ, посвященных моделированию и анализу динамического поведения процесса получения МТБЭ в колонне реакционной ректификации, в которых отмечается наличие множественных стационарных состояний с сильно различающимися выходами целевых продуктов, а также неидеальность парожидкостного равновесия [4, 7]. Поэтому качественное проектирование, исследование и оптимизация реакционной ректификации является актуальной научной и технологической задачей, для решения которой можно использовать популярное специализированное программное обеспечение на основе математических моделей.

Существует несколько основных типов моделей реакционной ректификации. Наиболее распространенной является равновесная модель, основным допущением которой является равновесие между жидкостью и паром. Подобные модели разрабатывались как за рубежом – в работах [8], так и в нашей стране [2]. Равновесные стационарная и динамическая модели, благодаря своей наглядности и простоте, успешно используются при проектировании, различных исследованиях и управлении реакционно-ректификационными аппаратами [10], авторы которых полагают, что для качественного исследования динамики реакци-

онно-ректификационной колонны необходимо использовать модели, учитывающие неидеальность парожидкостного равновесия, то есть учитывающие массо- и теплоперенос в аппарате.

Задачами данной работы является формирование неравновесной математической модели реакционной ректификации, а также сравнение результатов расчета материального баланса колонны по равновесной и неравновесной модели.

На кафедре ХТТ и ХК ИПР ТПУ исследовалась равновесная модель реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ[3].

При расчете по неравновесной модели необходимо рассчитать изменение количества вещества на каждой из тарелок колонны за счет массопереноса [6].

$$N_i^L = K_i^L \cdot A \cdot \left(x_i^* - x_i\right); \qquad N_i^V = K_i^V \cdot A \cdot \left(y_i - y_i^*\right), \tag{1}$$

где N_i – изменение количества вещества за счет массопереноса; K_i – коэффициент массопереноса, м/с; A – удельная поверхность контакта фаз, отнесенная к единице массы, м^2/м^2; x_i, y_i – средние составы жидкости и паров, поднимающиеся с i-й тарелки и поступающие на нее; x_i^*, y_i^* – равновесный состав жидкости и пара i-ю тарелку.

Таким образом, для формирования неравновесной модели реакционной ректификации необходимо:

– определить коэффициенты диффузии;

– рассчитать коэффициент массопереноса;

– рассчитать площадь поверхности контакта фаз;

– рассчитать градиент концентрации.

Определение удельной поверхности контакта фаз на тарелках ректификационной колонны

Поверхность контакта фаз на тарелках ректификационной колонны трудно подается определению. Тем не менее разработаны методы и выполнены измерения поверхности. Ниже представлена формула, позволяющая рассчитать удельную поверхность, отнесенную к единице активной площади, для ситчатых тарелок [5].

$$A = 22{,}1 \cdot \left(\frac{\varphi_г}{1-\varphi_г}\right)^{0{,}49} \left(\frac{h_0 \Delta P_{ст}}{\omega_к \mu_г}\right)^{-0{,}2} \left(\frac{\sigma}{\rho_ж g h_0^{\ 2}}\right)^{-0{,}6}, \tag{2}$$

где A – удельная поверхность контакта фаз, отнесенная к единице площади тарелки, м^2/м^2; $\varphi_г$ – газосодержание, м^3/м^3; $\Delta P_{ст}$ – сопротивление столба жидкости, Н/м^2; $\Delta P_{ст} = h_0 \cdot \rho_ж \cdot g$; h_0 – высота слоя жидкости, м; w_k – скорость газа в сечении колонны, м/с.

Высота запаса жидкости (h_0) для ситчатых тарелок определяется по уравнению:

$$h_0 = 1{,}14 \cdot \left(\frac{3600 V_ж}{l_ж}\right)^{0{,}21} h_\omega^{\ 0{,}56} \omega_k^m (\sigma_ж - \sigma_в)^{0{,}09} \cdot (1 - 0{,}31 \exp(-110 \mu_ж)); \tag{3}$$

$$m = 0{,}054{,}46, \quad h_\omega$$

где $V_ж$ – объемный расход жидкости, м^3/с; l_w – длина сливной перегородки, м; $\sigma_ж$, $\sigma_в$ – поверхностное натяжение жидкости и воды; h_w – высота сливной перегородки, м; h_f – высота пены, м; f_c – доля свободного сечения тарелки [5].

$$\varphi_г = \frac{0{,}21}{f_c^{0{,}5}} \cdot \left(\frac{\omega_k^2}{f_c^2 g h_f}\right)^{-0{,}2}; \tag{4}$$

$$h_f = 4 d_э \cdot \left(\frac{\omega_k^2}{f_c^2 g d_э}\right)^{0{,}2}. \tag{5}$$

В колоннах реакционной ректификации часто используется ситчатый тип тарелок.

Данные о характеристике ситчатых тарелок взяты из [5].

Таблица 1

Исходные данные

Температура, °С	Молярная масса, г/моль	Вязкость, Па·с	Поверхностное натяжение, Н/м	Диаметр колонны, м	$d_э = d_0$, м	$\rho_ж$, г/см^3	ω_k, м/с
46,85	32	0,4077	26,126	1,4	0,04	0,78	6695

Пользуясь формулами (2)–(5), рассчитали удельную поверхность контакта фаз. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные данные удельной поверхности

Высота пены, м	Запас жидкости на тарелках, м	Газосодержание, $м^3/м^3$	Сопротивление столба жидкости, $Н/м^2$	Удельная поверхность контакта фаз, $м^2/м^2$
16,434	16,081	0,022	122,97	9,204

После проведенных расчетов, получили удельную поверхность контакта фаз, отнесенной к единице площади тарелки, равной 9,204 $м^2/м^2$.

Расчет коэффициента массопереноса

Производительность массопереноса на тарелке часто выражается путем безразмерной группы, называемой числом единиц переноса [6].

Эти безразмерные числа определяются с помощью уравнений:

$$N^V = k^V a' t_V = \frac{k^V a\, h_f}{u_s^V}; \qquad N^L = k^L \overline{a} t_L = \frac{k^L a h_f Z}{Q / W}, \tag{6}$$

где h_f – высота пены, м; Z – длина пути потока жидкости, м; $Q_L = L/c_t^L$ – объемная скорость потока жидкости, $м^3/с$; $u_s = V/u_s = V/c_t^L A_{bub}$ – поверхностная скорость пара, м/с; A_{bub} – кипящий слой на тарелке, $м^2$; h_L – высота жидкости на тарелке, м; a' – межфазная поверхность на единицу поверхности пара, $м^2/м^3$; $\overline{a}$ – межфазная поверхность на единицу поверхности жидкости, $м^2/м^3$.

Эти межфазные поверхности связаны с межфазной поверхности на единицу объема пены следующим образом:

$$a' = \frac{1}{1-a}; \quad \overline{a} = \frac{a}{\alpha}, \tag{7}$$

где $a = h_L/h_f$ – относительная плотность пены на тарелке. Также t_L и t_V время пребывания в паровой и жидкой фазах, определяются:

$$t_V = (1-\alpha)/ h_f u_s; \tag{8}$$

$$t_L = \frac{Z}{u_L} = \frac{h_L Z W}{Q_L}. \tag{9}$$

Для определения числа единиц переноса мы используем корреляционную модель AIChE. В этой модели выражение для определения числа единиц переноса выглядит следующим образом:

$$N^V = \frac{0{,}776 + 4{,}57 h_w - 0{,}238 F_s + 104{,}8 Q_L / W}{\sqrt{Sc^V}}; \qquad N^L = 19{,}700\sqrt{D_L}(0{,}4\, F_s + 0{,}17 t_L), \tag{10}$$

где h_w – высота перегородки, м; Sc^V – число Шмидта, равное $Sc^V = \mu^V/(\rho^V D^V)$; Fs – фактор, кг/мс; $F_s = u_s^V(\rho^V)^{0,5}$; Q_L – объемная скорость потока жидкости, $м^3/с$, $Q_L = L/c_t^L$ [6].

Ниже представлена таблица с данными для расчета коэффициентов массопереноса.

Таблица 3

Данные для расчета коэффициента массопереноса

Величина	Обозначение	Значение
Длина пути потока жидкости	Z, м	0,4835
Длина перегородки	W, м	1,2
Высота жидкости на тарелке	h_L, м	0,079
Высота пены	h_f, м	0,0715
Высота сливной перегородки	h_w, м	0,05
Площадь поперечного сечения колонны	A_c, $м^2$	1,538

Данные для расчетов по тарелкам взяты из справочника программы Хайсис. Пользуясь формулами (6)–(11), рассчитали поэтапно коэффициенты массопереноса, средние значения коэффициентов массопереноса по тарелкам: k_V = 0,491, k_L = 147 м/с.

Определение движущей силы процесса

Движущую силу процесса рассчитываем, учитывая эффективность контактного устройства, используя закон Мерфри [9]:

$$E = (y_k - y_{k-1}) / (y_k^* - y_{k-1}); \qquad E = (x_{k-1} - x_k) / (x_{k-1} - y_k^*), \tag{11}$$

где y_k, y_{k-1} – средние составы паров, поднимающиеся с k-й тарелки и поступающие на нее; y_k^* – состав пара, равновесный с составом жидкости, покидающей k-ю тарелку; x_k, x_{k-1} – средние составы жидкости, покидающие k-ю тарелку; x_k^{**} – состав жид-

кости, равновесный с составом пара, поднимающегося на k-ю тарелку.

После преобразований получили уравнение для расчета рабочей концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$y_k = E\cdot\left(y_k^* - y_{k-1}\right) + y_{k-1};$$
$$x_k = x_{k-1} - E\cdot(x_{k-1} - x_k^*). \qquad (12)$$

Эффективность контактного устройства приняли среднее для ситчатых тарелок: $E = 0{,}8$;

При расчете движущей силы процесса использовались равновесные концентрации на тарелках колонны синтеза МТБЭ, представленные в [7].

Расчет массопереноса

Сформированная неравновесная модель представлена ниже:

$$\frac{dy}{dt} = V_i\cdot y_{i,j} - V_{j+1}\cdot y_{i,j+1} - F_{i,j}\cdot\varepsilon\cdot y_{i,j}^F + N_{i,j}^V + U_i\sum_{\rho=1}^{m} v_{j,\rho}\cdot r_{i,\rho} + K_i^V\cdot A\cdot(y_i - y_i^*);$$
$$\frac{dx}{dt} = L_i\cdot x_{i,j} - L_{j-1}\cdot x_{i,j-1} - F_{i,j}\cdot(\varepsilon-1)\cdot x_{i,j}^F - N_{i,j}^L + U_i\sum_{\rho=1}^{m} v_{j,\rho}\cdot r_{i,\rho} + K_i^L\cdot A\cdot(x_i^* - x_i), \qquad (13)$$

где i – индекс компонента; j – индекс номера тарелки; x, y – мольная доля в жидкой и паровой фазах соответственно; V, L, F – расход пара, расход жидкости, расход орошающей жидкости соответственно, моль/с; U – удержание жидкости на тарелке, м/с; $v_{i,\rho}$ – стехиометрический коэффициент j-го вещества в реакции с номером ρ; $r_{j,r}$ – скорость химической реакции, моль/(м^3·с).

Результаты расчета по неравновесной модели в сравнении с данными, представленными в [7] и с результатами расчета по равновесной модели для жидкой и паровой фазы, приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

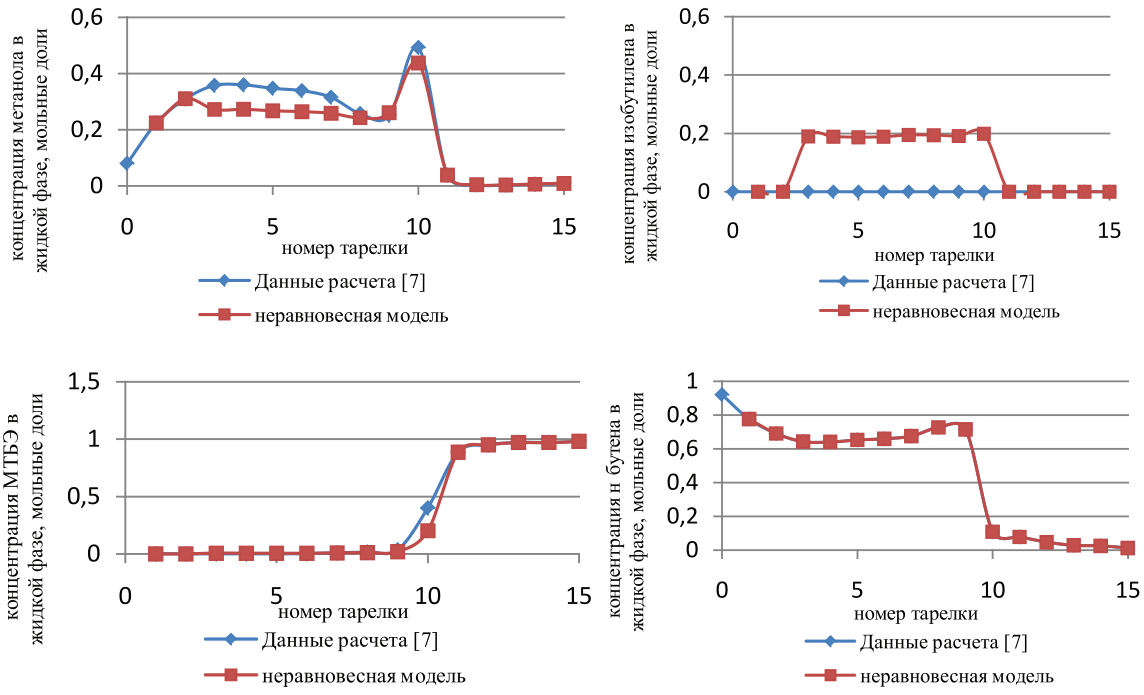


Рис. 1. Сравнение неравновесной модели с экспериментальными данными в жидкой фазе

Как видно из рис. 1, среднее отклонение расчетов в жидкой фазе по неравновесной модели от данных расчета [7] не превышает 3 %.

Как видно из рис. 2, отклонение расчета неравновесной модели от данных расчета [7] в паровой фазе превышает отклонение от данных расчета [7] в жидкой фазе, и можно сделать вывод, что неравновесная модель адекватно описывает процесс.

Сравнение результатов расчета неравновесной модели с результатами расчета по равновесной модели для жидкой и паровой фазы приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

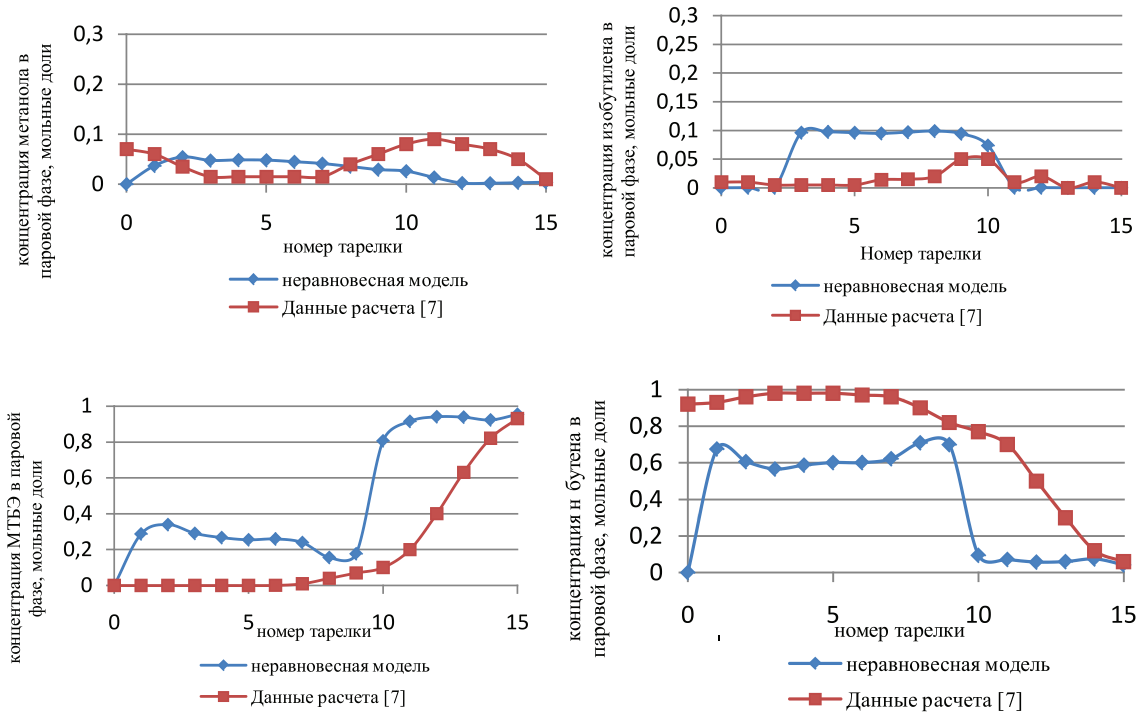


Рис. 2. Сравнение неравновесной модели с экспериментальными данными в паровой фазе

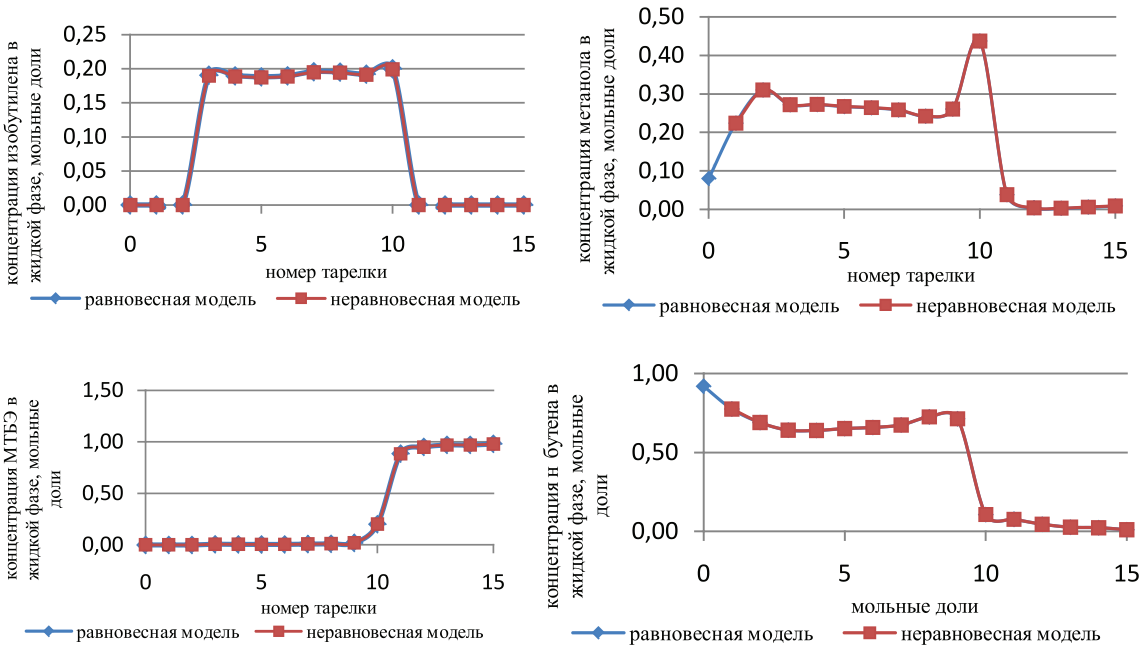


Рис. 3. Сравнение неравновесной и равновесной модели в жидкой фазе

Как видно из рис. 3 и 4, неравновесная модель практически не отличается от значений равновесной модели. Отклонения от значений равновесной модели составили не более чем 4%, поэтому целесообразно использовать для расчетов, моделирования, проектирования, анализа множественности стационарных состояний и оптимизации равновесную модель.

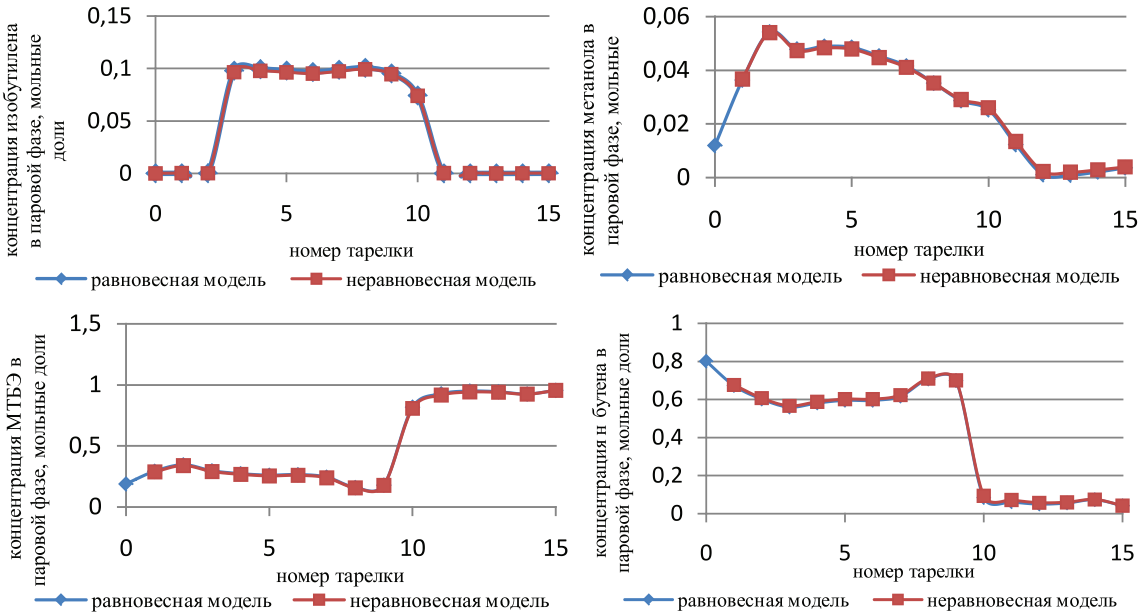


Рис. 4. Сравнение неравновесной и равновесной модели в паровой фазе

Список литературы

1. Астарита Дж. Масссопередача с химической реакцией. – М.: Химия, 1974. – 224 с.

2. Динамика нестационарной ректификации, совмещенной с реакцией переэтерификации в жидкой фазе / В.В. Дильман, В.А. Лотхов, А.А. Глаголева, Н.Н. Кулов, С.Я. Квашнин // Теоретические основы химической технологии. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 248.

3. Анализ равновесной и неравновесной моделей реакционно-ректификационной колонны синтеза МТБЭ / М.А. Самборская, О.Е. Митянина, А.В. Кравцов, К.В. Дерина // Нефтегазопереработка: тезисы докл. междунар. научно-практическая конф.(Уфа, 24–27 Мая 2011 г.). – Уфа, 2011 – С. 200–201.

4. Серафимов Л.А. Технология основного органического синтеза. Совмещённые процессы. – М.: Химия, 1993. – 410 с.

5. Ульянов Б.А., Баденков В.Я., Ликучев В.Г. Процессы а аппараты химической технологии в примерах и задачах. – Ангарск, 2006. – С. 275–285.

6. Doherty M.F., Fidkowski Z.T., Malone M.F., Taylor R. Perry's chemical engineers handbook, 8th edition, section 13, Distillation. – USA, The McGraw-Hill Companies, 2008. – P. 50–51.

7. Hauan S., Hertxberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions – Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, no. 34(3).

8. Huss R.S., Chen F., Malone, Doherty M.F. Reactive distillation for methyl acetate production // Computers and Chemical Engineering. – 2003. – № 27. – P. 1855–1866.

9. Murphree E.V. Reactive Column Calculations // Ind. Eng. Chem. – 1925. – № 17. – P. 747–750.

10. Wang, S.J., Wang D.S.H., Lee E.K. Effect of Interaction Multiplicity on Control System Design for a MTBE Reactive Distillation Column // J. Proc. Contr. – 2003. – № 13. – P. 503–515.

References

1. Astarita Dzh. Masssoperedacha s himicheskoj reakciej. M.: Himija, 1974. 224 p.

2. Dil'man V.V., Lothov V.A., Glagoleva A.A., Kulov N.N., Kvashnin S.Ja. Dinamika nestacionarnoj rektifikacii, sovmeshhennoj s reakciej perejeterifikacii v zhidkoj faze // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. 2002. T. 36, no. 3. pp. 248.

3. Samborskaja M.A., Mitjanina O.E., Kravcov A.V., Derina K.V. Analiz ravnovesnoj i neravnovesnoj modelej reakcionno-rektifikacionnoj kolonny sinteza MTBJe // Neftegazopererabotka: tezisy dokl. mezhdunar. nauchno-prakticheskaja konf. (Ufa, 24-27 Maja 2011 g.). Ufa, 2011 pp. 200–201.

4. Serafimov L.A. Tehnologija osnovnogo organicheskogo sinteza. Sovmeshhjonnye processy. M.: Himija, 1993. 410 p.

5. Ul'janov B.A., Badenikov V.Ja., Likuchev V.G. Processy a apparaty himicheskoj tehnologii v primerah i zadachah. Angarsk, 2006. pp. 275–285.

6. Doherty M.F., Fidkowski Z.T., Malone M.F., Taylor R. Perry's chemical engineers handbook, 8th edition, section 13, Distillation. USA, The McGraw-Hill Companies, 2008. pp. 50–51.

7. Hauan S., Hertxberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, no. 34(3).

8. Huss R.S., Chen F., Malone, Doherty M.F. Reactive distillation for methyl acetate production Computers and Chemical Engineering, 2003, no. 27, pp. 1855–1866.

9. Murphree E.V. Reactive Column Calculations Ind. Eng. Chem., 1925, no.17, pp. 747–750.

10. Wang, S.J., Wang D.S.H., Lee E.K. Effect of Interaction Multiplicity on Control System Design for a MTBE Reactive Distillation Column J. Proc. Contr, 2003, no. 13, pp. 503–515.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Иванчина Э.Д., д.т.н., профессор кафедры ХТТиХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 661.225.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ШИХТЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСЛОИСТОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

Иртегов Ю.А., Ан В.В., Коробочкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: irtegovu@gmail.com

Исследован фазовый состав продуктов и параметры взаимодействия нанодисперсного порошка молибдена, полученного электрическим взрывом проводника, и элементарной серы в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Представлены температурная зависимость и фотографии процесса горения стехиометрической смеси металла с серой, исследовано влияние избытка серы в шихте (от 0 до 20% мас.) на скорость и максимальную температуру горения образцов при постоянном давлении. Установлено, что увеличение избытка серы снижает скорость горения с 0,8 до 0,41 см/с и максимальную температуру горения. Показано, что при горении стехиометрической смеси продукт представляет собой смесь сульфидов молибдена: 2H-MoS_2, 3R-MoS_2и Mo_2S_3. Согласно результатам рентгенофазового анализа, при увеличении содержания серы в шихте рефлексы фазыMo_2S_3 исчезают и при избытке серы более 15% мас. основной фазой в продукте является гексагональный дисульфид молибдена.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фазовый состав

STUDY OF MIXTURE COMPOUND EFFECT ON PHASE COMPOSITION OF NANOLAMELLAR MOLYBDENUM DISULFIDE PRODUCED BY SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

Irtegov Y.A., An V.V., Korobochkin V.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: irtegovu@gmail.com

Product phase composition and molybdenum nanopowder obtained by electrical explosion of wire and elementary sulphur interaction parameters were studied. Synthesis was self-propagating high temperature synthesis (SHS). Temperature curves and stoichiometric mixture combustion process photographs were represented. Effect of sulphur excess in reaction mixture (from 0 to 20 wt%) on combustion rate and temperature was studied under constant pressure. It was found that sulphur excess increasing decreased combustion rate from 0,8 to 0,41 sm/s and also maximum combustion temperature. It was shown, that product of stoichiometric mixture combustion was the mixture of molybdenum sulfides: 2H-MoS_2, 3R-MoS_2 и Mo_2S_3. According to XRD peaks of Mo_2S_3 phase disappeared with sulphur content increasing and under sulphur excess 15 wt% product had hexagonal molybdenum disulfide as the main phase.

Keywords: molybdenum disulfide, self-propagating high temperature synthesis, phase composition

Среди дихалькогенидов переходных металлов VI группы дисульфид молибдена является наиболее изученным и, благодаря своим уникальным свойствам, широко применяемым в различных областях. Кроме традиционного использования крупнодисперсного порошка в качестве твердого смазочного материала и катализатора сероочистки нефти в современных работах исследуется возможность применения наноразмерных частиц дисульфида молибдена в качестве электрода литий-ионных батарей [6] и в смазочных композиционных материалах [7, 8]. Также изучаются антифрикционные покрытия на основе MoS_2 с новыми трибологическими свойствами [10]. Большинство из известных методов получения наноразмерных и наноструктурных частиц дихалькогенидов переходных металлов, такие как гидротермальный [12], сульфидирование исходных наночастиц металла или оксида металла [11], золь-гель [9] и другие, обладают низкой производительностью и выходом продукта, зачастую требуют термической обработки для полной кристаллизации дихалькогенида. Не столь распространенный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) также может быть применен для получения наноструктурных частиц дисульфида вольфрама и молибдена[1] и обладает рядом преимуществ. В ранних работах [2, 5], посвященных СВ-синтезу наноразмерного дисульфида молибдена, было исследовано влияние параметров синтеза и состава шихты на характеристики горения и содержание свободной серы в продукте. Вместе с тем влияние на фазовые свойства материала было изучено недостаточно.

Таким образом, **целью** настоящей работы является исследование влияния содержания серы в шихте на фазовый состав наслоистых частиц дисульфида молибдена, полученного методом СВС.

Материалы и методы исследования

Наслоистые частицы дисульфида молибдена были синтезированы по следующей методике. Полу-

ченный электрическим взрывом проводника и затем пассивированный в течение 24 часов на воздухе нанопорошок молибдена смешивался с элементарной серой марки «осч», предварительно просеянной через сито с размером ячеи в 45 мкм. Средний размер частиц молибдена составлял 110 нм. Затем шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и массой 50 г. СВС дисульфида проводили на установке, схема которой подробно описана в [1]. Синтез проходил в реакторе, представляющем собой герметичную камеру объемом 10 дм^3, в которой можно создавать давление рабочего газа до 5 МПа. Прессованные цилиндрические образцы помещались в реактор на специальный держатель, сверху устанавливалась нихромовая спираль, соединенная с источником постоянного тока и обеспечивающая инициирование реакции. Для регистрации температуры в нижней части таблетки помещалась термопара, изготовленная из проводников вольфрам-рениевых сплавов ВР-5 и ВР-20. В реакторе также имелось смотровое окно, через которое осуществлялась фоторегистрация процесса горения. Изменяя соотношение компонентов Mo:S, исследовались скорость и максимальная температура горения. Фазовый состав для полученных продуктов определялсяс помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S, скорость сканирования 1 град./мин с шагом 0,02°. Расшифровку данных проводили с помощью базы данных рентгеновской дифракции JCPDS.

Результаты исследования и их обсуждение

Характерная термограмма процесса взаимодействия стехиометрической смеси нанодисперсного молибдена с серой представлены на рис. 1.

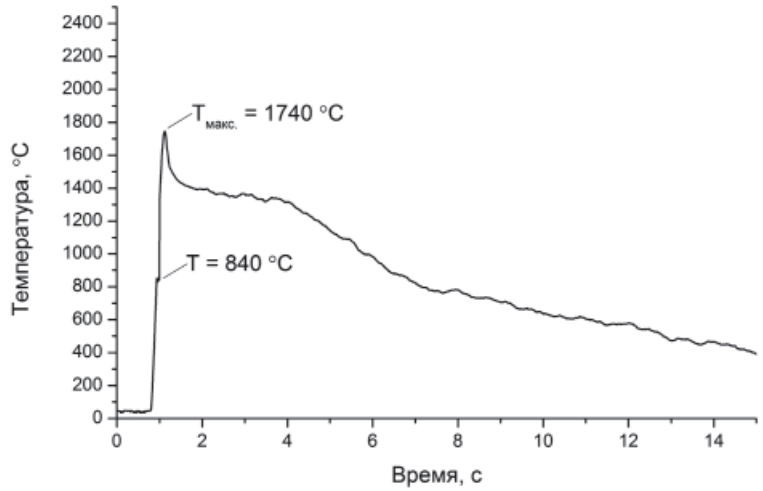


Рис. 1. Термограмма горения стехиометрической смеси Mo + S (P = 3 МПа)

Как видно из термограммы, процесс горения нанопорошка молибдена с серой сопровождается стремительным ростом температуры, при этом в районе 840–860 °C на кривой наблюдается «ступенька» с постоянной температурой, которую можно отнести к фазовому переходу $S_ж \rightarrow S_г$ в волне горения. Данное значение интерполируется со значения температуры кипения серы при различном давлении [4, 5]. Максимальная температура взаимодействия нанопорошка молибдена с элементарной серой составляет 1740 °C, что коррелирует с результатами работы [2]. Горение в конденсированных системах с легкоплавким реагентом было описано в [3] и может быть выражено элементарной моделью горения второго рода. В таких системах в волне горения легкоплавкий реагент плавится, и образуется поверхность, разделяющая области с кипящим и расплавленным реагентом. Данная поверхность характеризуется неполнотой превращения исходных веществ и температурой, равной температуре кипения легкоплавкого реагента. Дореагирование веществ идет за фронтом горения в зоне, которая соответствует «плато» на термограмме Mo + S в интервале времени горения 2–4 с на рис. 1.

Фотографии процесса горения прессованного цилиндрического образца из стехиометрической смеси электровзрывного нанопорошка молибдена с элементарной серой при давлении аргона 3 МПа представлены на рис. 2. За начальную стадию (t = 0 с) была принята стадия нагрева образца с помощью нихромовой спирали, на которую подавали напряжение, при этом на фотоснимках виден ее светящийся контур. На следующем снимке (№ 2) запечатлены моменты зажигания верхних слоев цилиндрических образцов, сопровождающихся яркой вспышкой, расплавлением элементарной серы в поверхностном слое и ее испарением. После стадии инициирования следует стадия протекания высокоэкзотермической реакции (кадры № 3–8) нанопорошка с серой. После поджигания системы Mo + S фронт горения рас-

пространяется в осевом направлении вниз, а продукты горения практически не расширяются, т.к. уровень верхнего слоя образца остается постоянным.

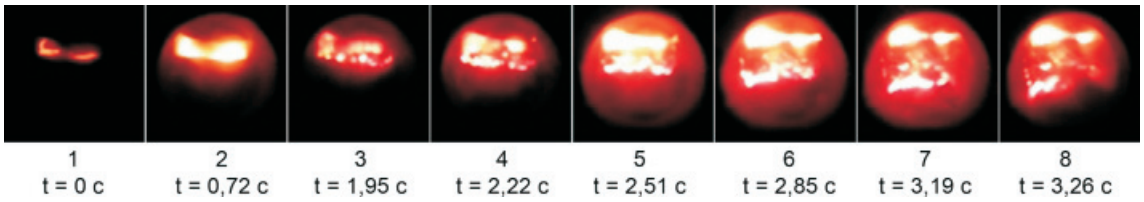


Рис. 2. Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанодисперсного порошка молибдена с серой (P = 3 МПа)

На основе полученных фотографий и известного диаметра смотрового окна была рассчитана скорость горения нанопорошка молибдена. Влияние избытка серы на максимальную температуру горения и скорость горения изучалось на образцах с избытком реагента от 0 до 20% мас. с шагом 5%. Увеличение избытка серы в реакционной смеси более 20% ведет к значительному увеличению содержания свободной серы в продукте, интенсивному ее испарением и осаждению на холодных стенках реактора. Результаты исследования представлены на рис. 3.

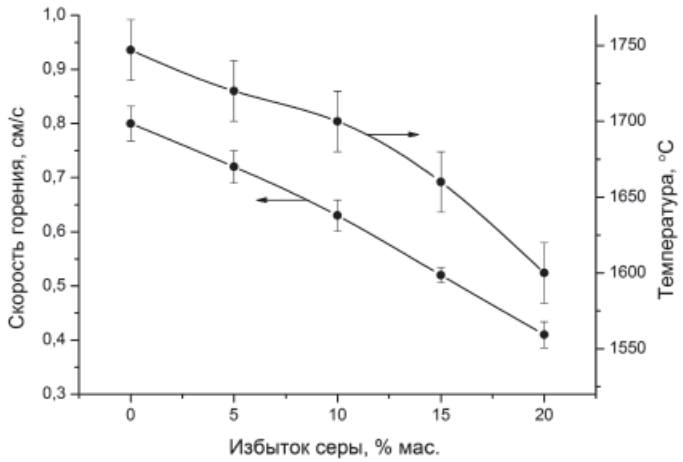


Рис. 3. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от избытка серы в смеси с нанопорошком молибдена (P = 3 МПа)

Согласно рис. 3, при увеличении избытка серы в смеси с нанодисперсным порошком молибдена наблюдается снижение скорости горения образца с 0,8 до 0,41 см/с и максимальной температуры горения до 1600°C при избытке 20% мас. Наблюдаемые зависимости обусловлены расходованием теплоты основной реакции образования дисульфида молибдена на нагрев, плавление и кипение избыточной серы в шихте и общим торможением скорости распространения фронта.

Данные РФА продуктов системы Mo + S показали, что в результате взаимодействия нанопорошка молибдена с серой образуется смесь сульфидов (рис. 4), основной фазой в которой является MoS_2 с гексагональной кристаллической решеткой, кроме того, присутствуют фаза ромбоэдрического MoS_2 и фаза Mo_2S_3. Наличие фазы Mo_2S_3 в продукте может быть связано с повышенным уносом газообразной серы из зоны реакции. Из рентгенограмм видно, что с увеличением избытка серы в шихте интенсивность и количество рефлексов фазы Mo_2S_3 снижается и в образце с 15% избытком серы ее не наблюдается, что говорит о полноте превращения исходной смеси в дисульфид молибдена. Размер ОКР для данного образца составляет 78 нм, что коррелирует с размером частиц исходного порошка молибдена. Увеличение избытка серы в шихте более 15% мас. не изменяет дифракционную картину продукта.

Исследование морфологии частиц полученного дисульфида молибдена, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что они представляют собой агломераты слоистых частиц и имеют полидисперсный состав. На рис. 5 представлена микрофотография

образца, полученного при избытке серы 15% мас. Видно, что они имеют неправильную форму и выраженную многослойную структуру, толщина отдельных частиц достигает нескольких десятков нанометров. Проведенные ранее трибологические исследования показали высокие характеристики исследуемого материала.

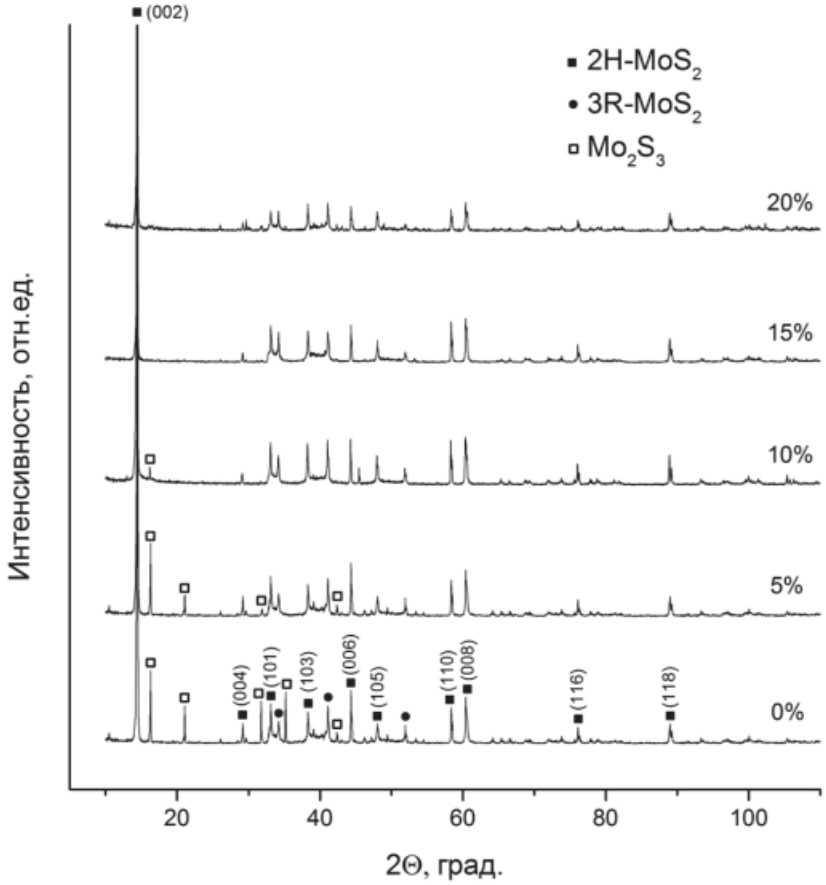


Рис. 4. РФА продуктов синтеза при различном избытке серы в исходной смеси с нанодисперсным порошком молибдена (P = 3 МПа)

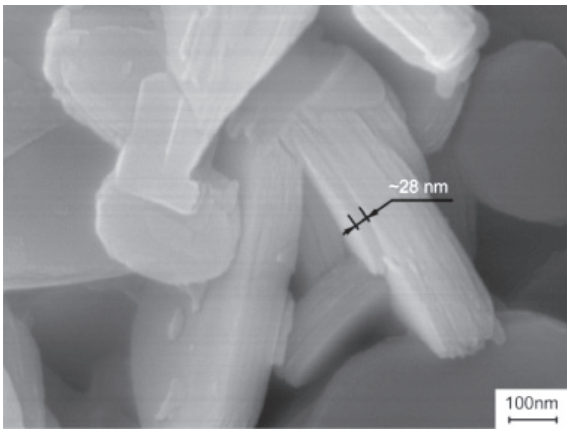


Рис. 5. Микрофотография MoS_2 (избыток серы – 15% мас.)

Выводы

Увеличение содержания серы в шихте при синтезе наноструктурного дисульфида молибдена снижает скорость и максимальную температуру горения. При этом при избытке серы более 15% мас. в продукте наблюдается в основном фаза гексагонального дисульфида молибдена, при меньшем

содержании серы образуется многофазный продукт. Таким образом, согласно результатам РФА, оптимальным содержанием элементарной серы в исходной смеси с нанопорошком молибдена является избыток серы 15 % мас.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009–2013 годах» (государственный контракт № П1042 от 31.05.2010 г.). Аналитические исследования были проведены на оборудовании научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена / В.В. Ан, Ю.А. Иртегов, Н.А. Яворовский, А.И. Галанов, В.М. Погребенков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11. – С. 326–331.

2. СВС ультрадисперсного дисульфида молибдена / В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 54–58.

3. Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода // ДокладыАкадемии наук СССР. – 1977. – Т. 233. – № 6. – С. 1130–1133.

4. Справочник сернокислотчика. – М.: Изд-во Химия, М. 1971. – 744 с.

5. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 114–136.

6. Chuanqi F., Jun M., Hua L., Rong Z., Zaiping G., Huakun L. // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – № 44. – P. 1811–1815.

7. Hu K., Liu M., Wang Q.J., Xu Y.F., Schraube S., Hu X.G. // *Tribology International*. – 2009. – № 42. – P. 33–39.

8. Imene L., Beatrice V., Jean-Michel M., Fabrice D. // *Wear*. – 2012. – № 296. – P. 558–567.

9. Li N., Chai Y., Dong B., Liu B., Guo H., Liu C. // *Materials Letters*. – 2012. – № 88. – P. 112–115.

10. Skarvelis P., Papadimitriou G.D. // *Tribology International*. – 2009. – № 42. – P. 1765–1770.

11. Sun S., Li Z., Chang X. // *Materials Letters*. – 2011. – № 65. – P. 3164–3166.

12. Wang S., Li G., Du G., Jiang X., FengC., GuoZ., Kim S.-J. // *Chinese Journal of chemical engineering*. – 2010. – №18. – P. 910–913.

References

1. An. V.V., Irtegov Y.A., YavorovskiyN.A., Galanov A.I., Pogrebenkov V.M. *Izvestiya Vysshyh Uchebnyh Zavedeniy. Fizika*, 2011, T. 54, no. 11, pp. 326–331.

2. Ivanov V.G., Leonov S.N., Gavrilyuk O.V., Gerasimova V.N. *Fizika goreniya i vzryva*, 1994, T. 30, no. 5, pp. 54–58.

3. Merzhanov A.G. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1977, T. 233, no. 6, pp. 1130–1133.

4. Spravochnik sernokislotchika [Handbook of sulfuric acidengineer]. Moscow: Khimiya Publ., 1971. 744 p.

5. Yavorovskiy N.A. *Izvestiya Vysshyh Uchebnyh Zavedeniy. Fizika*, 1996, no. 4, pp. 114–136.

6. Chuanqi F., Jun M., Hua L., Rong Z., Zaiping G., Huakun L. *Materials Research Bulletin*, 2009, no. 44, pp. 1811–1815.

7. Hu K., Liu M., Wang Q.J., Xu Y.F., Schraube S., Hu X.G. *Tribology International*, 2009, no.42, pp. 33–39.

8. Imene L., Beatrice V., Jean-Michel M., Fabrice D. *Wear*, 2012, no. 296, pp. 558–567.

9. Li N., Chai Y., Dong B., Liu B., Guo H., Liu C. *Materials Letters*, 2012, no. 88, pp, 112–115.

10. Skarvelis P., Papadimitriou G.D. *Tribology International*, 2009, no. 42, pp. 1765–1770.

11. Sun S., Li Z., Chang X. *Materials Letters*, 2011, no. 65, pp, 3164–3166.

12. Wang S., Li G., Du G., Jiang X., Feng C., Guo Z., Kim S.-J. *Chinese Journal of chemical engineering*, 2010, no. 18, pp. 910–913.

Рецензенты:

Сваровский А.Я., д.т.н., профессор Северского технологического института Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск;

Корчевин Н.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 665.6/7; 004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ КРУПНОТОННАЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: kimstas88@gmail.com

На основе модульного принципа сформирована математическая модель трехфазного сепаратора, составляющими которой являются модели процессов сепарации, каплеобразования и отстаивания. Адекватность модели оценивалась по средним значениям обводненности нефти на выходе из аппарата за определенный период работы промышленной установки. С применением математической модели исследовано влияние технологических параметров на процессы разделения водонефтяных эмульсий в трехфазных сепараторах на примере крупнотоннажной установки подготовки нефти Верхнечонского месторождения. Выявлены зависимости изменения остаточной обводненности нефти и параметров процесса коалесценции от расхода, температуры и физико-химических свойств водонефтяной эмульсии. Показано, например, что увеличение температуры до 35 °С при расходе 182 т/ч приводит к снижению обводненности на выходе аппарата до 1,5 масс %. Сформулированы рекомендации по выбору наиболее эффективных режимов работы трехфазного сепаратора.

Ключевые слова: математическое моделирование, промысловая подготовка нефти, обезвоживание нефти

MODELLING OF OIL-WATER EMULSION DESTRUCTION PROCESS FOR LARGE-CAPACITY OIL TREATMENT TECHNOLOGIES

Kim S.F., Usheva N.V., Samborskaya M.A., Moyzes O.E., Kuzmenko E.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: kimstas88@gmail.com

Three-phase separator mathematical model was realized on basis of module principles. This model consists of separation, formation of drops and gravitation sedimentation modules. Model adequacy was estimated by average values of water cut in oil at vessel output over particular period of industrial installation work. Using a mathematical model the influence of technological parameters on emulsion separation process in three-phase separators was examined in case of large-capacity oil treatment plant of Verkhnechonsk field. Dependence of oil residual water content and coalescence process parameters on flow, temperature, and water-in-oil emulsion physicochemical properties was revealed. For example, increase of temperature to 35 °C at flow equal to 182 t/h leads to decrease of water cut at vessel output to 1,5 weight %. Recommendations for choosing the most effective modes of three phase separator working were formulated.

Keywords: mathematical modelling, oil treatment, dehydration of oil

При промысловой подготовке нефти технологические параметры процессов сепарации, обезвоживания и обессоливания обеспечивают необходимое качество нефти, поступающей на дальнейшую переработку. Оптимальные технологические параметры можно определить с применением компьютерных моделирующих систем (МС). Нами разработана МС промысловой подготовки нефти [6], основанная на иерархическом подходе к построению математических моделей, который предполагает декомпозицию сложного процесса на элементарные составляющие. Элементами данной сложной системы являются процессы отделения газа и разрушения водонефтяных эмульсий. Объектом настоящего исследования являются процессы подготовки нефти крупнотоннажной установки Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения (УПН ВЧНГКМ).

Цель работы – выявление зависимостей изменения остаточной обводненности нефти и параметров процесса коалесценции от расхода, температуры и физико-химических свойств водонефтяной эмульсии методом математического моделирования.

Материал и методы исследования

Для исследования процессов промысловой подготовки нефти был применен метод математического моделирования. Расчеты выполнены с использованием моделирующей системы, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университете, на примере процессов разделения водонефтяных эмульсий в трехфазном сепараторе УПН ВЧНГКМ (рис. 1).

Результаты исследования и их обсуждение

На основе модульного принципа была сформирована математическая модель трехфазного сепаратора (ТФС) как одного из ключевых аппаратов технологической схемы, составляющими которой являются математические модели процессов сепарации, каплеобразования и отстаивания.

Математическое описание процесса сепарации основано на уравнениях, характеризующих фазовое равновесие в системах газ-жидкость [4, 7].

В процессе каплеобразования формируются капли воды определенного размера. На данный момент известно достаточно много формул для расчета размера капель [3, 5]. Диаметр капель рассчитывался по методике Тронова В.П. [6]:

$$d_{\max} = 43,3 \cdot \frac{\sigma^{1,5} + 0,7 \cdot \mu_в \cdot u^{0,7} \cdot \sigma^{0,8}}{u^{2,4} \cdot \mathrm{Re}^{0,1} \cdot \nu_{см}^{0,1} \cdot \rho_н \cdot \mu_н^{0,5}},$$

где d_{max} – максимальный размер устойчивых капель; – поверхностное натяжение; $\mu_в$, $\mu_н$ – динамическая вязкость воды и нефти соответственно; u – средняя линейная скорость потока; $\nu_{см}$ – кинематическая вязкость смеси; $\rho_н$ – плотность нефти.

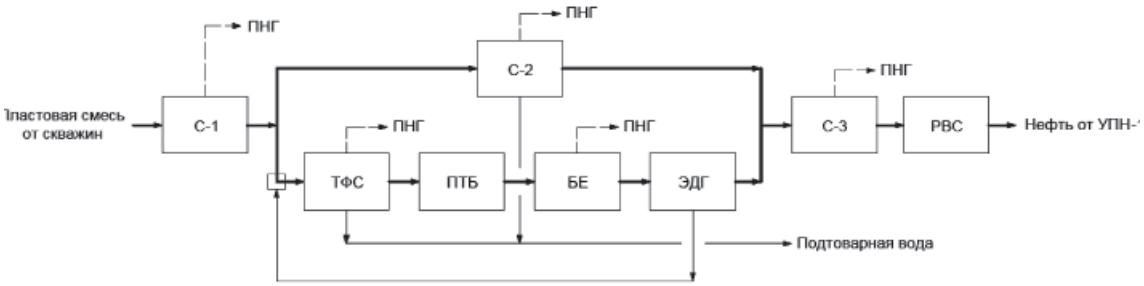


Рис. 1. Блок-схема установки подготовки нефти УПН ВЧНГКМ:
С-1 – сепараторы первой ступени; С-2 – аппараты «Хитер-Тритер» I и II типа;
ТФС – трехфазные сепараторы; ПТБ – печи трубчатые блочные; БЕ – буферная емкость;
ЭДГ – электродегидраторы; С-3 – концевые сепараторы;
РВС – резервуарный парк товарной нефти; ПНГ – попутный нефтяной газ

Расчет процесса отстаивания основывается на законах осаждения капель воды под действием силы тяжести, с учетом скорости стесненного осаждения, а также эмпирических и полуэмпирических уравнениях, описывающих физико-химические свойства материальных потоков как функции технологических параметров процесса обезвоживания нефти [1, 2, 5].

Обводненность нефти на выходе из аппарата (W_i) определяется из тождества [1]:

$$\frac{\omega_{одi} \cdot 18 \cdot \mu_н \cdot (1-W_i)^2}{d_{\max}^2 \cdot (\rho_в - \rho_н) \cdot g \cdot \left((1-W_i)^2 - \left(1 - \frac{W_i}{W}\right)^2 \right)} = (1-W)^{4,7},$$

где d_{max} – максимальный размер устойчивых капель; W – обводненность нефти на входе в аппарат; $\omega_{одi}$ – скорость стеснённого осаждения капли размером d_i; $\mu_н$ – динамическая вязкость нефти; $\rho_в$ – плотность воды; $\rho_у$ – плотность нефти; g – ускорение свободного падения.

Определение конечной обводненности осуществляется методом последовательных приближений. При выполнении условия, что разность правой и левой частей меньше заданной погрешности, расчёт конечной обводненности W_i считается законченным.

В качестве исходных данных при проведении расчетов использована информация о расходах потоков, усредненных значениях основных параметров работы аппаратов, составе и характеристиках нефти и газа однократного разгазирования установки подготовки нефти УПН ВЧНГКМ. Нагрузка установки по сырью (пластовой нефти) равна 1000 т/ч при средней обводненности 20,9 масс %.

В результате расчета процессов в сепараторах С-1 были получены состав и расход суммарного потока нефтяной эмульсии на вход последующих аппаратов технологической схемы (рис. 1). После сепараторов первой ступени поток нефтяной эмульсии распределяется между аппаратами «Хитер-Тритер» и ТФС в соотношении 4:6. ТФС представлены тремя параллельно работающими аппаратами объемом 200 м^3. Рабочие условия в ТФС: давление 0,49 МПа, температура 15 °С и расход182 т/ч.

При расчете процессов в ТФС задействованы три модуля моделирующей системы: каплеобразование в подводящем трубопроводе, сепарация газа и обезвоживание (обессоливание) нефти в аппарате. Адекватность модели оценивалась по средним значениям обводненности

нефти на выходе из аппарата за определенный период работы промышленной установки. Средняя относительная погрешность не превышает 10 %, что свидетельствует об удовлетворительном соответствии расчетных и экспериментальных данных и позволяет анализировать процессы в ТФС, варьируя технологические параметры.

Проведено исследование влияния расхода входного потока ТФС, температуры в аппарате и обводненности на процесс обезвоживания нефти. Результаты исследований приведены в таблице и на рис. 2, 3.

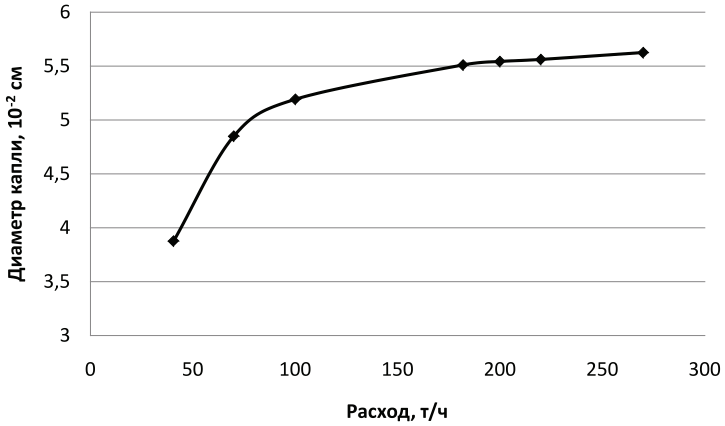


Рис. 2. Зависимость диаметра капель воды от расхода водонефтяной эмульсии

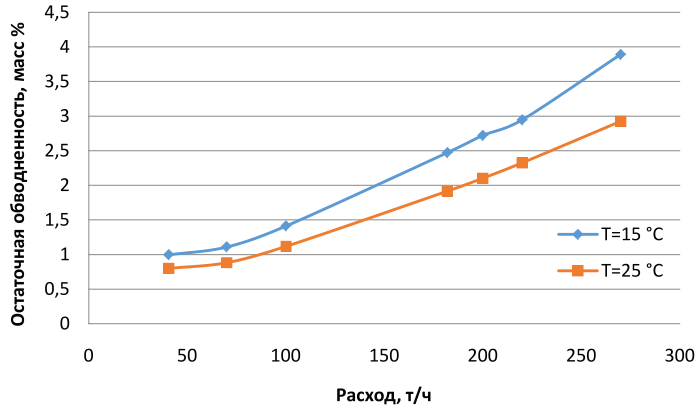


Рис. 3. Зависимость остаточной обводненности от расхода водонефтяной эмульсии

Исследование влияния температуры в интервале 5–35 °С (таблица) показало, что с ростом температуры наблюдается значительное снижение вязкости эмульсии и остаточной обводненности, при этом размеры капель изменяются незначительно.

На рис. 2, 3 приведены зависимости максимального диаметра капель воды и остаточной обводненности нефти от расхода водонефтяной эмульсии.

Показано, что при увеличении расхода нефти до 96 т/ч наблюдается значительный рост диаметра капель. Дальнейшее увеличение расхода нефти приводит к стабилизации размера капель, что, по-видимому, можно объяснить усилением процессов дробления капель.

С ростом расхода на входе в ТФС (рис. 3) остаточная обводненность возрастает до 4 масс %, при этом увеличение температуры в аппарате способствует повышению эффективности процесса разделения водонефтяной эмульсии. На основании анализа полученных результатов по остаточной обводненности можно в зависимости от нагрузки определять оптимальное количество параллельно работающих аппаратов, остальные ТФС могут находиться в резерве.

Заключение

Применение разработанной моделирующей системы позволило установить особенности процессов, протекающих в ТФС, и оценить влияние технологических параметров, таких как расход нефти, содержание воды на входе в аппарат и температуры потоков на остаточную обводненность неф-

ти. Использование МС позволяет повысить эффективность установки за счет оптимизации технологических параметров и распределения потоков.

Влияние технологических параметров
на процесс разделения водонефтяной эмульсии в ТФС

Параметры	Каплеобразователь		Обводненность на выходе ТФС, масс%
	Диаметр капли, $\cdot 10^{-2}$ см	Вязкость, МПа·с	
Температура, °С	Расход эмульсии: 182 т/ч. Обводненность на входе в аппарат: 20,9 масс%		
5	5,541	11,75	3,31
15	5,509	9,17	2,47
25	5,479	7,26	1,91
35	5,448	5,82	1,52
Обводненность на входе, масс%	Расход эмульсии: 182 т/ч. Температура: 15°С		
5	5,108	5,94	0,65
10	5,240	6,81	1,22
15	5,374	7,87	1,82
20	5,509	9,17	2,47

Список литературы

1. Лутошкин Г.С., Дунюшкин М.И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах: учебное пособие для вузов. – 3-е изд., стереотип. – М.: ООО ИД «Альянс», 2007. – 135 с.

2. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды: учебник для вузов. – 3-е изд., стер. – М.: Альянс, 2005. – 319 с.

3. Пергушев Л.И., Деникаев Р.Т. Расчет скорости транспортирования высокообводненной эмульсии по трубопроводу без ее расслоения // Нефтепромысловое дело. – 2001. – № 12. – С. 25–28.

4. Рид Р.С., Праусниц Д.М., Шервуд Т.К. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

5. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: ФЭН, 2000. – 416 с.

6. 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.

7. Шилов В.И., Крикунов В.В. Прогнозирование фазового состояния природных нефтегазовых систем // Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 8. – С. 100–103.

References

1. Lutoshkin G.S., Dunyushkin M.I. Sbornik zadach po sboru i podgotovke nefti, gaza i vody. Uchebnik dlya vuzov [Problem book in collection and treatment of oil, gas and water at oilfield. Study letter for high educationin stitutions]. Moscow: LLC Alyans Publ., 2007. 135 p.

2. Lutoshkin G.S. Sbor i podgotovka nefti, gaza i vody na promyslakh. Uchebnoe posobie dlya vuzov [Collection and treatment of oil, gas and water. College textbook]. Moscow: LLC Alyans Publ., 2005. 319 p.

3. PergushevL.I., DenikaevR.T. Raschet skorosti transportirovaniya vysokoobvodnennoy emulsii po truboprovodu bez rassloeniya [Calculation of highly watered emulsion transportation rate in a pipeline without it's break]. Neftepromyslovoe delo [Oilfield business], 2001, no. 12, pp. 25–28.

4. Rid P.S., Prausnitc D.M., Shervud T.K. Svoystva gazov i zhidkostey [Properties of gases and liquids]. L.: Khimiya [Chemistry], 1982, 592 p.

5. Tronov V.P. Promyslovaya podgotovka nefti [Field oil treatment]. Kazan.: FEN, 2000, 416 p.

6. UshevaN.V., Kravtsov A.V., Moyzes O.E., Kuzmenko E.A. Modelirovanie tekhnologii promyslovoy podgotovki nefti [Modelling of field oil treatment technology], Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2005, vol. 308, no. 4, pp. 127–130.

7. Shilov V.I., Krikunov V.V. Prognozirovanie fazovogo sostoyaniya prirodnykh neftegazovykh system [Phase state forecasting of natural oil and gas systems] Neftyanoe khozyaystvo [Oil industry], 2002, no. 8, p. 100–103.

Рецензенты:

Смирнов С.В., д.т.н., профессор кафедры физических методов исследования Томского университета систем управления и радиоэлектроники, г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.т.н., доцент кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 544.653

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЖЕЛЕЗО–МЫШЬЯК

Колпакова Н.А., Носкова Г.Н., Данилова Т.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: 0-9842@mail.ru

Рассмотрен процесс электроокисления осадка мышьяк–железо, образующегося на поверхности твердого углеродсодержащего композитного электрода на стадии предварительного электролиза. При анодном растворении осадка на вольтамперной кривой наблюдаются несколько пиков, зависящих как от концентрации мышьяка, так и от концентрации ионов железа в растворе. Проведенные исследования позволили установить, что на поверхности электрода образуются как твердый раствор, так и несколько ИМС железо–мышьяк. Наблюдаемые анодные пики на вольтамперных кривых при потенциалах –0,42 В, –0,38 В, –0,35 В, –0,25 и –0,045 В обусловлены селективным электроокислением железа из этих фазовых структур. Мышьяк окисляется при потенциале 0 В. Установлено, что железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхность композитного углеродсодержащего электрода и не мешает регистрации его аналитического сигнала на стадии электроокисления сплава.

Ключевые слова: композитный углеродсодержащий электрод, фазовый состав, электролитический осадок, инверсионная вольтамперометрия, определение мышьяка (III)

REGULARITIES IRON-ARSENIC BINARY ELECTROLYTIC DEPOSITS ELECTROOXIDATION

Kolpakova N.A., Noskova G.N., Danilova T.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: 0-9842@mail.ru

Electro oxidation process of arsenic-iron deposit, which is formed on the carbon black composite electrode surface at a preliminary electrolysis stage is examined. Several peaks depending both on arsenic and on iron ions concentration on the voltammogram at anode dissolution of the deposit are observed. It was assumed that some iron-arsenic intermetallic compounds are formed on the electrode surface as a solid solution and calculation of their possible composition were made. Observed anode peaks on the voltammogram at potentials –0,42 V, –0,38 V, –0,35 V, –0,25 V and –0,045 V are caused by selective electro oxidation of iron from five Fe-As phase structures. It was established that iron promotes arsenic electro concentration on a carbon electrode surface and iron does not interfere of arsenic analytical signal registration at the stage of alloy electro oxidation.

Keywords: Carbon black composite electrode, phase composition, electrolytic deposit, stripping voltammetry, Arsenic (III)

Согласно литературным данным [7], при электроконцентрировании микроколичеств As(V) и As(III) на углеродсодержащих электродах в рабочей области потенциалов этих электродов анодный пик мышьяка не обнаружен. Причина этого явления до сих пор не выяснена. Известно, что введение ионов посторонних металлов при электролизе часто приводит к изменению поляризационных характеристик электроокисления осадков этих металлов [1]. В работе [7] показано, что при электроконцентрировании мышьяка из растворов, содержащих As(V) и As(III), в присутствии ионов Fe(III) и Fe(II) при pH < 3 на твердый композитный углеродсодержащий электрод при потенциалах предельного тока отрицательнее – 2,1 и –1,8 В происходит электровыделение железа и мышьяка. На анодных вольтамперных кривых наблюдаются пики, зависящие как от концентрации As(V) и As(III), так и от концентрации ионов железа (II) или железа (III) в растворе.

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления электролитических осадков мышьяк–железо методом инверсионной вольтамперометрии и объяснить природу наблюдаемых анодных пиков.

Материал и методы исследования

Электрохимические исследования проводили с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-Lab производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск), позволяющего реализовать различные режимы изменения потенциала со скоростью от 2 до 300 мВ/с, проводить измерения одновременно в трех закрытых кварцевых ячейках и барботировать анализируемые растворы азотом. Рабочий диапазон измеряемых токов от 0,0005 до 500 мкА. В качестве рабочего электрода использовали твердый углеродсодержащий композитный электрод (УКЭ), содержащий 30 % технического углерода. Способ изготовления УКЭ подробно описан в [3].

Электроды сравнения и вспомогательный – хлоридсеребряные в 1 М KCl. При регистрации вольтамперограмм использовали постояннотоковую форму развертки потенциала.

Процедура ИВ-определения мышьяка была типичной. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Удаление кислорода из раствора проводили путем барботирования азотом. Перемешивание раствора осуществляли вибрацией рабочего электрода. Вольамперограммы регистрировали в диапазоне от

–0,6 до +0,25 В при следующих параметрах: очистка от всех осажденных электролизом веществ – кондиционирование электрода при 0,3 В (10 с); электронакопление мышьяка и железа при –2,2 В (50 с) при вибрации УКЭ; успокоение раствора при потенциале –0,6 В; скорость развертки 60 мВ/с.

Применяемые реактивы были марки «ос.ч.» или «х.ч.», для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Рабочие растворы элементов готовили разбавлением аттестованных смесей с содержанием элементов от 100 до 1000 мг/дм^3. Аттестованные смеси элементов готовили путем последовательного разбавления государственных стандартных образцов с аттестованным значением концентрации 100,0 г/дм^3 и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1%. В качестве фонового электролита использовали раствор HCl.

Результаты исследования и их обсуждение

Ионы Fe(III) вводили в раствор вместе с As(III). Раствор подвергался электролизу при высоких отрицательных потенциалах (–2,2 В). На электроде выделялось Fe(0) одновременно с выделением As(0).

На рис. 1 приведены анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка Fe-As с поверхности УКЭ.

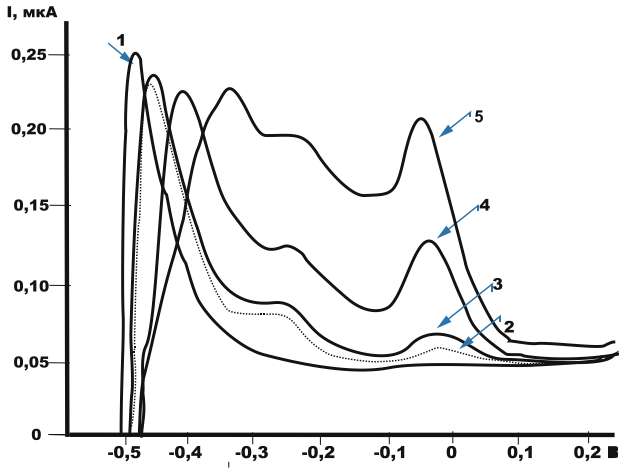


Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка Fe-As с поверхности УКЭ. Условия опытов: фон 0,005 М HCl; $E_э$ = –2,2 В; $\tau_э$ = 50 с, $C_{Fe(III)}$ = 1,0 мг/дм^3; $C_{As(III)}$ = 0; 2,0; 4,0; 25; 75 мкг/дм^3

Как видно из рис. 1, анодный пик электроокисления железа с поверхности УКЭ наблюдается при потенциале –0,48 В. При введении в анализируемый раствор ионов мышьяка (III), кроме потенциала ионизации чистого железа, на вольтамперных кривых наблюдаются дополнительные анодные пики при других потенциалах: (–0,42; –0,38; –0,35; –0,25 В). Сам факт появления дополнительных анодных пиков и причина их появления в литературе не обсуждается.

Экспериментальные исследования, проведенные нами, позволили установить, что в условиях постоянства количества железа и переменного количества мышьяка в электролитическом осадке суммарное количество электричества, расходуемое на окисление железа из сплава с мышьяком, остается постоянным. Изменяется лишь соотношение величин парциальных вкладов пиков в общее количество электричества, затрачиваемое на электроокисление железа. Это возможно, если дополнительные анодные пики на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением железа из бинарного сплава с мышьяком. Потенциалы дополнительных анодных пиков, наблюдаемых при потенциалах –0,25 и –0,045 В, не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление железа из сплава с мышьяком.

Потенциал анодного пика железа, наблюдаемого при потенциале –0,48 В, смещается в анодную область при увеличении содержания мышьяка в электролитическом осадке (рис. 1), что может быть связано с электроокислением железа из твердого раствора с мышьяком.

Селективное электроокисление железа из твердого раствора и разных по составу ИМС должно формировать анодные пики при разных потенциалах.

Из литературных данных известно [2], что мышьяк и железо могут образовывать между собой как твердые растворы, так и интерметаллические соединения составов: $AsFe_2$, As_2Fe_3, AsFe и As_2Fe, что соответствует мольным долям железа 0,67; 0,6; 0,5 и 0,33.

В работе [3] показано, что смещение потенциала анодного пика при селективном

электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}}^{\text{см}} = \frac{RT}{nF} X_{\text{Fесм}} - \frac{1 - X_{\text{Fe}}}{nF} \varepsilon \quad ,(1)$$

где E_{Fe} – потенциал анодного пика железа; $E_{\text{Fe}}^{\text{см}}$ – потенциал анодного пика железа при его селективном электроокислении из сплава с мышьяком; $\varepsilon_{\text{смсм}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_{Fe} – мольная доля железа в ИМС или твердом растворе.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [5]:

$$\varepsilon_{\text{см}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6{,}5(\chi_A - \chi_B)^4, \qquad (2)$$

где ε_{A-A}, ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл–металл; χ_A, χ_B – электроотрицательности компонентов сплава.

Энергии разрыва химических связей, величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [6].

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов железа и мышьяка равна 256,6 кДж/моль. Потенциал анодного пика железа с поверхности УКЭ, покрытого железом, определен нами экспериментально и равен –0,48 В. Зная теплоту смешения компонентов, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком относительно потенциала пика электроокисления чистого железа для всех дополнительных анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой, а затем и потенциалы анодных пиков селективного электроокисления железа из этих соединений по формуле:

$$E_{\text{Fe}}^{\text{см}} = E_{\text{Fe}} - \Delta E_{\text{Fe}}. \qquad (3)$$

Пик селективного электроокисления железа из твердого раствора может изменяться с изменением мольной доли компонента в электролитическом осадке. Для того чтобы оценить мольную долю железа в твердом растворе с мышьяком, нами использован метод прогонки: задавалась мольная доля железа, по формуле (1) рассчитывалось смещение пика, а по формуле (2) потенциал пика селективного электроокисления железа из твердого раствора с заданной мольной долей. Данные расчетов приведены на зависимости потенциала пика электроокисления железа из твердого раствора с мышьяком (рис. 2). Из этого графика можно оценить мольную долю железа в твердом растворе по опытной величине потенциала анодного пика селективного электроокисления железа из твердого раствора.

Результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком приведены в таблице.

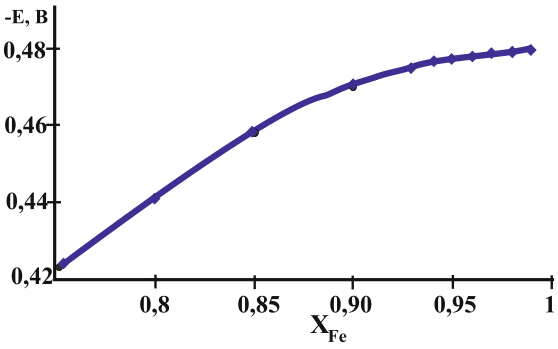


Рис. 2. Зависимость потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердого раствора с мышьяком от мольной доли железа в бинарном электролитическом осадке с мышьяком

Сравнивая полученные экспериментальные данные с расчетом, видим, что железо из твердых растворов и различных ИМС с мышьяком может окисляться при разных потенциалах. Так, потенциал –0,42 В отражает процесс селективного электроокисления железа из твердого раствора с мышьяком при мольной доле железа в твердом растворе 0,75. Пик селективного электроокисления железа из ИМС AsFe, наблюдается при потенциале –0,38 В. Потенциал этого пика не изменяется при изменении содержания мышьяка в электролитическом осадке, что говорит о постоянстве состава фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление железа. Селективное электроокисление железа из ИМС As_2Fe_3 происходит при потенциале –0,33 В, из ИМС AsFe– при потенциале –0,25 В, из ИМС As_2Fe – при потенциале –0,07 В.

Таким образом, по рассчитанным потенциалам смещения процесса электроокисления железа из различных фазовых структур можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется железо из твердого раствора или каждого ИМС с мышьяком. Рассчитанные значения потенциалов пиков селективного окисления железа из ИМС с мышьяком могут быть доказа-

тельством очередности их расположения на вольтамперной кривой (рис. 1). Наблюдаемые вольтамперные кривые обусловлены селективным электроокислением железа из этих фазовых структур и отвечают потенциалам пиков: –0,42; –0,38; –0,35 и –0,25 В.

Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из ИМС с мышьяком

Потенциал анодного пика железа	Твердый раствор			Состав ИМС	
	Fe–As $X_{Fe} = 0,75$	$AsFe_2$ $X_{Fe} = 0,67$	As_2Fe_3 $X_{Fe} = 0,6$	AsFe $X_{Fe} = 0,5$	As_2Fe $X_{Fe} = 0,33$
ΔE_{Fe}	–0,058	–0,10	–0,146	–0,228	–0,407
$E^{см}_{na_{Fe(As)}}$ расч, В	–0,422	–0,378	–0,334	–0,253	–0,073
$E_{эксп}$, В	–0,424 ± 0,005	–0,381 ± 0,005	–0,35 ± 0,01	–0,25 ± 0,01	–

Потенциал электроокисления мышьяка (электроположительный элемент) не изменяется при изменении содержания железа в сплаве и равен 0 В (рис. 1).

Таким образом, железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхность графитового электрода, что позволяет использовать его для модификации графитового электрода с целью определения микроколичеств мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Выводы

Рассмотрен процесс электроокисления осадков мышьяк–железо с поверхности графитового электрода. При анодном растворении осадка на вольтамперной кривой наблюдаются несколько анодных пиков, зависящих как от концентрации мышьяка (III), так и от концентрации железа (III). Проведенные исследования позволили установить, что на стадии предварительного электролиза бинарный осадок железо–мышьяк на поверхности электрода состоит как из твердого раствора, так и из нескольких ИМС. Наблюдаемые вольтамперные кривые обусловлены селективным электроокислением железа из этих фазовых структур и отвечают потенциалам пиков: –0,48; –0,42; –0,38; –0,35 и –0,25 В. Потенциал электроокисления мышьяка (электроположительный элемент) не изменяется при изменении содержания железа в сплаве и происходит при потенциале 0 В.

Таким образом, железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхность графитового электрода, что позволяет использовать его для модификации графитового электрода с целью определения микроколичеств мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Список литературы

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус–К, 1997. – 384 с.

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3т., т.1. / под ред. Н.П. Лякишева.– М.: Машиностроение, 1996, 992 с.

3. Колпакова Н.А, Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. – 2010. – № 7 – С. 203–208.

4. Микроэлектродные ансамбли. Способ серийного производства углеродных микроэлектродных ансамблей и их применение в анализе вод / Г.Н. Носкова, Э.А. Захарова, В.И. Чернов, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова, М.Л. Москалева // Экологические системы и приборы. – 2011. – № 4. – С. 18–25.

5. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с

6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

7. Noskova G.N., Zakharova E.A., Kolpakova N.A. Electrodeposition and stripping voltammetry of arsenic (III) and arsenic (V) on a carbon black-polyethylene composite electrode in the presence of iron ions // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Vol. 16, № 7.– P. 2459–2472.

References

1. Gamburg Y.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moskow, Yanus-K., 1997. 384 p.

2. Diagrammy sostoyaniya dvoynych metallicheskikh sistem [Charts of a condition of double metal systems]. Pod red. Lyakisheva N. P.. Moskow, Mashinostroenie., 1996. 1024 p.

3. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Gabdurachmanova E.M., Glyzina T.S. Zhurnal strukturnoi khimii. – 2010. – № 7. – P. 203–208.

4. Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I., Zaichko A.V., Elesova E.E., Moskaleva M.L. *Ekologicheskie sistemy I pribory*. – 2011. – № 4. – P. 18–25.

5. Poling L. Poling P. Khimiya [Chemistry] Moskow, Mir., 1978. 683 p.

6. Energiya razryva khimicheckikh svyazei. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu [Energy of a rupture of chemical bonds] Pod red. Kondratieva V.N., Moskow, Nauka. 1974. 351 p.

7. Noskova G.N., Zakharova E.A., Kolpakova N.A. *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – № 7. – P. 2459–2472.

Рецензенты:

Отмахов В.И., д.т.н., профессор кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Мокроусов Г.М., д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 544.653.1

ДИСПЕРСНОСТЬ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Долинина А.С.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: Mihab@tpu.ru

Методами электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота изучена пористая структура продуктов электролиза металлического олова на переменном токе промышленной частоты. Продукты синтеза характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности и мезапористой структурой. Измеренный с помощью электронного микроскопа и рассчитанный по формуле размер частиц полученных оксидов олова варьируется в интервале 10–52 нм. Наибольшей дисперсностью и удельной площадью поверхности обладают образцы, синтезированные в растворе NaCl с концентрацией 15 % мас. при плотности тока 3 А/см^2. Средний размер частиц варьируется в интервале 10–30 нм. Следует отметить, что продукты, синтезированные при максимальной плотности тока, независимо от концентрации NaCl имеют наибольшую дисперсность. Вместе с тем условия электролиза, при которых достигается максимальная скорость процесса, не гарантируют высокие значения параметров пористой структуры.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, дисперсность, мезопоры, удельная площадь поверхности, оксиды олова

DISPERSION AND PORE STRUCTURE OF TIN OXIDES FORMED BY ALTERNATING CURRENT ELECTROCHEMICAL SINTHESIS

Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Gorlushko D.A., Usoltseva N.V., Dolinina A.C.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: Mihab@tpu.ru

Pore structure of electrolysis products of metallic tin using alternating current of industrial frequency was studied by electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. Electrolysis products are characterized by high specific surface area and mesopore structure. The highest dispersion and specific surface area have samples synthesized in NaCl solution with a concentration of 15 wt %. a current density of 3 A/cm^2. The average size of particles is 10–30 nm. It should be noted that the products synthesized by the maximum current density, regardless of the concentration of NaCl have the greatest dispersibility. However, the electrolysis conditions, at which the maximum rate of the process does not guarantee high values of the parameters of the porous structure.

Keywords: electrolysis, alternating current, dispersion, mesopore, specific surface area, tin oxides

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связаны с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), суммарный объем пор (V_{Σ}) и условный диаметр пор ($d_{пор}$) на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Как отмечается многими авторами [3–7], способ получения прекурсоров во многом определяет характер пористой структуры и размер частиц получаемых продуктов. С этих позиций представляет научный и практический интерес исследование характеристик пористой структуры и дисперсности оксидов олова в зависимости от параметров процесса электрохимического синтеза с использованием переменного тока.

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров электрохимического синтеза на дисперсность и характеристики пористой структуры оксидов олова.

Материалы и методы исследования

Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics. В качестве газа для определения характеристик пористой структуры использовался азот как общепринятый стандартный адсорбат.

Измерения и расчет удельной площади поверхности образцов проводились в интервале равновесных относительных давлений паров азота p/p_o = 0,05–0,33 с помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции) [12].

Кривые распределения условного диаметра пор ($d_{пор}$) по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры высушенных образцов рассчитывались по адсорбционным ветвям изотерм с применением метода, изложенного в работе [11], посредством программного обеспечения к указанному прибору. Перед адсорбционными измерениями образцы прогревались 14–16 часов при остаточном давлении ~ 0,1 Па и температуре, исключающей протекание дегидратационных процессов.

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JEM-100 CX II фирмы JEOL (Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

Исследованиями установлено, что характеристики пористой структуры оксидов олова зависят от условий электролиза. В первую очередь это касается изменения плотности переменного тока и концентрации электролита – параметров, оказываю-

щих наибольшее влияние на скорость процессов.

Из табл. 1 следует, что полученные продукты электролиза олова обладают развитой поверхностью. При этом наибольшие значения удельной площади поверхности приходятся на образцы, полученные при электролизе в растворах NaCl с концентрацией от 5 до 15 % мас. Зависимость $S_{уд}$ от плотности тока (i) при различных концентрациях NaCl приведены на рис. 1.

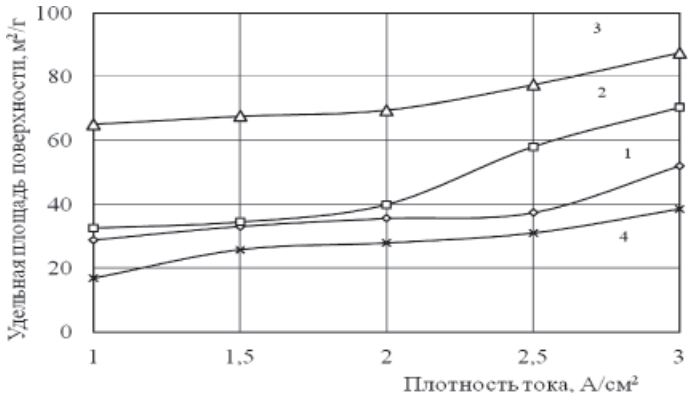


Рис. 1. Зависимость удельной площади поверхности продуктов от плотности тока (концентрация NaCl: 1–3; 2–5; 3–15; 4–25 % мас.)

В табл. 1 приведены значения удельной площади поверхности сухих продуктов электролиза олова, полученных при различных значениях параметров синтеза

Таблица 1

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, %	Плотность тока, А/см²	$S_{уд}$	Средний размер частиц, нм	
				измеренный по данным ЭМ	рассчитанный по формуле [5]
1	3	2,0	35,5	20	24
2	3	3,0	52,1	18	16
3	5	3,0	70,5	5	12
4	15	1,0	65,2	15	13
5	15	2,0	69,6	–	12
6	20	3,0	42,0	–	20
7	25	2,0	27,8	–	31
8	25	2,5	30,9	–	28
9	3	1,0	28,7	–	31
10	3	1,5	33,0	–	27
11	3	2,5	37,3	29	25
12	5	1,0	32,5	–	27
13	5	1,5	34,4	–	25
14	5	2,0	39,9	–	21
15	5	2,5	58,1	–	15
16	10	3,0	51,1	–	16
17	15	1,5	67,7	–	12
18	15	2,5	77,4	15	11
19	15	3,0	87,4	12	10
20	25	1,0	16,8	38	52
21	25	1,5	25,7	–	32
22	25	3,0	38,3	24	21

Видно, что в ряду продуктов, полученных в растворе NaCl определённой концентрации, с ростом плотности тока в исследуемом интервале значение удельной площади поверхности возрастает. Максимальные значения $S_{уд}$ характерны для образцов, синтезированных в растворе NaCl с концентрацией 15 % мас. По нашему мне-

нию, это обусловлено большей дефектностью структуры оксидных и гидроксидных слоев, которые образуются в результате конкуренции двух механизмов синтеза [8, 9].

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что свежие, отмытые от электролита продукты характеризуются ажурными разупорядоченными структурами, напоминающими свитые в косы волокна (рис. 2, а). Высушенные продукты синтеза (рис. 2, б) представляют собой агрегаты различной формы, образовавшиеся в результате разрушения структуры геля, и напоминают фрагменты, содержащие цепи и кольца, которые состоят из частиц с условным диаметром 10–52 нм. Подобные структуры описаны Неймарком [6] для геля гидратированного диоксида титана, полученного методом осаждения. Из микроснимков видно, что принципиального различия в форме частиц нет, однако средний размер частиц продуктов ($d_{час}$), полученных в растворах NaCl с концентрацией 3 и 25 % мас., больше, чем для синтезированных в растворе с концентрацией 15 % мас.

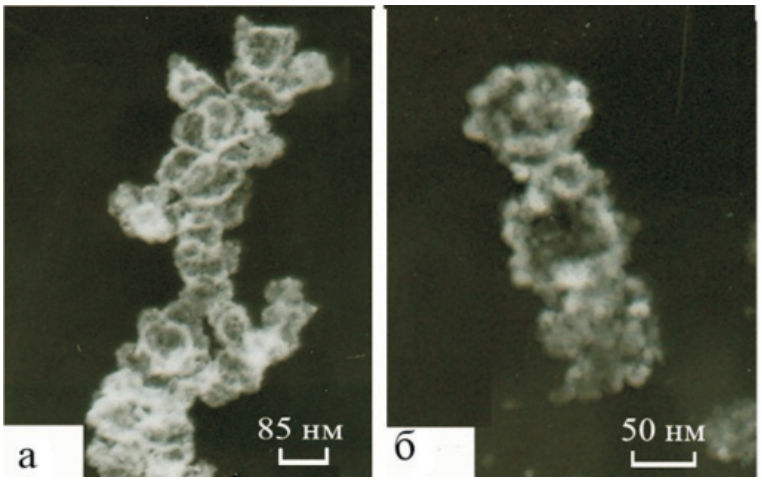


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки продукта электросинтеза, отмытого от электролита (а) и высушенного при 110 °С (б)

Размеры частиц, измеренные методом статистической выборки по данным ЭМА, приведены в табл. 1. Учитывая, что форма частиц гидрогеля оксидов олова, синтезированных методом электролиза с использованием переменного тока, приближается к сферической, можно оценить размер первичных частиц по выражению из [2]. Расчет размера частиц проводился с учетом фазового состава синтезированных продуктов, результаты представлены в табл. 1. Видно, что в основном наблюдается удовлетворительная сходимость измеренных и рассчитанных значений, но имеются отклонения от общих закономерностей.

Известно, что величина удельной площади поверхности и условные диаметры пор получаемых продуктов определяются размерами и формой первичных частиц и условиями образования из них агрегатов. Для пяти образцов были проведены более детальные исследования пористой структуры, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры пористой структуры синтезированных оксидов олова

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, % мас.	Плотность тока, А/см²	$S_{уд}$, м²/г	V_{Σ}, см³/г	V_{μ}, см³/г	$d_{пор}$, нм
2	3	3,0	52,1	0,2508	0,0069	19,2
3	5	3,0	70,5	0,1877	0,0006	10,6
4	15	1,0	65,2	0,2089	0,0012	12,8
8	25	3,0	30,9	0,1035	0,0044	13,3
20	25	1,0	16,8	0,0738	0,0033	17,5

Данные показывают, что полученные продукты обладают значительным суммарным объемом пор от 0,07 до 0,25 см³/г. При этом среднее значение диаметра пор варьируется в небольшом интервале 10–19 нм. Вместе с тем для продуктов, синтезированных в растворах NaCl с концентрациями 5 и 15 % мас., объем микропор (V_{μ}),

которые, как правило, вносят наибольший вклад в значения $S_{уд}$, в 4–10 раз меньше по сравнению с объёмом микропор образцов, полученных в растворах NaCl с концентрациями 3 и 25 % мас. В то же время площадь удельной поверхности образцов, для получения которых использовались растворы соли средних концентраций, выше, чем образцов, синтезированных в растворах, концентрации которых соответствуют границам выбранного интервала значений.

Примечательно, что за счет более крупнопористой структуры сорбционный объем порошков SnO_2, полученных электросинтезом, в 2–3 раза выше, чем для образцов, приготовленных методом осаждения в щелочной среде [1, 2]. Исключение составляют специально синтезированные образцы ксерогелей оксидов олова [1, 10], у которых этот показатель выше за счет преобладания микропористой структуры.

Картину проясняют данные по распределению пор по размерам, приведенные на рис. 3–5. Из гистограмм видно, что для пористой структуры синтезированных образцов характерно преобладание мезопор. Максимальный суммарный объем пор имеет образец 2 (рис. 3), минимальные значения принадлежат продуктам 8 и 20 (рис. 4), полученным в растворах NaCl с концентрацией 25 % мас. Вместе с тем продукты 3 и 4, синтезированные в растворах NaCl с концентрацией 5 и 15 % мас. обладают значительным объемом пор, имеющих условный диаметр менее 5 нм (рис. 5). По-видимому, это обстоятельство обусловливает более высокие значения $S_{уд}$ для этих продуктов. Рис. 4 также показывает, что продукт 8 имеет больший объем пор, чем продукт 20 вследствие более высокой плотности тока в процессе его синтеза и формирования дефектной структуры в условиях, далеких от равновесия.

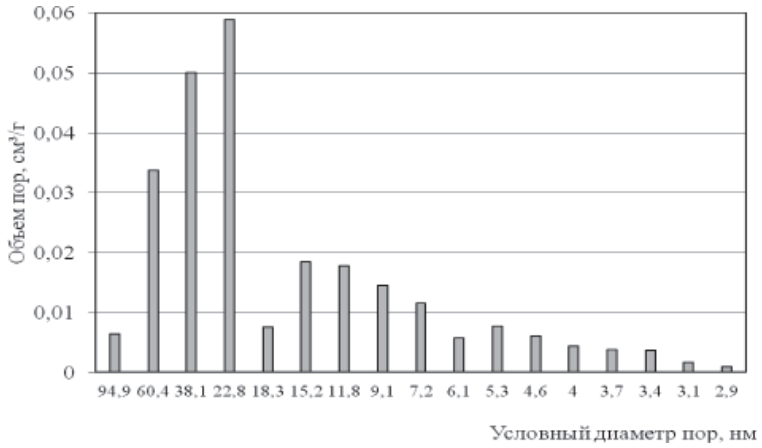


Рис. 3. Распределение пор по размерам образца 2

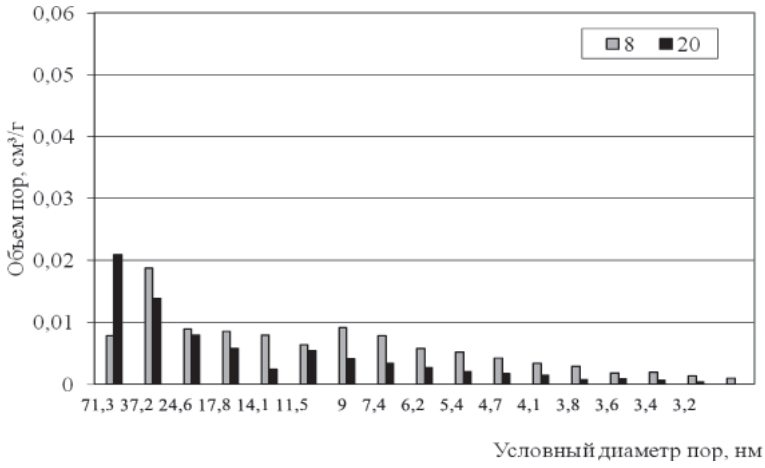


Рис. 4. Распределение пор по размерам образцов 8 и 20

На рис. 6 представлен электронно-микроскопический снимок образца 5, который наглядно иллюстрирует поровое пространство с набором диаметров пор в широком диапазоне. Из снимка видно, что поры формируются при агрегировании наночастиц материала в соответствии с принятым корпускулярным механизмом сложения [7].

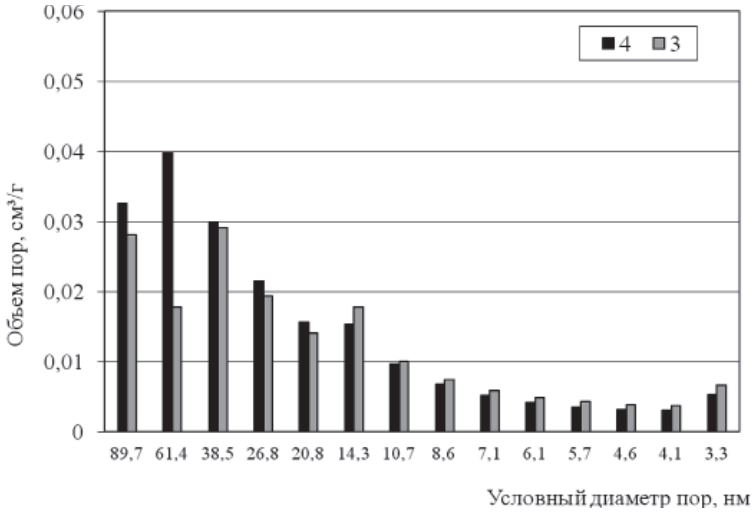


Рис. 5. Распределение пор по размерам образцов 3 и 4

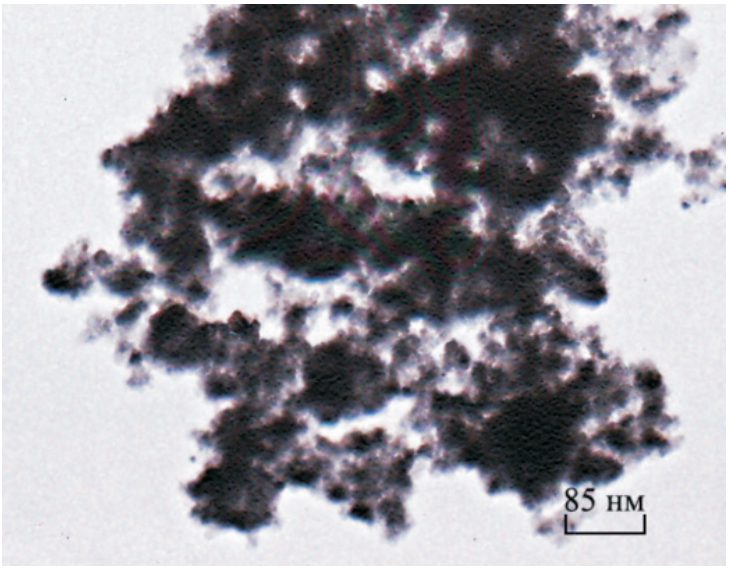


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок образца 5, отмытого от электролита и высушенного при 110 °С

Следует отметить, что продукты, синтезированные при максимальной плотности тока, независимо от концентрации NaCl имеют наибольшую дисперсность. Вместе с тем условия электролиза, при которых достигается максимальная скорость процесса, не гарантируют высокие значения параметров пористой структуры ($S_{уд}$ и V_{Σ}).

Заключение

Продукты электрохимического окисления металлического олова с использованием переменного тока характеризуются значениями удельной площади поверхности в интервале 16–87 м^2/г, адсорбционным объемом от 0,07 до 0,256 см^3/г и незначительным объемом микропор.

Измеренный с помощью электронного микроскопа и рассчитанный по формуле размер частиц полученных оксидов олова варьируется в интервале 10–52 нм.

Наибольшей дисперсностью и удельной площадью поверхности обладают образцы, синтезированные в растворе NaCl с концентрацией 15% мас. при плотности тока 3 А/см^2.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследование микропористой структуры диоксида олова // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 304–309.

2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.

3. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 263 с.

4. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 484 с.

5. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры поверхности оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40. – № 3. – С. 472–479.

6. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. –Киев: Наукова думка, 1982. – 216 с.

7. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176 с.

8. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д. Основы теории пассивности металлов. Механизм стабильного стационарного пассивирующего слоя, термодинамически неравновесного по своей природе // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 11. – С. 1269–1278.

9. Попов Ю.А., Сидоренко С.Н., Давыдов А.Д. Основы теории пассивности металлов. Модель неравновесной межфазной границы с раствором электролита // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 5. – С. 557–563.

10. Чертов В.М., Литвин В.И., Цырина В.В., Кагановский В.А. Старение и механическая прочность алюмогелей // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – № 7. – С. 1019–1020.

11. Dollimore D., Heal G.R. Pore size destribution in a system considered as an order packing of special particles // J. Colloid Interf. Sci. – 1973. – Vol. 33. – № 1. – P. 233–249.

12. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouguerol J., Siemieniewska T. Reporting phisisorbtion date for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57. – № 4. – P. 603–619.

References

1. Gavrilov V.Yu. Adsorbcionnye issledovanie mikroporistoj struktury dioksida olova // Kinetika i kataliz. 2000. T. 41. no. 2. pp. 304–309.

2. Greg S., Sing K. Adsorbciya, udel'naya poverxnost', poristost'. M.: Mir, 1970. 407 p.

3. Dzis'ko V.A. Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 1983. 263 p.

4. Dzis'ko V.A., Karnauxov A.P., Tarasova D.V. Fizikoximicheskie osnovy sinteza okisnyx katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 1978. 484 p.

5. Lamberov A.A., Romanova R.G., Liakumovich A.G. Kislotno-osnovnye centry poverxnosti oksidov alyuminiya, sintezirovannyx e'lektroximicheskim sposobom // Kinetika i kataliz. 1999. T. 40. no. 3. pp. 472–479.

6. Nejmark I.E. Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov. Kiev: Naukova dumka, 1982. 216 p.

7. Plachenov T. G., Kolosencev S. D. Porometriya. L.: Ximiya, 1988. 176 p.

8. Popov Yu.A., Sidorenko S.N., Davydov A.D. Osnovy teorii passivnosti metallov. Mexanizm stabil'nogo stacionarnogo passiviruyushhego sloya, termodinamicheski neravnovesnogo po svoej prirode // E'lektroximiya. 1997. T. 33. no. 11. pp. 1269–1278.

9. Popov Yu.A., Sidorenko S.N., Davydov A.D. Osnovy teorii passivnosti metallov. Model' neravnovesnoj mezhfaznoj granicy s rastvorom e'lektrolita // E'lektroximiya. 1997. T. 33. no. 5. pp. 557–563.

10. Chertov V.M., Litvin V.I., Cyrina V.V., Kaganovskij V.A. Starenie i mexanicheskaya prochnost' alyumogelej // Neorganicheskie materialy. 1993. T. 29. no. 7. pp. 1019–1020.

11. Dollimore D., Heal G.R. Pore size destribution in a system considered as an order packing of special particles // J. Colloid Interf. Sci. 1973. Vol. 33. no. 1. pp. 233–249.

12. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouguerol J., Siemieniewska T. Reporting phisisorbtion date for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure and Appl. Chem. 1985. Vol. 57. no. 4. pp. 603–619.

Рецензенты:

Козик В.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск;

Буйновский А.С., д.т.н., профессор Северского технологического института, филиала ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 665.658.62

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

[1]Кривцова Н.И., [2]Кривцов Е.Б., [1]Иванчина Э.Д., [2]Головко А.К.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: krivtcova@tpu.ru;

[2]ФГБУН «Институт химии нефти» СО РАН, Томск, e-mail: john@ipc.tsc.ru

Проведена каталитическая гидроочистка дизельного топлива на лабораторной установке с применением катализатора гидрооблагораживания ГКД-202. На основании данных по изменению концентраций индивидуальных сернистых соединений (СС), полученных при анализе исходной и гидроочищенной фракции с использованием газожидкостной хроматографии и предположения о псевдопервом порядке реакции гидрообессеривания, рассчитаны константы скорости превращения и энергии активации реакций гидрирования. Исследовано влияние температуры на превращение индивидуальных СС, преимущественно относящихся к наиболее трудно удаляемым – бенз- и дибензтиофенам. Разработана кинетическая модель гидрирования ряда СС в процессе гидроочистки дизельной фракции, представляющая собой систему дифференциальных уравнений, решение которой позволило построить кинетические кривые процесса. Полученные значения величин констант скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данном типе катализатора.

Ключевые слова: гидроочистка, серосодержащие соединения, реакционная способность

KINETIC REGULARITIES OF HYDRO-DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL

[1]Krivtsova N.I., [2]Krivtsov E.B., [1]Ivanchina E.D., [2]Golovko A.K.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: kateha007@bk.ru;

[2]Institute of petroleum chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: john@ipc.tsc.ru

Catalitic hydro-desulfurization of diesel fuel was carried out in a laboratory setting using the catalyst hydrotreating GCD-202. Based on changes in the concentrations of individual sulfur compounds (SC) which were obtained by analysis of the initial fraction and fraction after hydro-desulfurization with using gas chromatography and the suggestion about pseudo first order reaction were calculated rate constant convertion SC and activation energy. The effect of temperature on the conversion of individual SC mainly related to the most difficult to remove – benzo-and dibenztiofen was investigated. Established kinetic model the conversion of a number of SC during hydro-desulfurization of diesel fraction, which is a system of differential equations. This model allowed us to construct the kinetic curves of the process. The obtained values of the rate constants for the conversion of individual sulfur-containing compounds and their temperature dependencies can be used to predict the residual sulfur content in this type of catalyst.

Keywords: hydrotreating, sulfur compounds, reactivity

Повсеместное ужесточение требований к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей закономерно привело к необходимости введения новых спецификаций на моторные топлива. Вслед за европейскими странами в 2006 году в Российской Федерации принят Федеральный закон «Специальный технический регламент о требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам». Согласно этому закону, содержание серы в дизельном топливе с 01.01.2009 не должно превышать 500 ppmw, с 01.01.2010 – 350 ppmw, а с 01.01.2014 – 50 ppmw [6].

В связи с этим в последние годы в России и за рубежом наблюдается устойчивое увеличение спроса на технологии и катализаторы, позволяющие получать дизельное топливо с низким остаточным содержанием серы. Известные фирмы-производители катализаторов гидроочистки постоянно разрабатывают и предлагают новые, улучшенные марки катализаторов, позволяющие достичь высоких степеней очистки дизельных фракций от серы на уже существующих установках после незначительной модернизации [1].

Реализация процессов гидроочистки сопровождается сложной совокупностью химических и физических процессов на поверхности катализатора [2]. Очищаемое сырьё содержит большое количество индивидуальных серосодержащих компонентов, превращающихся с различными скоростями. При гидрообессеривании прямогонных фракций на катализаторах последнего поколения легко удаляются меркаптаны и сульфиды, остаточное содержании серы представлено преимущественно серосодержащими соединениями тиофенового ряда [5].

Целью настоящей работы было выявление кинетических закономерностей превращения ряда наиболее трудно удаляемых серосодержащих соединений (СС) и составление кинетической математической модели гидрирования соединений, принадлежащих к классу тифенов, в процессе каталитической гидроочистки дизельной фракции.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрано дизельное топливо (фракция 200-360 °С, прямогонная) используемое на **установке гидроочистки дизельного топлива ЛГ-24/7,** с общим содержанием серы 0,494 % мас.

Каталитическую гидроочистку проводили на стандартной лабораторной установке, представляющей собой проточную систему с испарителем, реактором, на специальную металлическую сетку которого помещен неподвижный слой катализатора и сепаратором-приемником гидрогенизата. Гидроочистку проводили при следующих условиях:

- Давление водорода 4,0 МПа.
- Отношение H_2:сырьё = 320:1.
- Скорость подачи водорода 1,5 мл/с.
- Объёмная скорость подачи сырья 3 $ч^{-1}$.
- Масса катализатора 4,0 г.
- Размер частиц катализатора 0,75 мм.
- Температура процесса 320, 350,380 °С.

В качестве катализатора выбран один из катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций установки гидроочистки **ЛГ-24/7 –** алюмоникельмолибденовый катализатор ГКД-202, предназначенный для использования в процессах глубокой гидроочистки дизельных фракций нефтяного происхождения (производитель – ООО «Новокуйбышеский завод катализаторов)».

Основные технические характеристики катализатора:

- Внешний вид – цилиндрические гранулы зеленого цвета.
- Насыпная плотность – 0,55–0,75 г/$см^3$.
- Химический состав – никель (NiO) 2,2 вес. %, молибден (MoO_3) вес. %, кобальт (CoO) 12,0 вес. %, остальное γ-Al_2O_3.
- Размер гранул – 1,7–3,0 мм.
- Прочность – не менее 2,0 кг/мм.

Общее содержание серы определяли на спекрофотометреSPECTROSKAN-S, позволяющему измерять массовую долю серы в нефтепродуктах согласно ГОСТ Р 51947-2002.

Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД), линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений (ди-н-гексилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные [3, 4, 7]. Количественное содержание групп сернистых соединений и отдельных изомеров определяли по площадям хроматографических пиков, пересчитывая полученные площади пиков (в % отн.) на общее содержание серы в исследуемом образце (в % мас.).

Результаты исследования и их обсуждение

В результате гидрообессеривания дизельной фракции с общим содержанием серы 0,494 % мас. степень очистки сырья при $T = 320$ °С составила 92,9 %, при $T = 350$ °С – 93,2 %, при $T = 380$ °С – 93,5 %, что соответствует остаточному содержанию серы в гидрогенизате 0,0348 % мас., 0,0335 % мас. и 0,0323 % мас. соответственно.

При обработке хроматограмм исходной фракции и гидрогенизатов были идентифицированы пики, соответствующие наиболее трудногидрируемым серосодержащим соединениям – замещенным бензтиофенам (БТ) и дибензотиофенам (ДБТ) (табл. 1).

Таблица 1

Содержание сернистых соединений в исходной дизельной фракции и продуктах очистки при различных температурах процесса

Сернистое соединение	Содержание, % мас.			
	Исходная фракция	Продукты гидроочистки		
		320	350	380
Σс2-бт	0,4248	0,04185	0,04134	0,04103
Σс3-бт	0,6885	0,06746	0,06688	0,06554
Σс4-бт	0,6576	0,03918	0,03467	0,02940
дбт	0,1559	0,01466	0,01414	0,01399
Σс1-дбт	0,0484	0,00372	0,00368	0,00365
Σс2-дбт	0,0026	0,00023	0,00019	0,00019
Σ идентифицированных	1,9778	0,16710	0,16090	0,15379

Исходная фракция содержит широкий набор СС: сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофены. Продукты, полученные после обессеривания, содержат в своем составе ограниченный набор соединений – в основном это гомологи бензо- и дибензотиофенов. В исходной фракции на долю БТ приходилось 65 % мас. серы, ДБТ – не более 8 %мас., в продуктах очистки при Т = 320 °С доля данных соединений возрастает бензтиофеновой до 78 % мас. и дибензотиофеновой серы до 9 % мас. Сульфидная сера, наоборот, снижается, если в исходной фракции она составляла 28 % мас., то в гидрогенизате – 13 % мас. При повышении температуры процесса гидроочистки степень удаления всех представленных соединений возрастает,

а общее удаление СС при Т = 380 °С достигает 93,4 %.

Для идентифицированных СС были рассчитаны константы скорости гидрирования на катализаторе ГДК-202, на основании предположения о псевдопервом порядке реакции гидрообессеривания. Для расчета кинетических параметров превращения идентифицированных гомологов СС использовали кинетическое уравнение первого порядка:

$$\ln\frac{c}{c_0} = -k\cdot\tau, \qquad (1)$$

где c – содержание серы в гидрогенизате, % мас.; c_0 – содержание серы в дизельной фракции, % мас.; k – константа скорости реакции превращения индивидуального СС, $с^{-1}$; τ – время контакта, с.

Полученные значения констант химической реакции представлены в табл. 2

Таблица 2

Значения констант скоростей реакцийгидрирования СС, $ч^{-1}$

Компонент	T = 320 °С	T = 350 °С	T = 380 °С
Сульфиды	4,14	4,19	4,19
ΣС2-БТ	2,79	2,81	2,82
Σс3-бт	2,79	2,81	2,83
Σс4-бт	3,39	3,55	3,74
дбт	2,84	2,89	2,91
Σс1-дбт	3,09	3,10	3,11
Σс2-дбт	2,09	3,13	3,17

Установлено, что наибольшая константа скорости реакции наблюдается для сульфидов, константы скорости для СС ряда бенз- и дибензтиофеновых в среднем в два раза меньше, степень удаления которых составила в среднем 90 % мас., в то время как содержание сульфидов удалось снизить на 97 % мас.

С увеличением температуры процесса скорость реакций гидрообессеривания увеличивается, так известно, что при температуре выше 400 °С интенсифицируются реакции деструктивной гидрогенизации, что приводит к снижению выхода жидких продуктов и увеличению отложения кокса на катализаторе [2].

Для определения энергии активации по данным табл. 2 были построены температурные зависимости для каждой из групп гомологов. Графики приведены на рис. 1 и 2. Тангенс угла наклона прямой численно равен отношению энергии активации к величине газовой постоянной. Следовательно, энергия активации вычисляется по формуле:

$$E_a = R\cdot\mathrm{tg}\,\alpha, \qquad (2)$$

где R = 8,31 Дж/(моль К).

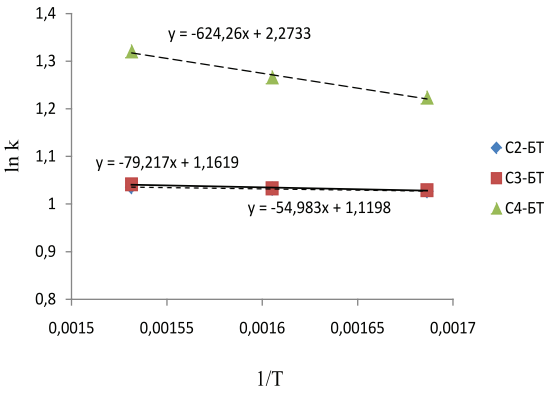


Рис. 1. Температурная зависимость для тиофеновых соединений

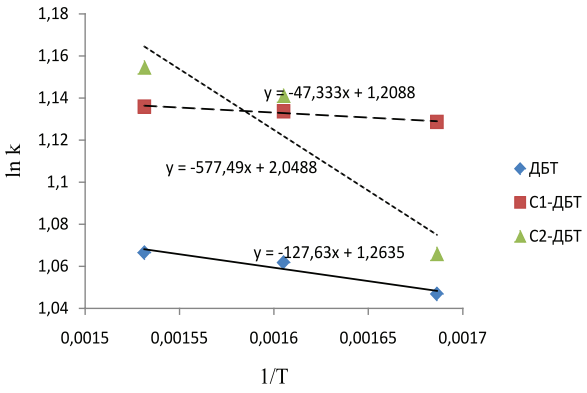


Рис. 2. Температурная зависимость для дибензтиофеновых соединений

Результаты расчета энергии активации представлены в табл. 3.

При использовании катализатора ГДК-202 гидрообессеривания величины энергии активации индивидуальных сероссодержащих компонентов находятся в диапазоне 55–272 кДж/моль. Поскольку величина энергии активации превращения сернистых соединений по маршруту гидрирования составляет 80–100 кДж/моль, по

маршруту гидрогенолиза от 110 кДж/моль [8], можно предположить, что в данном случае реакции гидрообессеривания протекают по обоим маршрутам.

Таблица 3

Значения энергии активации групп гомологов БТ и ДБТ в реакции гидроочистки

Компонент	E_a, кДж/моль S_0 = 0,494 % мас.
Сульфиды	87,9
ΣС2-БТ	54,8
Σс3-бт	79,8
Σс4-бт	225,9
дбт	126,7
Σс1-дбт	147,1
Σс2-дбт	271,5

При протекании реакций гидрирования сернистых соединений в большом избытке водорода происходит разрушение молекул по связи С–S с одновременным насыщением водородом и образованием соответствующего углеводорода и сероводорода. При допущении, что реакции протекают в кинетической области, можно расписать скорости химических реакций по закону действующих масс, согласно которому скорость химической реакции пропорциональна произведению константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, где в качестве исходных компонентов выступают соответствующие СС, подвергающиеся гидрированию, и водород. Кинетическая модель превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки будет представлять собой систему дифференциальных уравнений скоростей расходования индивидуальных сернистых соединений:

$$\frac{dC_{\text{сульфиды}}}{dt} = -k_1 C_{\text{сульфиды}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С2-БТ}}}{dt} = -k_2 C_{\text{С2-БТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С3-БТ}}}{dt} = -k_3 C_{\text{С3-БТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С4-БТ}}}{dt} = -k_4 C_{\text{С4-БТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -k_5 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С1-ДБТ}}}{dt} = -k_6 C_{\text{С1-ДБТ}} C_{\text{водород}};$$

$$\frac{dC_{\text{С2-ДБТ}}}{dt} = -k_7 C_{\text{С2-ДБТ}} C_{\text{водород}}.$$

Начальные условия $t = 0$, $C_i = C_{0i}$, где i – соответствующее СС (сульфиды, С2-БТ, С3-БТ, С4-БТ, ДБТ, С1-ДБТ, С2-ДБТ).

Решение полученной системы уравнений позволило построить кинетические кривые процесса гидрообессеривания, которые представлены на рис. 3 и 4.

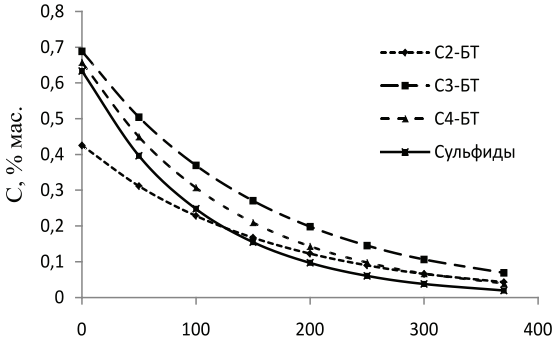


Рис. 3. Кинетическая кривая изменения концентраций сульфидов и бензтиофенов от времени

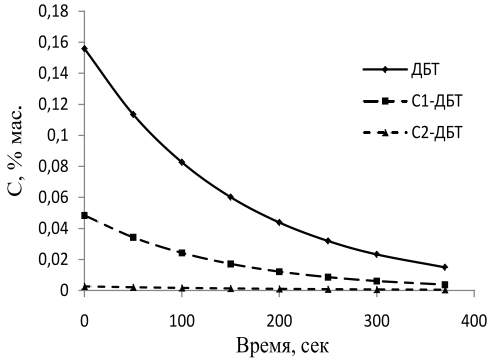


Рис. 4. Кинетическая кривая изменения концентраций дибензтиофенов от времени

Заключение

Разработана кинетичекая модель превращения гомологов СС, преимущественно относящихся к соединениям тиофенового типа, в процессе гидроочистки дизельного топлива. Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений уравнениями первого порядка подтверждает имеющиеся в литературе сведения о том, что, несмотря на сложную совокупность химических и физических процессов, протекающих на поверхности катализатора в процессе гидроочистки, при

изучении кинетики процессов гидроочистки можно использовать простые кинетические модели, принимающие во внимание наблюдаемую кинетику процесса.

Полученные значения величин констант скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данном типе катализатора.

Список литературы

1. Дружинин, О.А., Коновальчиков О.Д., Хавкин В.А. Деструктивные процессы гидрогенизационного облагораживания дизельных дистиллятов// Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 1. – С. 71–74.

2. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника. – 2001. – 384 с.

3. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing PolyaromaticCompond in Light Oil // Ind. Eng. Chem. Res. – 1992. – Vol. 5, № 31 – P. 1577–1580.

4. Chambers Laura, L Duffy Michael.Optimization of sulfur analysis in petroleum products using a pulsed flame photometric detector (PFPD) // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., New Orleans, La, March 17–22, 2002 / PITTCON, 2002: Book Abstr. New Orleans. La. 2002. – P. 256.

5. Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T. Distribution function model for deep desulfurization of diesel fuel // Fuel. 2000. – Vol.79. –P. 843–849.

6. Prasenjeet Ghosh, Arthur T. Andrews, Richard J. Quann, and Thomas R. Halbert. Detailed Kinetic Model for the Hydro-desulfurization of FCC Naphtha // Energy Fuels. 2009. – № 23. –P. 5743–5759.

7. Shelling R.D. Analusis of sulfur compounds in diesel fuel using gas chromatograhy with pulsed flame photometric detection // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spektrosc, Atlanta, Ga, March 16-21, 1997. /PITTCON, 97: Book Abstr. – Atlanta. Ga. 1997. – P. 118.

8. Vradman L. M.V. Landau, M. Herskowitz Deep desulfirization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle bed // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 48. – P. 41–48.

References

1. Druzhinin O.A., Konovalchikov O.D., Havkin V.A., *Science and Technology of hydrocarbons,* 2003, no. 1, pp. 71–74.

2. Kaminski E.F., Havkin V.A. Каминский *Glubokaya pererabotka nefti: technologicheski i ekologicheskia spect*. Moscow: technology, 2001. 384 p.

3. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, Vol. 5, no. 31, pp. 1577–1580.

4. Chambers Laura L. Duffy Michael. *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., New Orleans, La* (March 17–22, 2002 / PITTCON, 2002: Book Abstr. New Orleans. La.), New Orleans, 2002.

5. Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T. *Fuel*, 2000, Vol. 79, pp. 843–849.

6. Prasenjeet Ghosh, Arthur T. Andrews, Richard J. Quann, and Thomas R. Halbert. *Energy Fuels*, 2009, no. 23, pp. 5743–5759.

7. Shelling R.D. *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spektrosc, Atlanta, Ga,* (March 16–21, 1997. /PITTCON, 97: Book Abstr.-Atlanta. Ga.), Atlanta, 1997.

8. Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. *Catalysis Today*, 1999, Vol. 48, pp. 41–48.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 661.721.41:544.478-03:544.18

ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO И H_2

[1]Левашова А.И., [2]Дубинин В.И., [1]Юрьев Е.М.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: levashova@tpu.ru;

[2]ОАО «ТомскНИПИНефть», Томск

С использованием комплекса методов, включающих лазерную дифракцию и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, определение удельной поверхности и размера пор, изучен дисперсный состав и морфология частиц электровзрывных порошков железа. По концентрации парамагнитных частиц методом электронного-парамагнитного резонанса оценена каталитическая активность ультрадисперсных железных порошков в синтезе углеводородов из CO и H_2 по Фишеру–Тропшу. На лабораторной установке проведены синтезы при различном составе сырьевого газа. Определены параметры фаз в катализаторе до и после синтеза. В условиях электрического взрыва железных проводников можно получать порошки с заданными свойствами (фазовый состав, размеры частиц и их структура). Порошок Fe(CO) можно использовать в качестве катализатора в синтезе ФТ без предварительного восстановления, поскольку в процессе ЭВП в атмосфере оксида углерода формируется фазовый состав, необходимый для активации реакции синтеза углеводородов из смеси CO и H_2.

Ключевые слова: железо; электровзрывные порошки, дисперсность, морфология, структура, каталитическая активность, синтез углеводородов

ELECTRO-EXPLOSIVE IRON-BASED POWDERS AS CATALYSTS OF HYDROCARBONS SYNTHESIS FROM CO AND H_2

[1]Levashova A.I., [2]Dubinin V.I., [1]Yurev E.M.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: levashova@tpu.ru;

[2]OAO «TomskNIPINeft», Tomsk

Using the complex of methods, which includes laser diffraction, transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, specific surface area and pore size determination, dispersive content and morphology of electro-explosive iron-based powder particles were studied. Catalytic activity of ultra-dispersive iron-based powders in Fisher-Tropsch hydrocarbons synthesis from CO and H_2 was estimated by paramagnetic particles concentration obtained during electron paramagnetic resonance. Syntheses at different compositions of feed gas were carried out on laboratory-scale plant. Parameters of catalyst phases before and after synthesis were determined. In a wire electrical explosion iron powders can be prepared with the specified properties (phase composition, particle size and structure). Powder Fe (CO) can be used as the FT synthesis catalyst without recovery, as in the PCI in carbon monoxide atmosphere formed phase composition required to activate hydrocarbon synthesis reaction of a mixture of CO and H_2.

Keywords: iron, electro-explosive powders, dispersiveness, morphology, structure, catalytic activity, hydrocarbons synthesis

Перспективы применения высокодисперсных порошков металлов связаны с возможностью их использования в качестве катализаторов синтеза углеводородного сырья (СФТ), в том числе при утилизации попутных нефтяных газов [1–3]. Электровзрывная технология производства ультрадисперсных порошков позволяет синтезировать частицы заданного фазового состава, с высокой удельной поверхностью, многоуровневой организацией структуры, значительным запасом свободной энергии [5]. Применительно к задачам катализа это означает появление возможности существенного влияния на структуру и свойства порошков в процессе их приготовления. Высокие скорости формирования и закалки частиц в условиях избытка подводимой энергии позволяют создавать и стабилизировать чрезвычайно дефектные, неравновесные структуры с многоуровневой организацией, которые могут обеспечить порошкам физико-химические свойства, не реализуемые в массивных материалах. Создание таких структур является необходимым условием обеспечения высокой активности катализатора СФТ [2, 4, 6].

Накопленный научный материал по физико-химическим основам реакций гидрирования CO и теории катализа позволяет сделать заключение о достоверной схеме формирования активных центров железосодержащих контактов и сформулировать основные требования к условиям получения порошков-катализаторов на основе железа. Технология получения порошков должна обеспечивать присутствие в частицах в основном α-Fe и γ–Fe, около 10 мас.% – FeO и не более 5 мас.% Fe_3O_4. Выбор железа обусловлен тем, что при прочих равных условиях катализаторы на основе железа являются более предпочтительными с эко-

номической точки зрения (по сравнению с кобальтом и никелем).

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния особенностей фазового состава, структуры и дисперсности порошков, полученных при электрическом взрыве железных проволочек в различных газовых средах, на каталитические свойства в процессе СФТ.

Материалы и методы исследования

Образцы порошков для исследований были получены в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета на оборудовании и по методике, описанным в работе [5].

В экспериментах использовалась железная проволока диаметром 0,35 мм, длина проволоки изменялась в пределах 50–120 мм. Проволока взрывалась от батареи конденсаторов емкостью 2,27 мкФ. Индуктивность разрядного контура составляла 0,75 мкГн. Зарядное напряжение изменялось от 18 до 32 кВ. Удельная энергия, вводимая во взрываемую проволоку, во всех экспериментах была постоянной и равной 90 Дж/мм^3. Масса получаемого порошка в каждом эксперименте составляла не менее 100 г. Рабочей средой, в которой производились взрывы, являлись в разных случаях CO, CO_2 и аргон. Энергию, вводимую в проводник при взрыве, определяли из осциллограмм тока с использованием методики, описанной в работе [6].

Исследования свойств исходных порошков и порошков, участвующих в СФТ, были проведены в ООО «НИОСТ» г. Томск. Исследовались: фазовый состав, площадь удельной поверхности и пористость, форма частиц, топография поверхности, структура.

Для определения фазового состава образцов использовался рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD–7000 S (Япония). Использовалось CuKα излучение (λ = 1,541 Å). Диапазон углов 2θ составлял от 5 до 100 градусов. Напряжение на трубке 40 кВ, ток 0,03 А. Шаг сканирования 0,02 градуса. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных PDF–2. Математическая обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью ПО Shimadzu. Содержание металлического железа определяли волюмометрическим методом при взаимодействии железа с 10% раствором соляной кислоты.

Размеры частиц рассчитывали с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

Определение удельной поверхности и пористости проводили с помощью системы Micromeritics ASAP 2020. Данный прибор позволяет проводить полный анализ микро- и мезопор, их распределения по размерам и определение площади поверхности. Диапазон измерения диаметра 0,35–500 нм.

Для характеристики структуры частиц использовали сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3d, оснащенный детектором вторичных электронов ETD.

Тестирование катализатора проводили на установке, показанной на рис. 1.

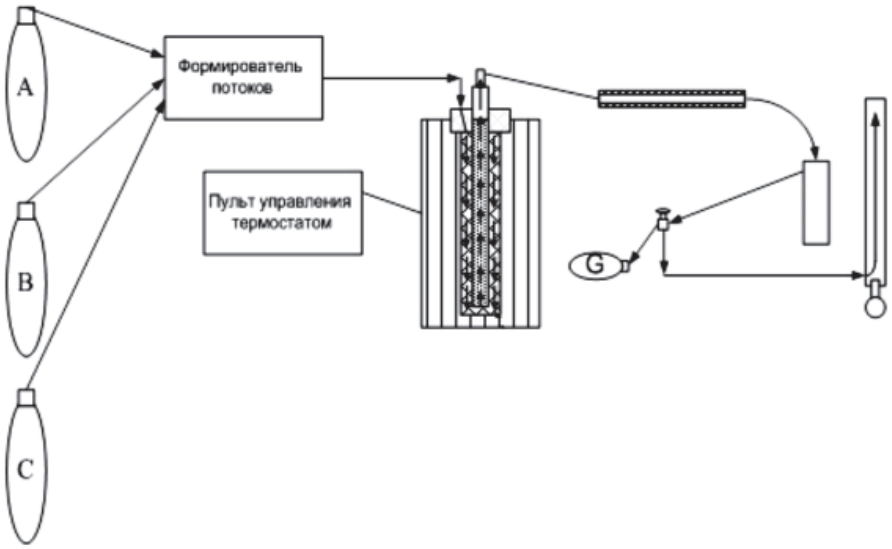


Рис. 1. Схема лабораторной установки синтеза Фишера–Тропша

Исходные газы (A, B, C) поступают в формирователь газовых потоков, где готовится реакционная смесь заданного состава. Далее реакционная смесь поступает в реактор, где осуществляется синтез жидких продуктов. Проходя последовательно через холодильники, жидкие продукты собираются в специальную емкость, а газовый поток идет либо на анализ газовых продуктов G, либо на сброс в тягу через бюретку для измерения скорости газового потока. Реакционная камера реактора заполнена катализатором. Насыпной объём катализатора – 45 см^3, зернение – 0,5–1 мм. Реактор имеет внешний кожух для предварительного прогрева реакционной смеси до температуры реакции и снабжен системой измерения температуры в слое катализатора. Для снижения температурных градиентов реактор помещен в рубашку – массивный стальной блок с регулируемым электрообогревом. Точность поддержания заданной температуры ±0,5°C. Температурный градиент между внешней стенкой реактора и серединой не более 1,0°C. Эксперименты проводились при соотношении H_2:CO– 2:1, 1,5:1, 1:1. Продолжительность одного опыта 5–7 ч.

Для подачи реакционных газов использовался формирователь газовых потоков производства «Хроматэк Аналитик», точность подачи ±0,1 мл/мин.

Хроматографический анализ газовых смесей проводился на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с температурой хроматографических колонок – 80°С. Хроматографический анализ жидких смесей проводился на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2», рабочая температура хроматографической колонки 250°С:

Результаты исследования и их обсуждение

Некоторые свойства порошков, полученных в средах разных газов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства порошков

Металл (среда)	Фазовый состав	Содержание фазы, мас.%	$S_{уд}$, м^2/г	d_s, нм
Fe (CO)	γ–Fe	9,9	8,7	74
	α-Fe	55,9		
	FeO	29,4		
	Fe_3O_4	4,8		
Fe (CO_2)	FeO	22	10,5	70
	γ–Fe	1,6		
	α-Fe	76,4		
Fe (Ar)	α-Fe	90,0	5,0	145
	γ–Fe	6,2		

При анализе рентгенограммы образца Fe (CO_2) было установлено, что значительная часть вещества находится в рентгенаморфном состоянии. Весьма вероятно, что при распаде молекулы CO генерируется атомарный кислород, который, легко внедряясь в решетку металла, образует фазу вюстита. При анализе рентгенограммы образца Fe (CO) было установлено, что распад CO, по-видимому, происходит в незначительной степени, о чем свидетельствует отсутствие следов соединений в кристаллической форме, содержащих углерод. Однако увеличенное содержание фазы аустенита в образце Fe (CO) по сравнению с образцом Fe (Ar) указывает на то, что углерод участвует в образовании γ–Fe.

По результатам РФА можно сделать вывод, что все исследуемые образцы порошков содержат фазы металлического железа и могут быть использованы в качестве катализатора СФТ.

При анализе микрофотографий исследуемых порошков было замечено, что частицы порошка, полученного в аргоне, имеют сферическую форму. В форме частиц порошков, полученных в CO и CO_2, сферическая форма становится не определяющей, появилось множество поликристаллов различной сингонии и частиц с незавершенной кристаллической структурой, что находится в хорошем согласии с данными РФА.

Порошки представляют собой агрегированные полидисперсные системы, в которых до 30% могут присутствовать рентгенаморфные фазы.

Результаты определения удельной поверхности и размера пор приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты порометрии порошка Fe (CO).

Удельная поверхность, м^2/г	Теория Лэнгмюра	12,5
	Теория БЭТ	8,7
Общий объем пор, см^3/г	При адсорбции	0,038
	При десорбции	0,090
Средняя ширина пор, нм	При адсорбции	14,4
	При десорбции	35,0

Анализ изотермы сорбции образца Fe (CO) и результаты порометрии позволил отнести данный тип катализатора к мезопористым (размер пор 2–50 нм). На изотерме наблюдался отчетливый сорбционный гистерезис. Кроме того, резкое увеличение величины сорбции при высоких давлениях 0,9–1 свидетельствовало о неоднородности поверхности и наличии «труднодоступных» для заполнения пор.

Из анализа свойств порошков можно сделать заключение, что наиболее перспективной является каталитическая система Fe(CO). Катализатор Fe(CO) можно использовать в синтезе ФТ без предварительного восстановления, поскольку в процессе ЭВП в атмосфере оксида углерода формируется фазовый состав, необходимый для активации реакции синтеза углеводородов из смеси CO и H_2.

На отобранном катализаторе был проведен ряд экспериментов по синтезу Фишера–Тропша при атмосферном давлении с варьированием температуры. Синтез проводился без предварительного восстановления катализатора. Время выхода катализатора на режим работы составило 1 ч. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Последовательное снижение газового соотношения привело к падению конверсии CO, вероятно, из-за карбидизации катализатора. После регенерации в токе водорода (в течение 8 ч) конверсия увеличилась, однако осталась на низком уровне по сравнению с первым опытом.

С увеличением температуры процесса пропорционально увеличивалась и конверсия CO (рис. 2), при этом нежелательные метанирование и образование диоксида углерода по реакции водяного газа находились на сравнительно низком уровне.

Таблица 3

Результаты синтеза на Fe(CO) катализаторе при 260 °C

Основные показатели	Соотношение H_2:CO				
	2:1	1,5:1	1:1	2:1	2:1
	Опыт № 1			Опыт № 2	После регенерации
Конверсия CO, %	83	71	45	42	58
Селективность, % C	0,65	0,70	0,85	0,78	0,70
CH_4	5,6	4,2	1,9	3,8	5,5
C_2-C_4	10,8	9,0	4,5	6,7	8
C_{5+}	65,8	71,3	85	74,1	67
CO_2	17,8	15,4	8,6	15,3	20
Коэффициент Шульца–Флори	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4

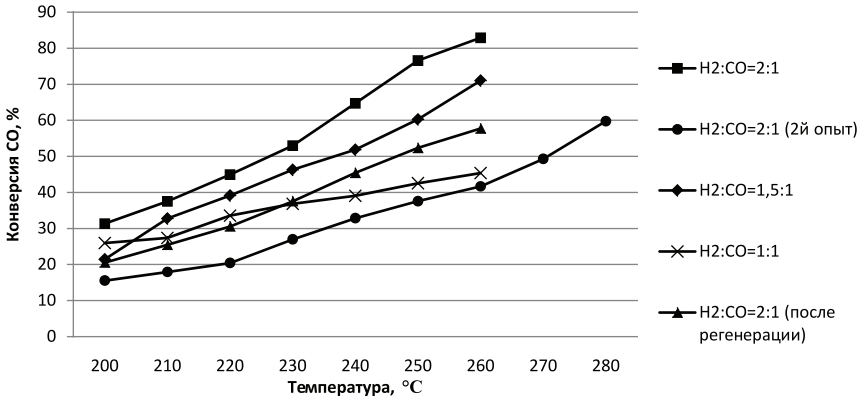


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от температуры процесса

Значение коэффициента Шульца–Флори α ключевым образом характеризует массово-молекулярное распределение продуктов СФТ. Его снижение свидетельствует о повышенном газообразовании и, соответственно, уменьшении выхода жидких продуктов – бензина и ДТ. С уменьшением газового соотношения α также снижается (рис. 3) и выходит за пределы оптимальных значений 0,60–0,65.

Селективность образования жидких продуктов реакции C_{5+} возрастает по мере снижения газового соотношения. Однако с учетом существенного снижения конверсии CO в целом этот факт не является определяющим в синтезе. Окупаемость заводов по СЖТ в мире колеблется от 6 до 10 лет при конверсии 65–80 % соответственно.

После регенерации катализатора жидкие продукты СФТ были представлены углеводородами и кислородсодержащими соединениями (спиртами и альдегидами) и имели следующий фракционный состав: C_5–C_{10} – 99,0; C_{11+} – 0,80 мас. %.

Концентрация непредельных соединений в смеси низкая, что не характерно для железных катализаторов, обладающих невысокой гидрирующей способностью по сравнению с кобальтовыми и никелевыми контактами. Октановое число, рассчитанное хроматографическим методом, имеет почти 104 пункта. Такое высокое значение обусловлено в первую очередь высоким содержанием оксигенатов и изопарафиновых соединений в смеси.

Содержание ароматических соединений ничтожно мало. Содержание углеводородов C_{11+} (ДТ) также крайне низкое. Тяжелые продукты реакции C_{19+} отсутствуют. Отгон 99,5 % дистиллята происходит при температуре 184 °C.

Был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) катализатора до и после синтеза. Результаты представлены в табл. 4.

По истечении эксперимента, который продолжался 35 часов, катализатор обладает необходимым фазовым составом для дальнейшей работы. Доля свободного железа приближается к 30 %, что является оптимальным с точки зрения эффективной работы катализатора в СФТ. После синтеза катализатор содержит в своем составе карбид Хэгга (Fe_5C_2), который однако не является высшей формой карбида железа и может быть восстановлен в токе водорода [1–3].

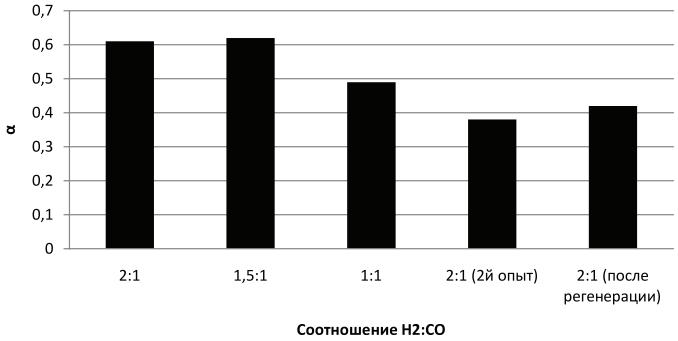


Рис. 3. Значения коэффициента Шульца–Флори в различных опытах

Таблица 4

Фазовый состав катализатора до и после синтеза

№ п/п	Образец Fe(CO)	Степень кристалличности, % (k = 1)	Наличие фаз	Количество фазы, %	Параметры кристаллической фазы		
					Тип решетки	a, b, c, Å	α, β, γ
1	До синтеза	67	Fe	55,9	Cubic	$a = b = c$ = 2,866	α = β = γ = 90
			Fe	9,9	Cubic	$a = b = c$ = 3,610	α = β = γ = 90
			FeO	29,4	Cubic	$a = b = c$ = 4,293	α = β = γ = 90
			Fe_3O_4	4,8	Cubic	$a = b = c$ = 8,396	α = β = γ = 90
2	После синтеза	59	Fe	27,4	Cubic	$a = b = c$ = 2,866	α = β = γ = 90
			Fe_5C_2	20,8	Monoclinic	a = 11,563, b = 4,573, c = 5,058,	α = γ = 90, β = 97,73
			FeO	3,2	Cubic	$a = b = c$ = 4,326	α = β = γ = 90
			Fe_3O_4	48,6	Cubic	$a = b = c$ = 8,399	α = β = γ = 90

Выводы

1. В условиях электрического взрыва железных проводников можно получать порошки с заданными свойствами (фазовый состав, размеры частиц и их структура).

2. Порошок Fe(CO) можно использовать в качестве катализатора в синтезе ФТ без предварительного восстановления, поскольку в процессе ЭВП в атмосфере оксида углерода формируется фазовый состав, необходимый для активации реакции синтеза углеводородов из смеси CO и H_2.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Восмериков А.В. Наноразмерные порошки металлов и их применение в катализе // Нанотехника. – 2008. – № 1. – С. 27–32.

2. Левашова А.И. Железосодержащие катализаторы синтеза углеводородов на основе ультрадисперсных порошков: дис. … канд. техн. наук. – Томск, 1986. – 134 с.

3. Способ получения ультрадисперсного катализатора для синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода / А.И. Левашова, А.В. Кравцов, Н.А. Яворовский и др. А.с. № 1370861, 1987.

4. Хаджиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В. Синтез Фишера–Тропша в трехфазной системе с наноразмерными частицами железного катализатора // Нефтехимия. – 2011. – т. 51. – № 1. – С. 25–32.

5. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Журнал Известия Вузов «Физика». – 1994. – № 4, Издание Томского госуниверситета. – С. 114–136.

6. Sai P., Jong W.B., Ki-Won J. Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts // Catalysis Surveys from Asia. – 2008. – Vol. 12. – № 3. – P. 170–183.

References

1. Vosmerikov A.V. Nanorazmernye poroshki metallov i ihprimenenie v katalize. Nanotehnika, 2008, no. 1, pp. 27–32.

2. Levashova A.I. Zhelezosoderzhashhie katalizatory sinteza uglevodorodov na osnove ul'tradispersnyh poroshkov: Dis. … kand. tehn. nauk. Tomsk, 1986. 134 p.

3. Sposob poluchenija ul'tradispersnogo katalizatora dlja sinteza uglevodorodov iz oksid augleroda i vodoroda / Levashova A.I., Kravcov A.V., Javorovskij N.A. i dr. A.s. no. 1370861, 1987.

4. Hadzhiev S.N., Ljadov A.S., Krylova M.V. SintezFishera–Tropsha v trehfaznojsisteme s nanorazmernymi chasticami zheleznogo katalizatora // Neftehimija, tom 51, no. 1, 2011. pp. 25–32.

5. Javorovskij N.A. Poluchenie ul'tradispersnyh poroshkov metodom jelektricheskogo vzryva // ZhurnalIzvestijaVuzov «Fizika», 1994g, no. 4, Izdanie Tomskogogo universiteta. pp. 114–136.

6. Sai P., Jong W. B., Ki-Won J. Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts // Catalysis Surveys from Asia, Vol. 12, no. 3, 2008. pp. 170–183.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.544.3, 579.222

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ НЕФРАСА УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ

[1]Леонов К.А., [1]Асташкина А.П., [2]Мостовская Т.А., [3]Ивасенко Д.А., [3]Анциферов Д.В.

[1]ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: leonov_k90@mail.ru;

[2]ОАО «ТомскГазпром»;

[3]ООО «Экойл»

Изучен процесс биодеструкции нефраса углеводородокисляющими микроорганизмами методом газовой хроматографии. Показано, что комплексный состав биопрепарата способствует полной деструкции всех классов углеводородов, входящих в состав нефтепродукта. Выявлено, что большей скоростью ферментативной биотрансформации обладают парафины и нафтены, полная деструкция изопарафинов и ароматических углеводородов наступает через 9 дней. Показано, что количество индивидуальных компонентов сложной многокомпонентной системы нефтепродукта в процессе биодеструкции уменьшается в 25 раз. Отображена динамика изменения численности микроорганизмов в процессе биодеструкции. Установлено, что исследуемый биопрепарат является эффективным деструктором нефти и нефтепродуктов с похожими физико-химическими показателями. Полученные данные можно использовать при создании новых сообществ углеводородокисляющих микроорганизмов, ориентированных на физико-химические параметры загрязнителя.

Ключевые слова: углеводороды, углеводородокисляющие микроорганизмы, биодеструкция, биотрансформация, газовая хроматография, биопрепарат

STUDY OF THE PROCESS OF NEFRAS DESTRUCTION BY HYDROCARBON-OXIDIZING MICROORGANISMS

[1]Leonov K.A., [1]Astashkina A.P., [2]Mostovskaya T.A., [3]Ivasenko D.A., [3]Anciferov D.V.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: leonov_k90@mail.ru;

[2]OJSC TomskGazprom;

[3]LLC Ecoil

The process of nefras biodegradation by hydrocarbon-oxidizing microorganisms by gas chromatography method was examined. It is shown that the complex structure of a biological product contributes to the total destruction of all hydrocarbons classes of oil. It was revealed that paraffins and naphthenes have the higher rate of enzymatic biotransformation, complete destruction of isoparaffins and aromatics comes in 9 days. It was shown that the amount of the individual components of the complex multi-component system in the biodegradable oil decreases 25 times. Dynamics of microorganisms population in the process of biodegradation was displayed. It was discovered that the studied biological product is effective destructor of oil and petroleum products with similar physical and chemical characteristics of nefras. The resulting data can be used to create new communities of hydrocarbon-oxidizing microorganisms focused on physical-chemical parameters of the pollutant.

Keywords: hydrocarbons, hydrocarbon-oxidizing microorganisms, biodegradation, biotransformation, gas chromatography, biological product

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами – актуальная экологическая проблема для нефтедобывающих регионов. На различных производственно-технологических стадиях функционирования нефтегазового комплекса происходят аварийные ситуации, приводящие к загрязнению окружающей среды углеводородами нефти, газового конденсата и продуктами их переработки. В среднем 3 % добываемой нефти попадает в окружающую среду только на этапе ее добычи и транспортировки, что в абсолютном исчислении составляет десятки миллионов тонн [1, 2, 5].

Наиболее перспективным, экологически чистым и часто единственно возможным способом решения данных экологических проблем является применение биологических технологий, основанных на использовании микробных биопрепаратов, изготовленных из активной биомассы углеводородокисляющих микроорганизмов. Для таких микроорганизмов углеводороды являются естественным источником питания, поэтому в процессе жизнедеятельности они активно размножаются, потребляя загрязнения вплоть до их полного исчерпания [3].

Анализ изменений, происходящих в микробных сообществах нефтяных загрязнений путём определения численности микроорганизмов, выделения и идентификации микроорганизмов-деструкторов углеводородов, изучения биодинамики на основании оценки активности ферментов с параллельным химическим анализом остаточного содержания нефтяного загрязнителя, позволяет разработать параметры микробиологических процессов в нефтезагрязнённых почвах и водных акваториях [4].

Целью работы является изучение процесса деструкции нефраса углеводородокисляющими микроорганизмами биопрепарата «МД» с помощью метода газовой хроматографии.

Материалы и методы исследования

В работе использовали углеводородокисляющие микроорганизмы, входящие в состав биопрепарата марки «МД», произведенного компанией ООО «Экойл» (город Томск). Биопрепарат содержит несколько штаммов микроорганизмов-деструкторов, способных утилизировать углеводороды с различной длиной углеродной цепи. Использовалась жидкая форма биопрепарата, представляющая собой маточную культуру с плотностью микроорганизмов 10^8–10^9 КОЕ/мл.

Для роста, развития микроорганизмов и активации ферментов готовилась минеральная среда следующего состава:

Макросоли	
$NH_4H_2PO_4$	10 г
K_2HPO_4	10 г
$MgSO_4$	0,7 г
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0125 г
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0125 г
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	0,0125 г
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,003 г
NaCl 0,1 г	

Микросоли	
Трилон Б	500 мг
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	200 мг
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	10 мг
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	3 мг
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	20 мг
H_3BO_3	30 мг
$CuCl_2 \cdot 6H_2O$	2 мг
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	3 мг

В колбу объемом 2 л вносили 1 л минеральной среды, 50 мл нефтепродукта и 50 мл биопрепарата «МД». Культивирование проводилось на термостатированной качалке ЛАБ-ПУ-01 с частотой вращения 105–110 об/мин при температуре 30–32 °С.

В качестве субстрата использовался Нефрас С2 – 80/120 °С; ТУ 38-401-67-108-92 (ЗАО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания») – прозрачная маслянистая жидкость, представляющая собой легкокипящую фракцию деароматизованного бензина прямой перегонки малосернистых нефтей. Данный нефтепродукт характеризуется следующими физико-химическими свойствами:

Плотность при Т – 20 °С, кг/м^3	689,2
Массовая доля серы, %	0,000036
Фракционный состав:	
температура начала кипения, °С	84
98 % перегоняется при температуре, °С	92
остаток в колбе после перегонки, %	0,8

Содержание углеводородов в нефтепродукте определяли на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях:

– длина колонки – 100 м;
– диаметр колонки – 0,25 мм;
– температура испарителя – 295 °С;
– температура термостата – 290 °С;
– газ-носитель – гелий;
– расход газа-носителя – 315 мл/мин;
– общее время анализа – 2 ч 30 мин.

Для подсчета численности и отображения динамики роста микроорганизмов производилось последовательное разведение и посев на плотную среду (мясопептонный агар) по методу Коха. Рост бактерий на агаризованной среде осуществлялся при температуре 29–31 °С в течение 2 суток.

Результаты исследования и их обсуждение

Нефрас является сложной многокомпонентной системой, содержащей 98 индивидуальных компонентов всех классов углеводородов. Процесс деструкции нефраса углеводородокисляющими микроорганизмами осуществлялся путем ежедневного отбора проб из реакционной массы на химический и микробиологический анализы. По данным анализа методом газовой хроматографии судили об остаточном содержании и степени деструкции компонентов нефтепродукта и отдельных классов углеводородов.

Как видно из рис. 1, первыми биодеструкции подвергаются молекулы алканов и циклопарафинов вследствие простого строения углеродной цепи. Так, в первые сутки происходит значительное снижение количества алканов в смеси, их концентрация через 24 часа снизилась на 49 %. Минимальное содержание парафинов в анализируемом нефтепродукте наблюдается после 96 часов воздействия микроорганизмов. Концентрация нафтеновых углеводородов спустя 72 часа биодеструкции сводится к нулю.

В процессе деструкции изопарафинов происходит биотрансформация (химическая модификация) вещества под действием ферментативного аппарата углеводородокисляющих микроорганизмов: изомеразы (катализирует структурные превращения изомеров) и дегидрогеназы (катализирует перенос протона, отщепление водорода). Изменение концентрации изоалканов в процессе биотрансформации показано на рис. 2.

Значительное снижение концентрации изопарафинов наблюдается через 24 часа, когда доля изоалканов снизилась в 3,7 раза по сравнению с первоначальным содержанием.

Изменение концентрации олефинов в системе также связано с химическими превращениями под воздействием дегидрогеназы, протекающими по следующей схеме:

$$R–CH_2–CH_3 \xleftrightarrow{\text{дегидрогеназа}} R–CH = CH_2 + H_2$$

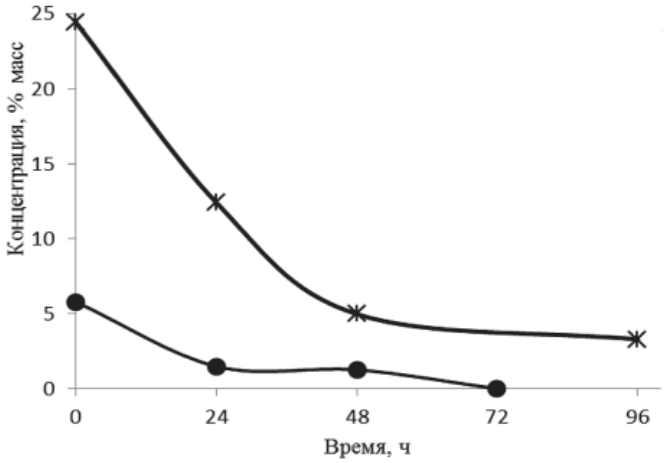


Рис. 1. Динамика деструкции нафтенов и парафинов

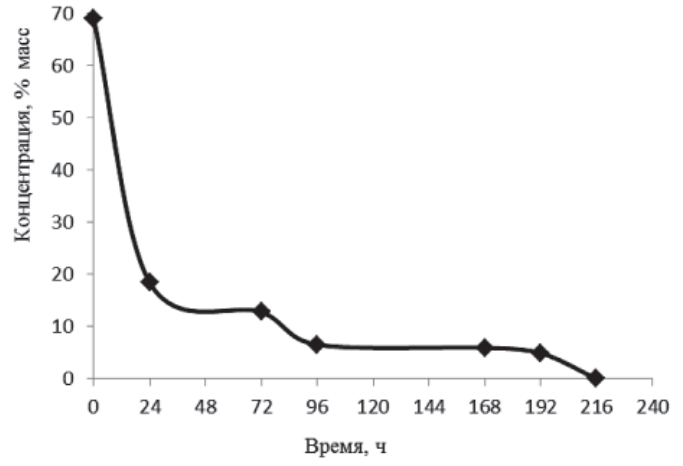


Рис. 2. Снижение концентрации изопарафинов

Параллельно в системе проходит накопление ароматических углеводородов, связанное со снижением концентрации легких фракций тремя путями:

1) дегидроциклизация алканов;

2) дегидрирование циклоалканов;

3) дегидрирование алкилзамещенных циклоалканов.

Процесс деструкции ароматических углеводородов ускоряется в смешанной микробной популяции, где степень окисления ароматических углеводородов ассоциацией микроорганизмов выше, чем отдельных компонентов чистыми культурами. Изучаемый биопрепарат «МД» является комплексным, т.е. содержит несколько культур углеводородокисляющих микроорганизмов, что способствует высокой скорости деструкции аренов.

Из рис. 3 видно, что после накопления ароматических углеводородов в течение 24 часов происходит их дальнейшая деструкция, объясняемая процессами сокисления. Так, углеводороды, устойчивые к биодеструкции (например, полиароматические), исчезают из среды вследствие разрушения в условиях сопряженных окислительных реакций.

Также отслеживалась деструкция общего числа компонентов в системе. Изначально в нефтепродукте содержалось 98 углеводородов. На рис. 4 изображена кривая изменения количества индивидуальных компонентов в смеси. Видно, что через 216 часов биодеструкции в системе их осталось 4, т.е. общее число компонентов уменьшилось в 25 раз. Остаточными углеводородами являются тяжелые парафины – преимущественно декан и пентадекан.

Параллельно в ходе исследования деструкции нефраса углеводородокисляющими микроорганизмами следили за численностью микроорганизмов. На рис. 5 отображена динамика изменения численности микроорганизмов в процессе биодеструкции.

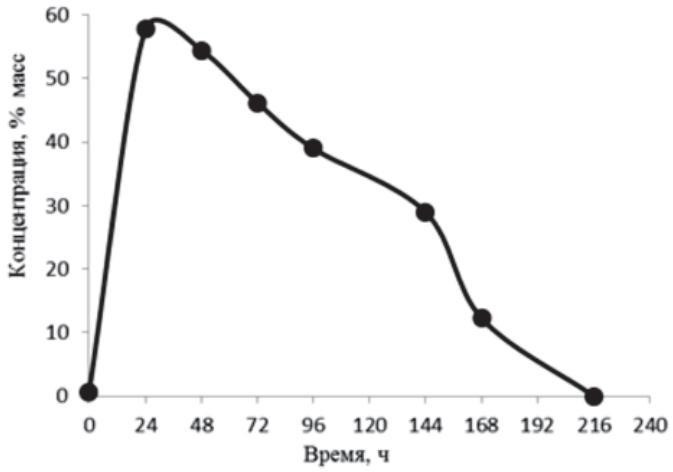


Рис. 3. Динамика изменения доли ароматических соединений

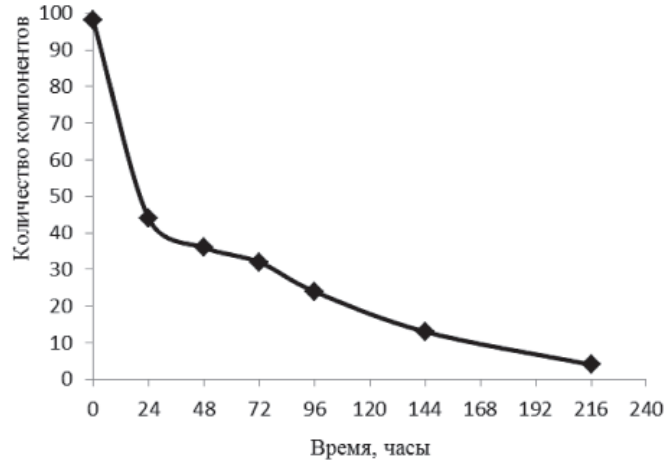


Рис. 4. Динамика снижения числа индивидуальных компонентов в смеси

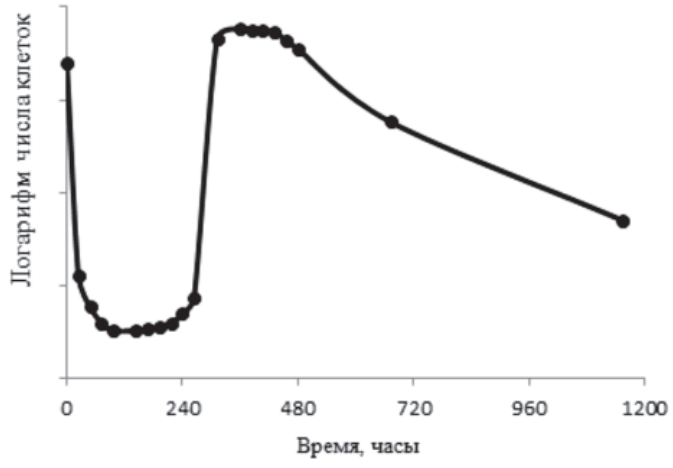


Рис. 5. Динамика изменения численности микроорганизмов

На полученной типичной кривой роста бактерий можно выделить 4 фазы: лаг-фаза (24–264 часа), соответствующая периоду физиологического приспособления. Именно в этой фазе происходит биодеструкция парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов. Далее в системе образуются кислородсодержащие органические

соединения: эфиры (этил-трет-бутиловый эфир, трет-амиловый эфир, диизопропиловый эфир) и спирты (пропанол, бутанол), что соответствует экспоненциальной фазе роста бактерий (264–312 часов), характеризующейся максимальной скоростью клеточного деления. После 456 часов наступает фаза отмирания, причиной которой являются накопление токсичных метаболитов и разрушение под действием собственных ферментов.

Выводы

Таким образом, исследован процесс биодеструкции нефраса углеводородокисляющими микроорганизмами биопрепарата «МД». Показано, что комплексный состав биопрепарата способствует полной деструкции всех классов углеводородов входящих в состав нефтепродукта. Доказано, что быстрее всего биодеструкции подвергаются парафины и нафтены, их концентрация через 48 часов снижается на 80%. Через 216 часов биодеструкции концентрация изопарафинов уменьшается на 100%, происходит полное исчезновение данного класса углеводородов. Деструкции подвергаются также и ароматические углеводороды, их полная биотрансформация наступает через 9 суток воздействия биопрепарата.

Исследуемый биопрепарат является эффективным деструктором нефти и нефтепродуктов со схожими физико-химическими характеристиками нефраса.

Данные, полученные в ходе эксперимента, могут быть использованы при создании новых сообществ углеводородокисляющих микроорганизмов, ориентированных на физико-химические параметры загрязнителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Работа выполнена при поддержке программы проведения поисковой научно-исследовательской работы в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг «Поддержка научных исследований, проводимых молодыми учеными – кандидатами наук по научному направлению «Науки о жизни («Живые системы)» № 14 B37.21.1510

Список литературы

1. Башкин В.Н., Калинина И.Е., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 6. – С. 4–6.

2. Заборская А.Ю., Крамм Э.А., Кустова Н.А. Изучение влияния структураторов на процесс биоремедиации нефтезагрязненных почв // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 1. – С. 10–13.

3. Киасса В., Пастнова И.Л., Абрамова И.Г. Попытка изоляции микроорганизмов рода Pseudomonas с территории НПЗ г. Алжира // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 5. – С. 37–39.

4. Плешакова Е.В. Эколого-функциональные аспекты микробной ремедиации нефтезагрязненных почв: автореф. дис. ... д-ра биолог. наук. – Саратов, 2010. – 47 с.

5. Рудакова Л.В., Сакаева Э.Х., Петров В.Ю. Использование биореакторной технологии при восстановлении нефтезагрязненных почв // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 7. – С. 35–38.

References

1. Bashkin V.N., Kalinina I.E., Galiulin R.V., Galiulina R.A. Protection of the environment in the oil and gas complex. 2009. no. 6. pp. 4–6.

2. Zaborskaya A.Y., Kramm E.A., Kustova N.A. Study of the influence of strukturators on the process of bioremediation of the petropolluted soils // Protection of the environment in the oil and gas complex. 2011. no. 1. pp. 10–13.

3. Kiassa V., Pastnova I.L., Abramova I.G. Attempt to isolation of microorganisms of the genus Pseudomonas, the refinery from the territory of Algeria // Protection of the environment in the oil and gas complex. 2007. no. 5. pp. 37–39.

4. Pleshakova E.V. Ecological and functional aspects of microbial remediation of petropolluted soils. Abstract of the thesis of the Dr. of biological sciences. Saratov, 2010. 47 p.

5. Rudakova L.V., Sakaeva E.H., Petrov V.Y. The use of bioreactor technology for the recovery of petropolluted soils // Protection of the environment in the oil and gas complex. 2011. no. 7. pp. 35–38.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 519.711.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Борисов Г.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: alexdes@tpu.ru

Дициклопентадиен – один из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза. Полимер, получаемый на его основе, является отличным конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование – Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является его полимеризация в растворе толуола в непрерывном реакторе вытеснения под действием каталитической системы $AlEt_2Cl$:$TiCl_4$. Смоделирован реактор полимеризации дициклопентадиена в растворе толуола под действием каталитической системы $AlEt_2Cl$:$TiCl_4$. Сравнили геометрические параметры адиабатического и изотермического реакторов, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полученного полимера. Определили тип реактора, который является наиболее эффективным. Смоделированные реакторы для двух тепловых режимов работы при достижении максимальной степени превращения имеют равные геометрические параметры. Оптимальными параметрами аппарата при диаметре 0,1 м и длине 3,2 м являются расход раствора 4,1 $м^3$/ч и концентрация мономера 1470 моль/$м^3$, при которых достигается максимальная степень превращения.

Ключевые слова: математическое моделирование, полидициклопентадиен, химический реактор, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение

MATHEMATICAL MODELING OF REACTOR FOR THE POLYMERIZATION OF DICYCLOPENTADIENE IN THE SOLUTION

Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Borisov G.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: alexdes@tpu.ru

Dicyclopentadiene – one of the most important components of the liquid pyrolysis products. The polymer obtained on the basis thereof, it's excellent engineering plastic, however, the only way to obtain products of this substance is reactive injection molding. An alternative technology is its toluene solution polymerization in a continuous tubular reactor under the influence of a catalyst system $AlEt_2Cl$: $TiCl_4$. Modeled the reactor for polymerization dicyclopentadiene in toluene solution under the influence of the catalyst system $AlEt_2Cl$:$TiCl_4$. Compared the geometric parameters of the adiabatic and isothermal reactors, molecular weight and molecule weight distribution of the polymer. Determine the type of reactor, which is the most effective use. Modelled thermal reactors for two modes of operation when the maximum degree of conversion have the same geometric parameters. The optimal settings for the device diameter of 0,1 m and a length of 3,2 m are the solution flow rate 4,1 m^3/h and 1470 mol/m^3 monomer concentration at which the maximum degree of transformation.

Keywords: mathematical modeling, polydicyclopentadiene, chemical reactor, molecular weight, molecular weight distribution

В течение последних 30 лет в сырьевой базе отечественной и мировой нефтехимии ведущая роль принадлежит низшим олефинам – этилену и пропилену. Так, производство этилена в России составляет более 30 млн т/год и постоянно растет [1]. Основным источником их производства служит процесс термического пиролиза углеводородов. Именно на установках пиролиза получают сегодня первичные продукты, обеспечивающие сырьем производство пластических масс, синтетических смол, каучуков и волокон. Но помимо образования основных газообразных продуктов – этилена и пропилена, образуется большое количество побочных продуктов, так называемых жидких продуктов пиролиза (ЖПП). Так, при получении этилена выход ЖПП при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20% [2], а при пиролизе керосино-газойлевых фракций – до 50% [3], т.е. количество жидких продуктов пиролиза зависит от вида перерабатываемого нефтяного сырья.

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.

Состав жидких продуктов пиролиза зависит не только от режима процесса пиролиза, но и от вида используемого сырья – газа, прямогонного бензина, атмосферного газойля. Так, при использовании атмосферного газойля при пиролизе образуется фракция C_9 с очень низким содержанием дициклопентадиена (ДЦПД) (около 2%), в то время как при использовании прямогонного бензина его содержание может достигать 17…20%. Дициклопентадиен, таким образом, является одним из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза. Полимер, получаемый

на его основе, является отличным конструкционным пластиком, однако единственным способом получения изделий из этого вещества является реакционно-инжекционное формование, которое является трудоемким и длительным процессом [9].

Альтернативной технологией получения полидициклопентадиена является его полимеризация в растворе толуола в непрерывном реакторе вытеснения под действием каталитической системы $AlEt_2Cl$:$TiCl_4$.

Непрерывный реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений и продольного перемешивания. При стационарном режиме работы, т.е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. В реакторе идеального вытеснения концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине аппарата.

Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулентности [4]. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20.

Полное математическое описание процесса представляется покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки dV_P для малого промежутка времени $d\tau$, т.к. параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

Результаты исследования и их обсуждение

В качестве модели был принят идеальный реактор вытеснения, не отягощенный продольным и обратным перемешиванием, работающий в адиабатическом или изотермическом тепловом режиме. Для такой модели наиболее просто составить математическое описание, которое в общем случае должно включать в себя уравнения материального и теплового балансов, а также граничные условия, налагаемые на модель из практических соображений.

Из ранее проведенных исследований [5–7] известно, что проведение полимеризации дициклопентадиена и сырья, содержащего этот мономер, при температурах свыше 60 °С приводит к получению частично сшитых полимеров, что ухудшает растворимость продукта в ароматических и хлорированных растворителях. Кроме того, при повышенных температурах образуется большое количество коротких полимерных цепей, что приводит к общему снижению молекулярной массы образующихся продуктов, а также к расширению молекулярно-массового распределения. Поэтому одним из ограничений, принятых при моделировании реакционного устройства, является наибольшая достигаемая температура в реакторе, равная 60 °С. В качестве растворителя для проведения полимеризации дициклопентадиена в реакторе вытеснения выбран толуол – вещество инертное как по отношению к мономеру, так и к компонентам каталитической системы – $TiCl_4$ и $AlEt_2Cl$.

Математическое описание реактора включает в себя уравнения материального баланса по мономеру и компонентам каталитической системы, а также уравнения теплового баланса получения полидициклопентадиена [8].

Полученную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали для различных начальных условий (концентрация мономера в толуоле, расход мономера, диаметр реактора).

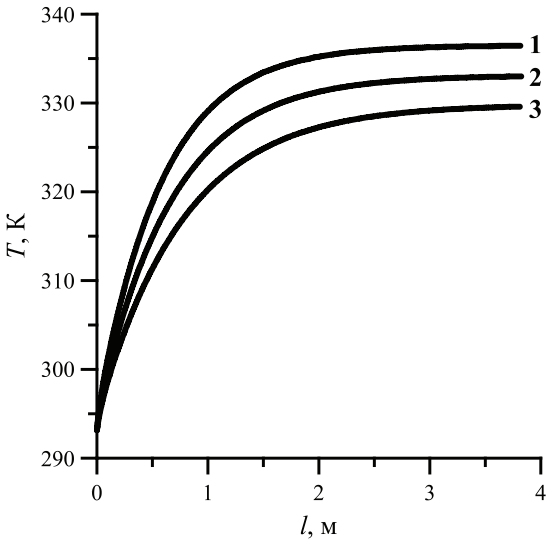
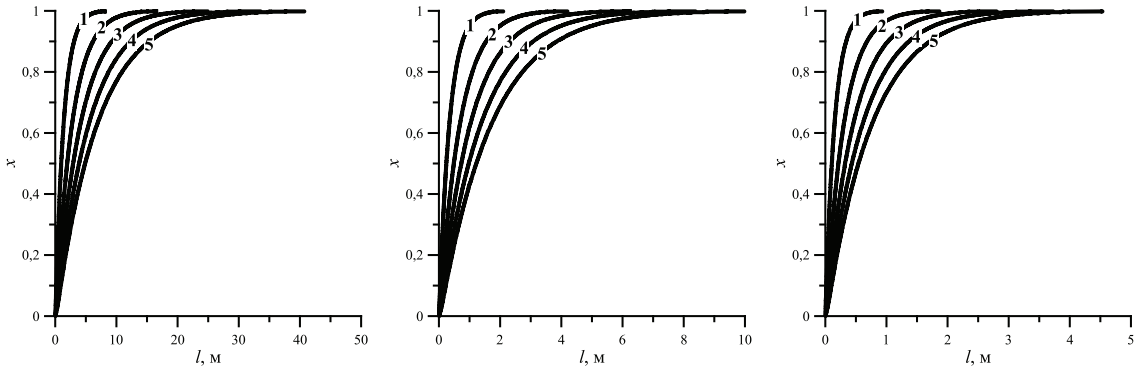


Рис. 1. Зависимость достигаемой температуры при полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы $AlEt_2Cl$:$TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 масс. %) от концентрации мономера: 1 – 1570, 2 – 1470, 3 – 1370 моль/м^3 (адиабатический реактор диаметром 0,1 м, объемный расход раствора мономера в реактор 4,1 м^3/ч)

Температура, достигаемая в адиабатическом реакторе вытеснения, определяется концентрацией дициклопентадиена в растворе толуола. Определение концентрации мономера, при которой максимальная температура в реакторе составит 60 °С, является необходимым условием для определения оптимальных значений расхода раствора мономера и диаметра реактора.

Из рис. 1 видно, что оптимальная концентрация мономера в толуоле составляет 1470 моль/м^3 (кривая 2). При этом значении в реакторе любого диаметра и с любым объемным расходом мономера температура не превысит максимально допустимую. При больших концентрациях мономера выделяется большее количество тепла, вследствие чего растет температура в реакторе. При меньших концентрациях температура в реакторе ниже, поэтому полимеризация протекает медленнее, а для достижения максимального значения степени превращения требуется большая длина реактора.

Для реакторов с диаметром 0,05; 0,1 и 0,15 м провели анализ степени превращения от объемного расхода (рис. 2). В каждом из реакторов максимальная степень превращения быстрее всего достигается при расходе раствора со скоростью 2,1 м^3/ч (кривая 1), однако в реакторе диаметром 0,15 м (рис. 2, *в*) не соблюдается режим идеального вытеснения, поскольку отношение длины трубы к ее диаметру меньше 20.



а б в

Рис. 2. Результаты моделирования степени превращения при полимеризации дициклопентадиена при концентрации мономера 1470 моль/м^3 под действием каталитической системы $AlEt_2Cl$:$TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 масс.%) при расходе:
1 – 2,1; 2 – 4,1; 3 – 6,1; 4 – 8,1; 5 – 10,1 м^3/ч, для адиабатического реактора диаметром:
а – 0,05; б – 0,1; в – 0,15 м

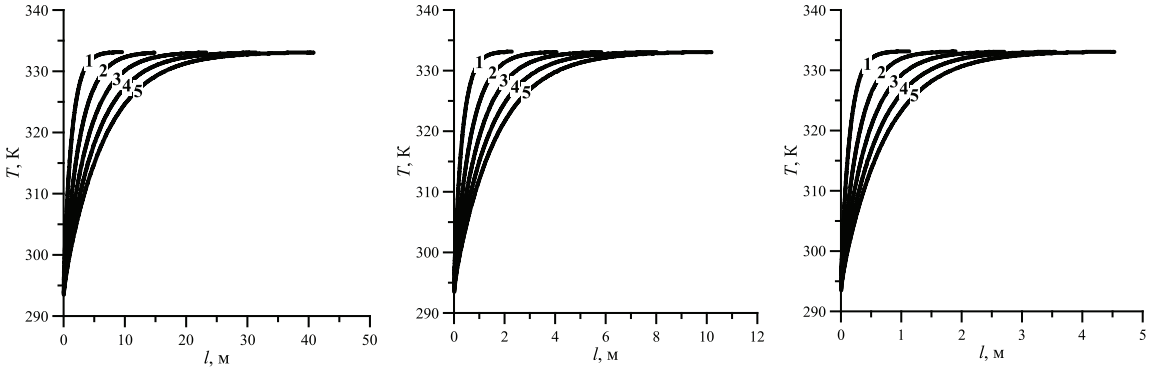
Оптимальным выбором является реактор диаметром 0,1 м и длиной 3,2 м при объемном расходе раствора мономера в реактор 4,1 м^3/ч. В таком реакторе быстро достигается максимальная степень превращения и оптимальная температура (рис. 3), кроме того, такой реактор обладает большей производительностью, по сравнению с реактором, в котором расход раствора мономера составляет 2,1 м^3/ч. Кроме того, длина реактора диаметром 0,1 м в несколько раз меньше, чем у реактора диаметром 0,05 м при любом расходе раствора мономера.

Проведение реакции в изотермическом реакторе вытеснения не дает преимуществ по сравнению с адиабатическим реактором, поскольку в изучаемом диапазоне расходов раствора мономера и диаметров реактора скорость процесса остается практически одинаковой как в адиабатическом, так и в изотермическом реакторах (рис. 4). Кроме того, необходимая поверхность теплообмена для изотермического аппарата более чем в 10 раз превышает ее номинальное значение.

При оптимальном расходе раствора мономера в реактор наибольшие различия в скорости протекания процесса наблюдаются для адиабатического и изотермического реакторов меньших диаметров.

Место ввода $TiCl_4$ в адиабатическом реакторе диаметром 0,1 м расположено на расстоянии 0,21 м от впрыска мономера и $AlEt_2Cl$, т.к. максимальная концентрация каталитического комплекса образуется через 1,5 с после начала процесса.

Проведен анализ молекулярной массы полученного полимера и молекулярно-массового распределения, которые находятся в прямой зависимости от скорости образования активных центров, возникающих под действием каталитического комплекса, и достижения системой стационарного состояния.



а б в

Рис. 3. Результаты моделирования достигаемой температуры при полимеризации дициклопентадиена при концентрации мономера 1470 моль/м³ под действием каталитической системы $AlEt_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 масс.%)% при расходе: 1 – 2,1; 2 – 4,1; 3 – 6,1; 4 – 8,1; 5 – 10,1 м³/ч для адиабатического реактора диаметром: а – 0,05; б – 0,1; в – 0,15 м

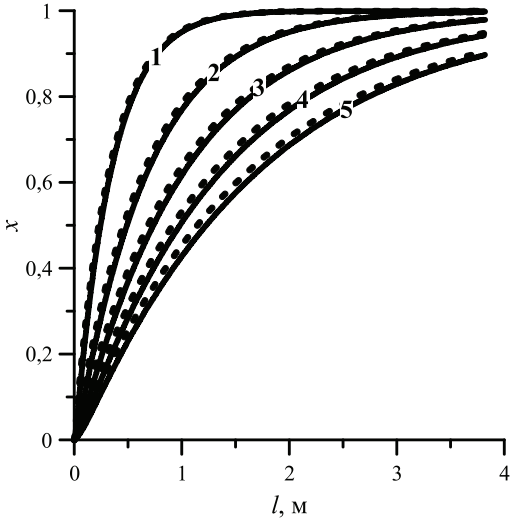


Рис. 4. Результаты моделирования степени превращения при полимеризации дициклопентадиена при концентрации мономера 1470 моль/м³ под действием каталитической системы $AlEt_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 масс.%) при расходе: 1 – 2,1; 2 – 4,1; 3 – 6,1; 4 – 8,1; 5 – 10,1 м³/ч, для адиабатического (–) и изотермического (--) реакторов диаметром 0,1 м

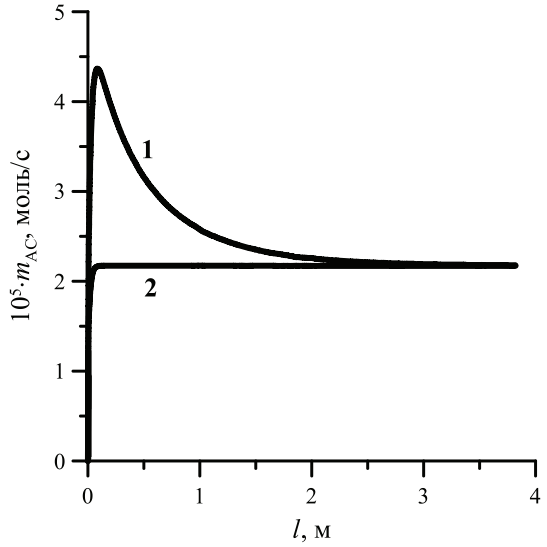


Рис. 5. Кинетическая кривая образования первоначальных активных центров в адиабатическом (1) и изотермическом (2) реакторах диаметром 0,1 м, расходе раствора мономера 4,1 м³/ч при полимеризации ДЦПД концентрацией 1470 моль/м3 под действием каталитической системы $AlEt_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 масс.%)

Анализ математической модели показал, что в изотермическом реакторе стационарное состояние достигается быстрее, чем в адиабатическом при равных концентрациях мономера и объемном расходе раствора (рис. 5), следовательно, молекулярно-массовое распределение полученного полимера в этом реакторе будет уже, в то время как средняя молекулярная масса полимера в обоих аппаратах будет одинаковой.

Выводы

Предложена математическая модель адиабатического и изотермического реактора полимеризации дициклопентадиена в растворе толуола под влиянием каталитической системы $AlEt_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 масс.%).

Смоделированные реакторы для двух тепловых режимов работы при достижении максимальной степени превращения имеют равные геометрические параметры. Оптимальными параметрами аппарата при диаметре 0,1 м и длине 3,2 м являются расход раствора 4,1 м³/ч и концентрация мономера 1470 моль/м³, при которых достигается максимальная степень превращения.

При концентрации мономера 1470 моль/м^3 экономически выгоднее использовать адиабатический полимеризатор, т.к. необходимая поверхность теплообмена для изотермического аппарата более чем в 10 раз превышает ее номинальное значение.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.

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

3. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза / Е.М. Варшавер, Л.В. Козодой, В.М. Костюченко, Р.Ц. Долуханов // Химия и технология топлив и масел. – 1974. – № 3. – С. 7–9.

4. Ляпков А.А., Иванов Г.Н., Бочкарев В.В. Расчеты реакционной аппаратуры химических производств: учеб. пособие – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – 122 с.

5. Ионова Е.И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы Et2AlCl-TiCl4: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 126 с.

6. Моделирование процесса олигомеризации фракции С9 пиролиза бензина / Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.В. Васильева, О.С. Гайдукова, Н.В. Извекова, А.П. Зайцева, Н.С. Шипилова // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 90–96.

7. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 101–105.

8. Борисов Г.В., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Моделирование кинетики полимеризации дициклопентадиена в реакторе вытеснения // Материалы II Всероссийской молодежной конференции, (Черноголовка, 19–24 мая 2013 г) – М.: Изд-во «Граница», 2013. – С. 136.

9. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p

References

1. Braginskiy O.B. Mirovaya neftekhimicheskaya promyschlennost. Moscow, Nauka, 2003. 556 p.

2. Dumskiy Ju.V., No B.I., Butov G.M. Himiya i tehnologiya neftepolimernykh smol. Moscow, Himiya, 1999. 312 p.

3. Varshaver E.M., Kozodoy L.V., Kostyuchenko V.M., Dolukhanov R.Ts. K voprosu povysheniya jeffektivnosti ispolzovaniya pobochnyh produktov piroliza. – Himiya i tehnologiya topliv i masel, 1974, no 3, pp. 7–9.

4. Lyapkov A.A., Ivanov G.N., Bochkarev V.V. Raschety reakcionnoy apparatury khimicheskikh proizvodstv. Ucheb. Posobie. Tomsk, Tomskii politekhnicheskii universitet, 2002. 122 p.

5. Ionova E.I. Oligomerizatsiya nepredelnykh komponentov zhidkikh produktov piroliza pod deystviem kataliticheskoy sistemy Et_2AlCl-$TiCl_4$ – Diss. kand. chim. sciences. Tomsk, 2012. 126 p.

6. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Vasileva E.V., Gaydukova O.S., Izhvekova N.V., Zayceva A.P., Shipilova N.S. Modelirovanie protsessa oligomerizatsii fraktsii C9 piroliza benzina – Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010, Vol. 316, no 3, pp. 90–96.

7. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. Processy okisleniya i strukturirovaniya oligomerov na osnove ditsiklopentadiena – Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2011, Vol. 318, no 3. pp. 101–105.

8. Borisov G.V., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G. Modelirovanie kinetiki polimerizatsii ditsiklopentadiena v reaktore vytesneniya – Materialy II Vserossiyskoy molodezhnoy konferentsii, Chernogolovka, 2013, pp. 136.

9. Vervacke D. An introduction to PDCPD. – Waarschoot: Product Rescue, 2008. 129 p.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.55.054.1

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Максимчук И.О., Тишкина Ю.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: microlab@tpu.ru

Исследованы возможности вольтамперометрического определения Cd^{2+} и Pb^{2+} на органо-модифицированных висмутовых электродах. В качестве модификаторов использовались соли арилдиазоний тозилатов с заместителями: –COOH, $–NH_2$, $–NO_2$ группами в р-положении. Предложены способы модифицирования графитового электрода солями висмута и солями арилдиазоний тозилатов в различных вариантах. Выбрана концентрация висмута(III), нанесенная на рабочую поверхность графитового электрода в режимах «ex situ» и «in situ», а также время контакта солей арилдиазоний тозилата с осадком на поверхности электрода. Получены градуировочные зависимости Cd^{2+} и Pb^{2+} на различных органо-модифицированных висмутовых электродах. Установлено, что максимальной чувствительностью и наилучшими метрологическими характеристиками обладает графитовый электрод, модифицированный солью арилдиазоний тозилата с заместителем – карбоксильной группой, с нанесенным в режиме «in situ» висмутом(III). Предложены рабочие условия определения Cd^{2+} и Pb^{2+} на органо-модифицированном висмутовом электроде, на основе которых разработана методика измерения содержания в пробах пищевых продуктов.

Ключевые слова: вольтамперометрия, арилдиазоний тозилаты, висмут, электрод, определение кадмия и свинца

THE DEVELOPMENT OF VOLTAMPEROMETRIC METHOD FOR LEAD AND CADMIUM DETERMINATION AT MODIFIED ELECTRODES

Maksimchuk I.O., Tishkina Y.N.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: microlab@tpu.ru

The possibility of Cd^{2+} and Pb^{2+} voltamperometric determination at organo-modified bismuth electrodes has been investigated. Salts aryldeazonium tosilates with substituting –COOH, $–NH_2$, $–NO_2$ groups in «para» position were used as modifiers. Different variants of graphite electrode modifying by bismuth and aryldeazonium tosilates salts have been proposed. Concentration of Bi^{3+} deposited at graphite electrode working surface in «ex situ» and «in situ» regimes as well as length of aryldeazonium tosilate salt and bismuth surface deposit contact were selected. Calibration curves of Cd^{2+} and Pb^{2+} with different organo-modified bismuth electrodes have been received. It was determined that graphite electrode modified «in situ» by aryldeazonium tosilate salt with substituting carboxy-group in «para» position and the bismuth-ions has maximum sensitivity and best metrological characteristics. The working conditions of Cd^{2+} and Pb^{2+} voltammetric measurement at organo-modified electrode has been proposed and analytical procedure of they determination in foods samples taffs have been developed.

Keywords: voltammetry, aryldeazonium tosilate, bismuth, electrode, determination lead and cadmium

Известно, что воздействие человека на природу не проходит бесследно, и сейчас оно высоко как никогда, что не может не тревожить умы современников. Последнее десятилетие все больше говорят о «зеленой химии». Это новый подход к вопросу применения человеком методов и веществ, не отвечающих экологической безопасности и стабильности развития жизни на нашей планете. Одним из главных принципов «зеленой химии» является снижение доли процессов, в которых участвуют токсичные вещества. Для решения этой проблемы разрабатываются новые комплексные подходы или возможные варианты замены вредных для человека составляющих на экологически безопасные. Например, недавно в странах Евросоюза вступил в силу закон о запрете производства и хранения металлической ртути [2, 3]. Однако ртуть широко применяется в аналитической практике в электрохимических методах. В лабораторном анализе ртутные электроды получили свое широкое применение благодаря высокой чувствительности в определении большого числа металлов из-за хорошей растворимости их в ртути (амальгаме). Одними из основных параметров контроля за содержанием в природных объектах, пищевых продуктах, товарах народного потребления современных лабораторий качества по нормативным документам являются ионы кадмия и свинца. Для их определения по своим метрологическим характеристикам, чувствительности, возможности одновременного определения нескольких металлов ртутно-пленочный электрод – идеальный выбор, но экологически небезопасный.

Висмут, напротив, один из самых безопасных элементов. Он обладает некоторыми свойствами, присущими ртути: более положительным равновесным потенциалом по отношению к определяемым элементам, возможностью образовывать сплавы с кадмием и свинцом [4, 7]. Поэтому за 2001–2012 годы вышло более 150 работ,

посвященных поиску достойной замены ртутного электрода висмутовым. По литературным данным, некоторым известным висмутовым электродам присуще такое достоинство, как частичная нечувствительность к кислороду, растворенному в анализируемом растворе [6]. Основное направление в создании висмутового электрода – использование углеродсодержащих подложек, которые модифицируют способами «ex-» или «in situ» различными солями висмута [8, 9], они обладают хорошей чувствительностью и низким пределом обнаружения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} (порядка десятых-целых мкг/дм^3) в питьевой и природной воде, некоторых зеленых растениях. Однако в исследованиях указывается, что одновременное присутствие в определяемой пробе ионов меди и большого количества свинца отрицательно влияет на аналитический сигнал кадмия, перекрывая его за счет образования интерметаллидов различного состава [5, 9]. Поэтому для аналитического сообщества представляет интерес получение висмутового электрода как альтернативы ртутно-пленочному, который обладал бы всеми указанными преимуществами, учитывал недостатки и был пригоден для определения тяжелых металлов в различных объектах.

Все чаще для улучшения аналитических свойств системы определения в методе вольтамперометрии применяют различные модификаторы, в том числе и органические соли. С этой стороны хорошо себя зарекомендовали соли арилдиазоний тозилатов, как одни из наиболее устойчивых и перспективных для поверхностной модификации электродов. Мы в качестве органических модификаторов использовали соли арилдиазоний тозилатов с заместителями: амино-, карбокси-, нитро-группами в р-положении.

Цель исследования заключалась в создании модифицированных висмутом графитовых электродов, в том числе и органически модифицированных, изучении особенностей вольтамперометрического поведения кадмия и свинца на изготовленных электродах и разработка методики их количественного определения в пищевых продуктах.

Материал и методы исследования

В работе использовался вольтамперометрический анализатор «СТА» (ООО «ИТМ», г. Томск).

В качестве индикаторного электрода использовался графитовый торцевой электрод, пропитанный полиэтиленом высокого давления и парафином, с рабочей поверхностью (0,3–0,5) см^3. В качестве электрода сравнения был выбран хлоридсеребряный электрод (раствор калия хлорида концентрации 1,0 моль/ дм^3) с сопротивлением не более 3,0 кОм.

В качестве фонового электролита использовались растворы: 0,4 моль/дм^3 винная кислота, аммиачный буфер pH 9,3, ацетатный буфер pH 4,5.

Модельные смеси готовили из аттестованных растворов, полученных последовательным разбавлением в бидистиллированной воде государственных стандартных образцов состава растворов ионов кадмия(II), свинца(II) и висмута(III) с аттестованными значениями массовых концентраций 1000,0 мг/дм^3.

Для получения висмутового электрода использовали соль висмута(III), которую наносили на подложку двумя способами – «ex-» и «in-situ», представленными на рис. 1.

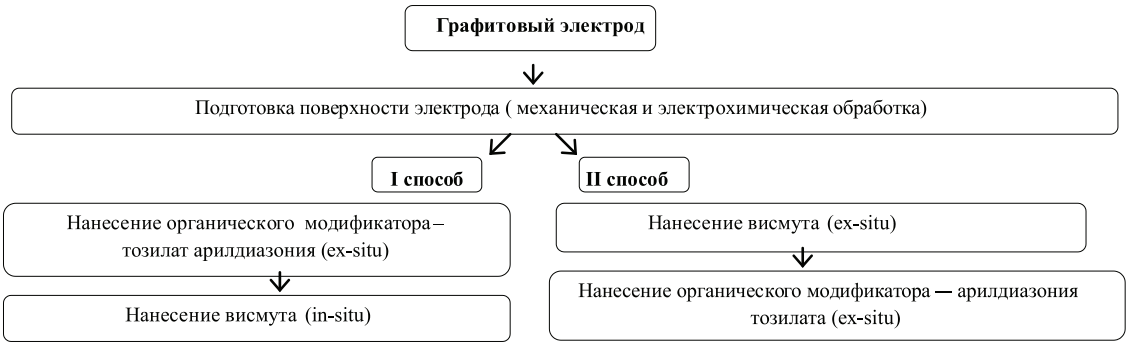


Рис. 1 Схема модифицирования электрода

Рассмотрено влияние фонового электролита в зависимости от различных значений pH на аналитический сигнал кадмия и свинца. Для этого нами получены вольтамперные зависимости данных металлов в растворе фонового электролита: ацетатный буфер различных pH, винная кислота с pH 1 и аммиачный буфер с pH 9,3. Электролиты были выбраны по литературным данным. На рис. 2 приведены наиболее характерные вольтамперные кривые, полученные на различных фонах.

Из представленного рисунка видно, что наибольшие аналитические сигналы кадмия и свинца наблюдались на вольтамперных кривых, полученных на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4,5. В более кислых растворах на вольтамперных кривых чувствительность определения кадмия и свинца уменьшалась, а в области высоких значений pH аналитические сигналы данных элементов не наблюдались. Поэтому дальнейшие исследования проводили на ацетатном буфере с pH 4,5.

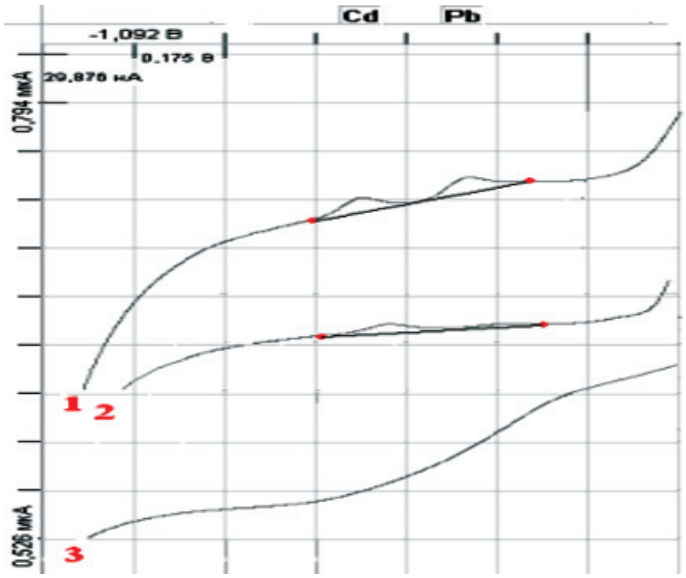
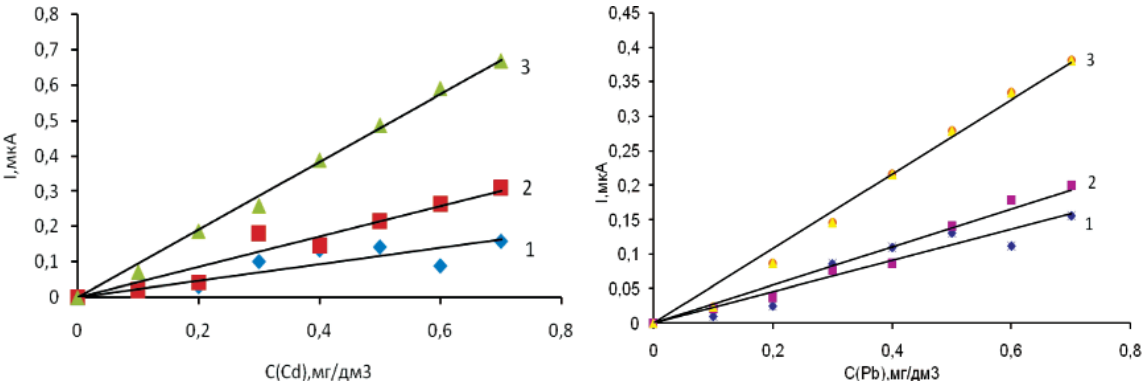


Рис. 2. Вольтамперные кривые кадмия и свинца. Условия: висмутовый графитовый электрод (ВГЭ):
Ен = –1,4 В, Тн = 180 с, С(Cd) = 0,02 мг/дм³; С(Pb) = 0,02 мг/дм³;
1 – фон – ацетатный буфер; 2 – фон – винная кислота; 3 – фон – аммиачный буфер

По II способу были проведены исследования по выбору условий модификации электрода висмутом – потенциала и времени накопления, а также концентрации раствора. В результате на графитовую подложку, предварительно механически очищенную и электрохимически обработанную в серной кислоте, наносили висмут(III) при $E_н$ = –1,0 В, в течение 120–180 секунд из раствора соли висмута(III) концентрации 200 мг/дм³. Полученный электрод ополаскивали бидистиллированной водой, погружали в раствор фонового электролита и проводили дальнейшие измерения.

Для получения органически модифицированного электрода способом I, изготовленный, как описано выше, висмутовый электрод, погружали в раствор соответствующего модификатора (концентрации 30 мг/дм³). Были проведены исследования по выбору времени органической модификации, наилучшие результаты показаны на электродах, которые погружали в раствор на 15 секунд, затем ополаскивали бидистиллированной водой. Полученные таким образом электроды были готовы для проведения измерений.

На рис. 3 представлены градуировочные зависимости аналитических сигналов кадмия и свинца на модифицированных электродах.



а б

Рис. 3. а – градуировочная зависимость кадмия от его концентрации на 1 – висмутовом графитовом электроде (ВГЭ); 2 – органомодифицированном висмутовом графитовом электроде, (ОМВГЭ) модифицированном арилдиазоний тозилатом с амино-группой заместителем (ОМВГЭ) – Ar–NH_2; 3 – ОМВГЭ, модифицированном арилдиазоний тозилатом с нитро-группой заместителем (ОМВГЭ – Ar–NO_2); 4 – ОМВГЭ модифицированном арилдиазоний тозилатом с карбокси-группой заместителем(ОМВГЭ-Аг-СООН).
Условия: фон – ацетатный буфер, Тн = 180 с, $E_э$ = –1,4 В:
б – градуировочная зависимость свинца от его концентрации на 1 – ВГЭ; 2 – ОМВГЭ–Ar–NH_2; 3 – ОМВГЭ–Ar–NO_2; 4 – ОМВГЭ–Ar–СООН. Условия: фон – ацетатный буфер, Тн = 180 с, $E_э$ = –1,4 В

Таким образом установлено, что максимальным аналитическим сигналом обладает, полученный способом II, ВГЭ модифицированный солью арилдиазоний тозилата с карбоксильной группой в качестве заместителя.

Также исследовался I способ модификации графитового электрода. Для этого было изучено влияние концентрации ионов Bi^{3+} в растворе на токи пиков кадмия и свинца в режиме «in situ». Для этого в фоновый электролит добавляли 0,02–0,06 см^3 соли висмута (III) концентрации 100–500 мг/дм^3 и снимали вольтамперограммы определения кадмия и свинца. Полученные зависимости представлены на рис. 4.

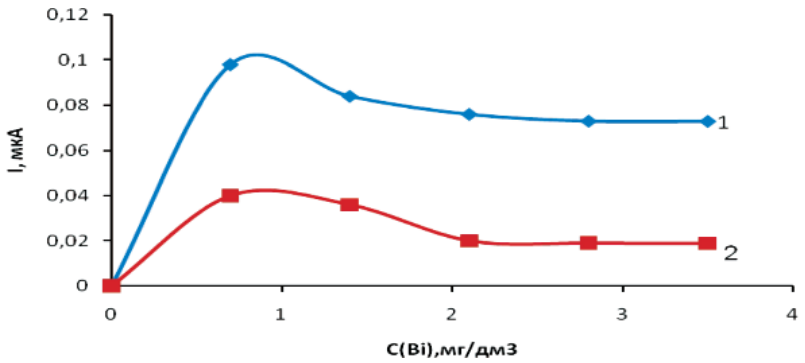


Рис. 4. Зависимость тока пика свинца(1) и кадмия(2) от концентрации висмута в растворе. Условия: фон – ацетатный буферный раствор, $C(Cd^{2+})$ = 0,2 мг/дм^3, $C(Pb^{2+})$ = 0,2 мг/дм^3, Тн = 180с, $E_э$ = –1,4 В

Как видно из приведенных зависимостей, наибольший аналитический сигнал исследуемых металлов наблюдается при концентрации висмута в растворе от 0,7 до 1,2 мг/дм^3.

Далее, в способе I выбирали органический модификатор для электрода. Для этого графитовую подложку помещали на 15 секунд в растворы соответствующих солей арилдиазоний тозилатов, ополаскивали дистиллированной водой и проводили измерение аналитических сигналов кадмия и свинца в зависимости от концентрации висмута в растворе.

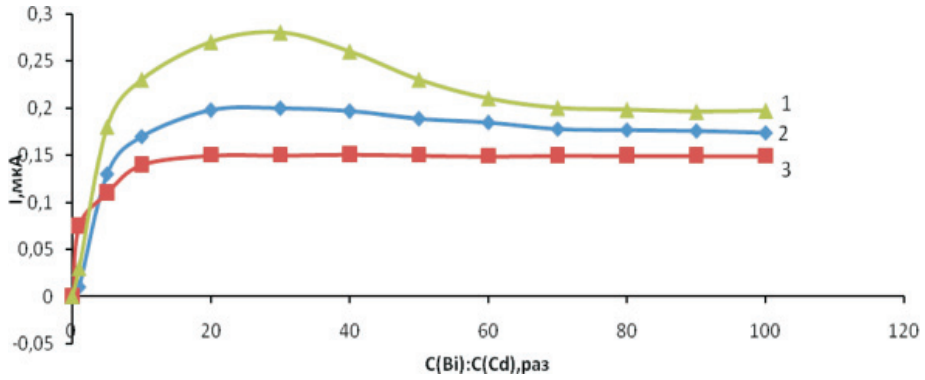


Рис. 5. Зависимость тока пика кадмия от концентрации висмута в растворе: 1 – ОМЭ–Ar–NO_2–Bi; 2 – ОМЭ–Ar–NH_2–Bi; 3 – ОМЭ–Ar–COOH–Bi. Условия: фон – ацетатный буферный раствор, $C(Cd^{2+})$ = 0,2 мг/дм^3, Тн = 180с, $E_э$ = –1,4 В

Зависимости тока пика свинца от концентрации висмута в растворе аналогичны приведенным для кадмия.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате проведенных опытов нами отмечена следующая тенденция – в зависимости от способа модификации электрода и природы заместителей в органическом модификаторе аналитические сигналы кадмия и свинца изменяются в следующем ряду: самые наибольшие значения наблюдались при использовании электродов, полученных I или II способом, при органической модификации солями арилдиазоний тозилатов с заместителем карбоксильной группой ОМЭ–Ar–COOH–Bi и ОМВГЭ–Ar–COOH; им уступали висмутовые графитовые электроды, полученные в режимах «ex situ» и «in situ»; органо-модифицированные ВГЭ с заместителями амино- и нитро-группами по своей чувствительности уступали значительно ОМЭ–Ar–NH_2–Bi; ОМВГЭ–Ar–NH_2; ОМВГЭ–Ar–NO_2; ОМЭ–Ar–NO_2–Bi.

Таким образом, модификатором, позволяющим наиболее повысить чувствительность висмутового электрода, в нашей работе предложена соль арилдиазоний тозилата с заместителем карбоксильной группой, при этом концентрация висмута, отвечающая максимальному значению токов пиков кадмия и свинца, должна превышать ожидаемое содержание данных элементов в 10–40 раз.

Предположительно такая зависимость объясняется тем, что модификатор гораздо легче закрепляется на поверхности электрода за счет ковалентной связи с углеродом. Поэтому электрохимическая активность таких электродов сохраняется в течение длительного времени. Преимуществами предложенного модификатора являются химическая и физическая устойчивость, хорошая проводимость, а также простота изготовления и возможность многократного применения. При внесении по способу II в раствор фонового электролита ионов Bi^{3+} образуются электроактивные центры в электропроводящем модификаторе, число которых зависит от концентрации висмута, обеспечивающего перенос электронов в ходе электрохимических реакций.

Рабочие условия получения аналитических сигналов кадмия и свинца на модифицированном электроде представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения аналитических сигналов Cd^{2+} и Pb^{2+} на органомодифицированном электроде, модифицированном висмутом

Параметры измерения	Значения параметров	
Фоновый электролит	Ацетатный буферный раствор pH 4,5	
Удаление кислорода	Не требуется	
Используемая система	2-х электродная	
Потенциал накопления, В	–1,4…–1,2	
Диапазон развёртки потенциалов, В	–0,9...0,15	
Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с	20–30	
Режим регистрации вольтамперограмм	Ступенчатая	
Время накопления, с	180	
Потенциал пика, В	–0,7 (Cd^{2+})	–0,5 (Pb^{2+})

На основе проведенных исследований нами разработан алгоритм методики выполнения измерения содержания кадмия и свинца в реальных объектах. Для определения содержания данных металлов в пробах пищевых продуктов проводили стандартную [1] подготовку проб. Проверка правильности предлагаемой методики проведена методом «введено-найдено» в варианте метода добавок и приведена в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа на содержание кадмия и свинца

Анализируемая проба	Определяемый элемент	ОМВЭ			РПЭ		
		Содержание в пробе, мг/кг	Введенная добавка, мг/кг	Содержание в пробе с добавкой, мг/кг	Содержание в пробе, мг/кг	Введенная добавка, мг/кг	Содержание в пробе с добавкой, мг/кг
Крабовое мясо «Vici»	Cd^{2+}	0,032 ± 0,006	0,050	0,076 ± 0,014	0,028 ± 0,004	0,050	0,081 ± 0,012
	Pb^{2+}	0,083 ± 0,013	0,10	0,19 ± 0,03	0,076 ± 0,011	0,10	0,18 ± 0,03
Тигровые креветки «Санта Бремор»	Cd^{2+}	0,017 ± 0,003	0,030	0,042 ± 0,008	0,020 ± 0,003	0,030	0,051 ± 0,008
	Pb^{2+}	0,12 ± 0,02	0,10	0,24 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,10	0,22 ± 0,03

Заключение

В результате исследований выбран органически модифицированный электрод, который не уступает по повторяемости и прецизионности ртутно-пленочному электроду, результаты анализа удовлетворительны, общая относительная погрешность результатов не превышает 18 %. Данные электроды рекомендованы в дальнейшем к применению в испытательных и аналитических лабораториях и центрах санитарно-эпидемиологического контроля Роспотребнадзора, ветеринарии и и др.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2816.2011.

Список литературы

1. ГОСТ Р 51301-99 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка).

2. Arduini F., Calvo J. Q., Palleschi G. Bismuth-modified electrodes for lead detection // Anal. Chem. – 2010. – Vol. 29. – P. 1295–1304,

3. Armenta S., Garrigues S., De la Guardia M.Bismuth-modified electrodes for lead detection // Anal. Chem. – 2008. – Vol. 27. – P. 497.

4. Economou A. Bismuth-modified electrodes for lead detection // Anal. Chem. – 2005. – Vol. 24. – P. 334.

5. Jiang Lin, Wang Yuane and other. An ionophore–Nafion modified bismuth electrode for the analysis of cadmium(II) // Electrochem. Commun. – 2010. – Vol.12. – P. 202–205.

6. Jiao Yi Wen, Yang Li and other. Determination of cadmium(II) by square wave anodic stripping voltammetry using bismuth–antimony film electrode // Anal. Chem. – 2012. – Vol. 166. – P. 544–548.

7. Kokkinos C., Economou A. Bismuth-modified electrodes for lead detection // Curr. Anal. Chem. – 2008. – Vol. 4. – P. 183.

8. Pierinia Gastón Darío, Granerob Adrian Marcelo, Di Nezioa María Susana and other. Development of an electroanalytical method for the determination of lead in Argentina raw propolis based on bismuth electrodes // J. Microchem. – 2013. – Vol. 106. – P. 102–106.

9. Wang Joseph, Lu Jianmin, Hocevar Samo B. and other. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry // Anal. Chem. – 2000. – Vol.72. – P. 318–324.

References

1. GOST R *[state standard]* 51301–99.

2**.** Arduini F., Calvo J.Q., Palleschi G. *Analytical Chemistry*, 2010, Vol. 29. pp. 1295–1304.

3. Armenta S., Garrigues S., De la Guardia. *Analytical Chemistry,* 2008, Vol. 27. pp. 497.

4. Economou A. *Analytical Chemistry*, 2005, Vol. 24. p. 334.

5. Jiang Lin, Wang Yuane and other. *Electrochemistry Commun*, 2010, Vol. 12. pp. 202–205.

6. Jiao Yi Wen, Yang Li and other. *Analytical Chemistry,* 2012, Vol. 166. pp. 544–548.

7. Kokkinos C., Economou A. *Curr. Analytical Chemistry,* 2008, Vol. 4. p. 183.

8. Pierinia Gastón Darío, Granerob Adrian Marcelo, Di Nezioa María Susana and other // *J. Microchem.,* 2013, Vol. 106. pp. 102–106.

9. Wang Joseph, Lu Jianmin, Hocevar Samo B. and other. *Analytical Chemistry*, 2000, Vol.72. pp. 318–324.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 541.11-541.128

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ AS^{5+}, CR^{6+}, NI^{2+} ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: martemdv@yandex.ru

В статье проведено исследование процесса сорбции неорганических ионов из водных растворов, различными природными минеральными сорбентами: гематит, магнетит, пирит, глауконит и ильменит. Определены характеристики природных минеральных сорбентов: величины удельных поверхностей и удельный объём пор. По значениям эффективности сорбции неорганических ионов были выбраны два сорбента, это пирит и глауконит. На выбранных минералах получены изотермы сорбции ионов Ni^{2+}, As^{5+}, Cr^{6+}, которые аппроксимируются уравнением Лэнгмюра, и рассчитаны значения максимальных сорбционных емкостей. Для увеличения сорбционной ёмкости глауконит и пирит были модифицированы оксогидроксидом алюминия. На основании полученных данных сделаны выводы о возможности использования выбранных природных минеральных сорбентов и их модифицированных аналогов для извлечения вышеперечисленных ионов из водных растворов.

Ключевые слова: мышьяк, изотермы адсорбции, хром, очистка воды, минерал, сорбция, никель

DETERMINATION OF SORPTION CHARACTERISTICS OF DIFFERENT MINERALS IN EXTRACTING COMPOUNDS OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS MEDIA

Martemiyanov D.V., Galanov A.I., Yurmazova T.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: martemdv@yandex.ru

The results of the inorganic ions sorbtion by mineral sorbents have been presented. The specific surface area and pore volume hematite, magnetite, pyrite, glauconite and ilmenite have been measured by BET method. Pyrite and glauconite showed the best efficiency of the sorption of inorganic ions. For these minerals sorption isotherms Ni^{2+}, As^{5+}, Cr^{6+} have been measured. The isotherms are perfectly approximated by the equation of Langmuir. The maximum sorption capacities were calculated from the equation. To increase the sorption capacity, glauconite and pyrite have been modified by aluminum oxyhydroxide. The obtained data allowed as to conclude that glauconite and pyrite are the most convenient for extract ions from aqueous solutions.

Keywords: arsenic, adsorption isotherm, chrome, water purification, mineral, sorption, nickel

Одной из наиболее актуальных проблем, стоящих перед человечеством, является проблема чистой воды [4]. Возрастающие требования к качеству процессов водоочистки делают актуальным поиск новых более экологичных и экономичных методов. Анализ опубликованных работ по применению природных минеральных сорбентов при очистке воды показывает актуальность и практическую значимость этих объектов [8–10]. Адсорбционные процессы с использованием природных минеральных сорбентов всё больше находят применение в связи с возможностью их использования в процессах водоочистки вследствие их низкой стоимости и в то же время относительно высокой сорбционной емкостью [1–3]. Обзор периодических изданий по сорбционным процессам на природных минералах показал, что данные процессы изучены слабо, и это направление требует более детального исследования [4–6]. На основании полученной информации необходима более полная разработка научных основ использования природных сорбентов в водоподготовке.

В настоящей работе объектом исследования служили природные минеральные сорбенты: гематит, магнетит, глауконит, ильменит, пирит. **Целью** данной работы явилось изучение сорбционных возможностей природных минералов по отношению к As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+} для дальнейшего использования их в качестве сорбентов в процессах водоочистки.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на образцах природных минеральных сорбентов: гематит, магнетит, глауконит, ильменит и пирит, которые измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито 0,1 мм. Для экспериментов были взяты сорбенты с фракцией менее 0,1 мм. С целью увеличения удельной поверхности и придания дополнительных сорбционных свойств данным минералам проводилась модификация поверхности сорбентов оксогидроксидом алюминия.

При модификации образцов природных минералов использовали последовательность следующих операций: измельчение исходных минералов, просеивание и отбор фракции с размерами менее 0,1 мм, пропитка полученной фракции водной суспензии алюминиевого порошка в щелочной среде с последующей промывкой, фильтрацией и сушкой.

Для оценки структурных характеристик сорбционных материалов использовали метод тепловой десорбции азота. По данным измерения оценивали площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) и значения удельного объема пор (Р) образцов с использованием анализатора «СОРБТОМЕТР М».

Сорбция ионов Ni^{2+}, Cr^{6+}, As^{5+} проводилась в статическом режиме на природных и модифицированных оксогидроксидом алюминия минералах. Изотермы сорбции ионов определяли в интервале исходных концентраций ($C_{нач}$) до 0,1–100 мг/л. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой (m) 0,2 г заливали 25 мл раствора (V) с различной начальной концентрацией (C_0) адсорбатов. При достижении сорбционного равновесия через сутки раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 10000 об./мин. и определяли равновесные концентрации адсорбатов (C_p). Равновесные концентрации ионов Ni^{2+}, Cr^{6+}, As^{5+} определяли методом фотоколориметрии с соответствующими реактивами: Ni^{2+} с диметилглиоксимом ($\lambda = 440$ нм), Cr^{6+} с дифенилкарбазидом ($\lambda = 540$ нм), As^{5+} с молибдатом аммония ($\lambda = 740$ нм).

Сорбционную емкость (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p)\cdot V}{m}.$$

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 представлены некоторые физико-химические параметры природных минералов: химический состав, удельная поверхность и удельный объем пор.

Таблица 1

Химический состав и структурные характеристики минералов

Минерал	$S_{уд}$, м^2/г	Р, см^3/г	Химический состав	Сорбционные характеристики		
				Cr^{6+}, мг/г	As^{5+}, мг/г	Ni^{2+}, мг/г
Гематит	10,6	0,005	Fe_2O_3	0,8	1,0	1
Магнетит	1,78	0,001	Fe_3O_4	0,6	0,1	1,25
Глауконит	30,7	0,013	$(K, H_2O)\ (Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2$ $[Si_3AlO_{10}](OH)_2\cdot nH_2O$	0	0	2.5
Ильменит	1,0	0	$FeTiO_3$	0,4	1,5	1,5
Пирит	0,62	0	FeS_2	2	3.45	0,6

Как видно из таблицы, представленные сорбционные материалы имеют малый объем пор и относительно невысокую удельную поверхность. Исходя из этого, можно предположить, что при очистке воды с использованием природных минералов не будут сказываться внутридиффузионные процессы, что может положительно влиять на скорости достижения сорбционного равновесия. В то же время низкое значение удельной поверхности может сказаться на величине максимальной сорбционной емкости.

В работе определена эффективность сорбции различных природных минералов, при извлечении ионов As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+}. Как видно из табл. 1, наиболее хорошие сорбционные свойства при извлечении ионов хрома и мышьяка показал минерал пирит, а по никелю минерал глауконит. На данных сорбентах были получены изотермы сорбции (рис. 1) из которых была определена максимальная сорбционная емкость, рассчитаны константы адсорбции (рис. 1, а). Изотермы были обработаны в координатах уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха. Полученные изотермы хорошо аппроксимируются уравнением Лэнгмюра (рис. 1, б, табл. 2), это свидетельствует о том, что адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах с образованием мономолекулярного слоя. Крутой восходящий фронт полученных изотерм свидетельствует о хемосорбционном и (или) ионообменном характере взаимодействия [7] ионов с поверхности сорбционных материалов.

Для возможного увеличения сорбционной емкости пирит и глауконит были модифицированы активным компонентом (AlOOH). Эффект увеличения сорбционной емкости при модификации оксогидроксидом алюминия широко известен и неоднократно использовался различными исследователями [7] в целях увеличения сорбционной активности различных материалов. На рис. 2 представлено ЭМ-изображение модифицированного глауконита. На приведенной фотографии на поверхности носителя видны иммобилизованные наночастицы оксогидроксида алюминия в виде иголок. Очевидно, модификация природных минералов должна приводить как к изменению структурных характеристик минералов, так и к сорбционной емкости.

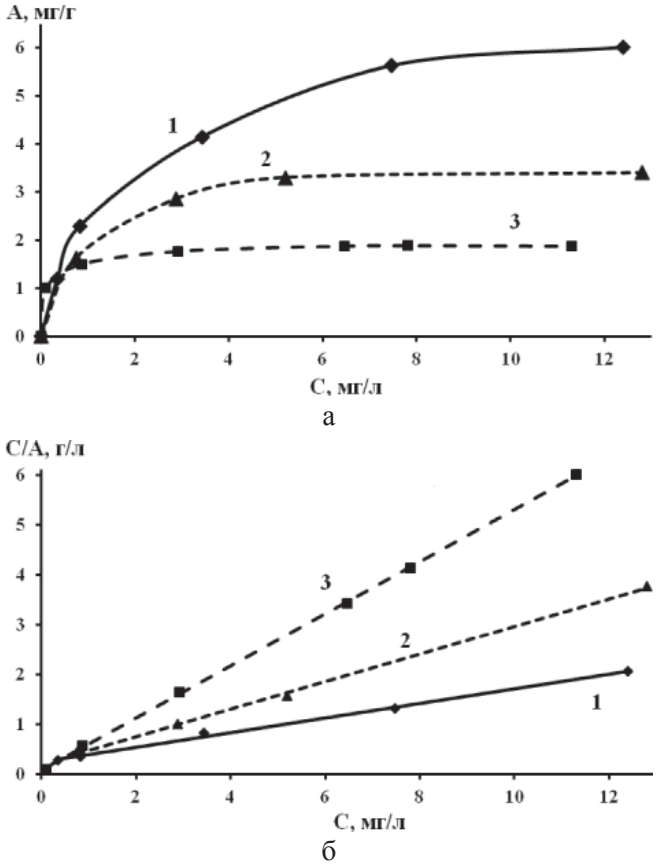


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а), линеаризированные формы изотерм адсорбции (б): 1 – ионов As^{5+}; 2 – ионов Ni^{2+}; 3 – Cr^{6+}

Таблица 2

Данные по адсорбции ионов (результаты обработки изотермы Лэнгмюра и Френдлиха)

Изотерма	Адсорбционные характеристики								
	As^{+5} пирит			Cr^{+6} пирит			Ni^{+2} глауконит		
Лэнгмюра	A∞, мг/г	K, л/г	R^2	A∞, мг/г	K, л/г	R^2	A∞, мг/г	K, л/г	R^2
	6,9	0,35	0,9952	1,9	6,76	0,9993	3,6	1,3	0,9985
Френдлиха	K	1/n	R^2	K	1/n	R^2	K	1/n	R^2
	2,2	0,45	0,9655	1,44	0,14	0,9567	1,33	0,27	0,882

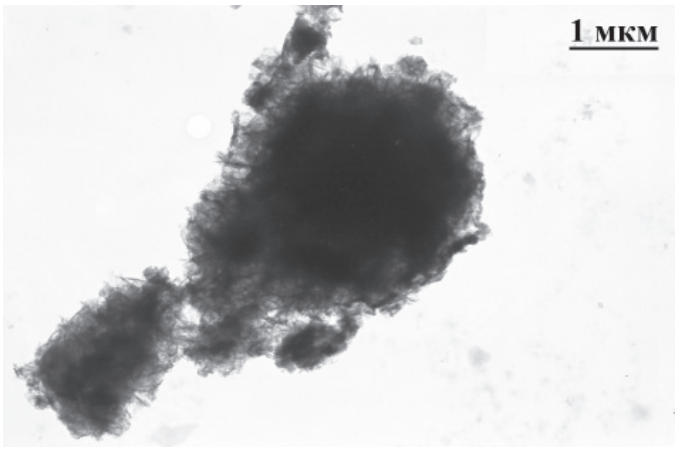


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение глауконита, модифицированного оксогидроксидом алюминия

Действительно, согласно, данным приведенным в табл. 3 и 4 наблюдается увеличение как удельной поверхности образцов, так и удельного объема пор, с увеличением количества активного компонента в сорбенте при увеличении AlOOH от 2,3 до 24,1 %.

Таблица 3

Структурные и адсорбционные характеристики пирита, модифицированного AlOOH

Обозначение образца	Содержание AlOOH, % масс.	$S_{уд}$, м^2/г	P, см^3/г	Сорбционные характеристики		
				Cr^{6+}, мг/г	As^{5+}, мг/г	Ni^{2+}, мг/г
P0	0	0,62	0	1,88	3.45	0,63
P1	2,5	0,54	0	1.6	3.6	0,13
P2	5,4	1,59	0,01	1.4	3.9	0,124
P3	10,8	5,8	0,002	1,28	5.1	0,12
P4	17,4	12,6	0,005	1,22	5.7	0,12
P5	23,8	12,4	0,005	1.25	6.0	0,13

Таблица 4

Структурные и адсорбционные характеристики глауконита, модифицированного AlOOH

Обозначение образца	Содержание AlOOH, % масс.	$S_{уд}$, м^2/г	P, см^3/г	Сорбционные характеристики		
				Cr^{6+}, мг/г	As^{5+}, мг/г	Ni^{2+}, мг/г
G0	0	30,7	0,013	0	0	2,55
G1	2,3	37,8	0,016	0,06	0,5	3,26
G2	5,3	40,3	0,017	0,14	0,78	3,2
G3	10,2	37,8	0,016	0,25	0,96	3,3
G4	17,6	47,4	0,02	0,5	1,4	3,3
G5	24,1	61,4	0,026	0,7	1,7	3,3

Исследование эффективной сорбции ионов на модифицированных образцах показало, что модификация оксогидроксидом алюминия приводит к увеличению сорбционной емкости по As^{5+}, Cr^{6+} как для пирита, так и для глауконита (табл. 3, 4). В тоже время для сорбции ионов никеля наблюдается снижение адсорбционной активности по сравнению с индивидуальным пиритом, а для модифицированных образцов глауконита – к незначительному росту сорбционной активности (табл. 4). Согласно приведенным сорбционным данным, можно утверждать, что модификация пирита и глауконита оксогидроксидом алюминия положительно сказывается на сорбционных характеристиках по отношению к ионам мышьяка и хрома вследствие увеличения удельной поверхности сорбентов. В то же время снижение сорбционной емкости (табл. 3) по ионам никеля связано с блокировкой активных центров поверхности пирита оксогидроксидом алюминия.

Выводы

1. Исследованы адсорбционные свойства группы природных минералов (пирит, магнетит, гематит, ильменит, глауконит) по отношению к ионам As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{2+}. Показано, что минерал пирит проявляет высокую сорбционную емкость по отношению к ионам As^{5+} (6,9 мг/г), Cr (1,9 мг/г), а минерал глауконит показывает хорошую сорбционную ёмкость по ионам Ni^{2+} (3,6 мг/г).

2. Процесс адсорбции описывается уравнением Лэнгмюра, что свидетельствует о мономолекулярном характере адсорбции на активных центрах поверхности.

3. При модификации минеральных сорбентов оксогидроксидом алюминия наблюдается увеличение сорбционной активности по отношению к ионам As^{5+} как для глауконита, так и для пирита. Для образца пирита наблюдается снижение общей сорбционной емкости по ионам никеля с увеличением содержание оксогидроксида алюминия.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Бузаева М.В., Письменко В.Т., Климов Е.С. Очистка поверхностных вод с помощью природных сорбентов // Естественные и технические науки. – 2010. – № 1. – С. 115–116.

2. Бузаева М.В., Калюкова Е.Н., Климов Е.С. Сорбционные свойства опоки, доломита и шунгита по отношению к катионам никеля // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 6. – С. 40–42.

3. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов и др.. – М.: Недра, 1990.

4. Климов Е.С., Калюкова Е.Н., Бузаева М.В. Сорбционные свойства природного сорбента опоки по отношению к катионам никеля // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 6. – С. 1026–1028.

5. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // Химия и технология воды. – 1999. – 21, № 3. – С. 310.

6. Левченко М.Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2008. – Вып. 2. – 24 с.

7. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б. Сорбция ионов As3+, As5+, Cr6+, Ni2+ из водныз растворов на поверхности наноразмерного волокнистого оксогидроксида алюминия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 53. – № 3. – С. 36–39.

8. Очистка воды цеолитсодержащей породой / Е.А. Сухотина, М.В. Бузаева, Ф.Ф. Халиуллин, А.В. Худяков, Е.С. Климов // Естественные и технические науки. – 2010. – № 6. – С. 618–619.

9. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 340 с.

10. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наука, 1981. – 172 с.

References

1. Buzaeva M.V., Pis'menko V.T., Klimov E.S. Ochistka poverhnostnyh vod s pomoshh'ju prirodnyh sorbentov // Estestvennye i tehnicheskie nauki. 2010. no. 1. pp. 115–116.

2. Buzaeva M.V., Kaljukova E.N., Klimov E.S. Sorbcionnye svojstva opoki, dolomita i shungita po otnosheniju k kationam nikelja // Izv. vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2010. T. 53. no. 6. pp. 40– 42.

3. Distanov U.G. Mihajlov A.S, i dr. Prirodnye sorbenty SSSR. M.: Nedra, 1990.

4. Klimov E.S., Kaljukova E.N., Buzaeva M.V. Sorbcionnye svojstva prirodnogo sorbenta opoki po otnosheniju k kationam nikelja // Zhurnal prikladnoj himii. 2010. T. 83. Vyp. 6. pp. 1026 1028.

5. Kroik A.A., Shramko O.N., Belous N.V. Ochistka stochnyh vod s primeneniem prirodnyh sorbentov. // Himija i tehnologija vody. 1999. 21, no. 3. pp. 310.

6. Levchenko M.L. Sostojanie syr'evoj bazy i vozmozhnosti ispol'zovanija glaukonitov v Rossii // Mineral'nye resursy Rossii. Jekonomika i upravlenie. 2008. Vyp. 2. 24 p.

7. Savel'ev G.G., Jurmazova T.A., Shahova N.B. Sorbcija ionov As^{3+}, As^{5+}, Cr^{6+}, Ni^{i2+} iz vodnyz rastvorov na poverhnosti nanorazmernogo voloknistogo oksogidroksida aljuminija // Izv. vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2011. T. 53. no. 3. pp. 36–39.

8. Suhotina E.A., Buzaeva M.V., Haliullin F.F., Hudjakov A.V., Klimov E.S. Ochistka vody ceolitsoderzhashhej porodoj // Estestvennye i tehnicheskie nauki. 2010. no. 6. pp. 618–619.

9. Tarasevich Ju.I., Ovcharenko F.D. Adsorbcija na glinistyh mineralah. Kiev: Naukova dumka, 1975. 340 p.

10. Tarasevich Ju.I. Prirodnye sorbenty v processah ochistki vody. Kiev: Nauka,1981. 172 p.

Рецензенты:

Сечин А.И., д.т.н., профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности, Институт неразрушающего контроля, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ильин А.П., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Институт физики высоких технологий, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.067

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ КОЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ПУТЕМ ВРЕМЕННОГО ПОНИЖЕНИЯ РН

[1]Мачехина К.И., [1]Шиян Л.Н., [1]Коробочкин В.В., [2]Сваровский А.Я.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: mauthksu@yandex.ru;

[2]Северский технологический институт, филиал НИЯУ МИФИ, Северск

Рассчитан коэффициент массопередачи в газовой фазе для абсорбции диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа, значение которого составило $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ кг/м^{2}с, что свидетельствует о небольшом количестве диоксида углерода, необходимом для деструкции коллоидных соединений железа. Установленное время консолидированного осаждения гидроксида железа (III) с размером частиц 3000 нм, равное 2 часам, обусловлено эффективным разделением жидкой и твёрдой фазы на фильтре. Для повышения эффективности очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, разработана аппаратурно-технологическая схема обработки воды. Схема включает стадию абсорбции диоксида углерода, деструкцию коллоидных соединений с образованием осадка, стадию десорбции диоксида углерода и позволяет получить питьевую воду с концентрацией примесей, таких как железо, кремний и органические вещества, ниже ПДК.

Ключевые слова: подземные воды, коллоидные соединения железа, технология очистки

GROUNDWATER TREATMENT TECHNOLOGY OF IRON COLLOID SUBSTANCES BY TEMPORARY REDUCTION OF PH

[1]Machekhina K.I., [1]Shiyan L.N., [1]Korobochkin V.V., [2]Svarovsky A.Y.

[1]Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: mauthksu@yandex.ru*;*

[2]Russian Research Institute. a. A.A. Bochvar, Seversk

The mass-transfer coefficient in a gas phase was calculated to the carbon dioxide absorption with solution containing iron colloid substances. It is equal to $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ kg/m^{2}s. This indicatesthat a small amount of carbon dioxide required for distraction of iron colloid substances. The period of time of iron (III) hydroxide precipitation consolidated equal to 2 hours when the particle size is about 3000 nm, due to the effective separation of the liquid and solid phases on the filter. The hardware and process water treatment scheme was developed to improve purification efficiency of groundwater containing impurities in colloid form. The scheme includes the step of carbon dioxide absorption, distraction of the colloid substances and desorption of carbon dioxide. It is allows to obtain drinking water at a concentration of impurities such as iron, silicon and organic substance below the maximum permissible concentration.

Keywords: groundwater, iron colloidal substances, purification technology

Для обезжелезивания подземных вод существуют различные технологии, такие как аэрирование, озонирование, обработка импульсным электрическим разрядом, использование специальных фильтрующих загрузок. Обзор традиционных методов водоподготовки показал, что они не всегда эффективны для регионов, гидрогеологические условия которых способствуют образованию коллоидных соединений железа. Реагентные и электрохимические методы более эффективны для улучшения качества вод, содержащих коллоидные соединения железа в концентрациях, превышающих ПДК, но сложны в реализации, особенно в сельской местности. Использование реагентных методов [1, 2] осложнено многими причинами, но основная из них – участие в каждом конкретном случае специальных реагентов, их регенерация или утилизация и умение работать с ними. Описана возможность удаления примесей в коллоидном состоянии с использованием мембранных технологий [3]. Однако применение мембранных технологий, кроме основных недостатков (высокая стоимость, быстрое зарастание и засорение мембран), требует информации о физико-химических свойствах коллоидных растворов и квалификации персонала, способного эксплуатировать мембранные устройства. Для повышения эффективности очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, необходим поиск способов снижения устойчивости коллоидных растворов, которые можно реализовать в технологиях водоподготовки.

Целью данной работы является разработка технологии очистки подземных вод от коллоидных соединений железа.

Материалы и методы эксперимента

Объектами исследований в данной работе являлись как природные коллоидные растворы железа, так и модельные растворы, приготовленные в лабораторных условиях. Для синтеза коллоидных растворов, содержащих ионы железа (III), кремния и органические вещества гумусового происхождения в мольном соотношении 1:7:2, использовали методику, описанную в работе [4]. Содержание железа и кремния в растворе

определяли на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP-OES фирмы Varian. Диапазон определения концентраций составляет от десятых долей до десятков процентов. Контроль pH раствора осуществляли с помощью многофункционального аппарата WTW Miltiline P4.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее в работе [5] было установлено, что на устойчивость коллоидных соединений железа влияет изменение pH раствора, и при значениях pH менее 6 коллоидная система разрушается с образованием осадка в виде $Fe(OH)_3$. Результаты термодинамических расчетов подтвердили, что теоретически диоксид углерода может использоваться для деструкции коллоидных соединений железа [6]. Для практической реализации полученных теоретических расчетов была создана лабораторная установка, позволяющая обрабатывать коллоидные растворы диоксидом углерода до стадии их деструкции. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

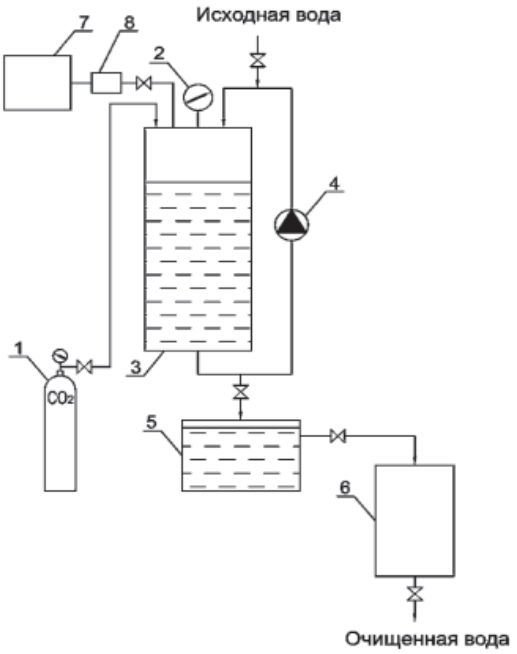


Рис. 1. Схема лабораторной установки для удаления коллоидных соединений железа из раствора: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2 – манометр; 3 – реактор смешения диоксида углерода с обрабатываемым раствором; 4 – циркуляционный насос; 5 – отстойник; 6 – фильтр; 7 – вакуумный насос, 8 – водяная ловушка

Установка состоит из реактора 3, в котором происходит процесс абсорбции диоксида углерода, поступающего из баллона 1, раствором, содержащим коллоидные соединения железа. В этом же реакторе происходит снижение pH и разрушение железосодержащих коллоидов. Обработанный раствор поступает в отстойник 5, где происходит удаление диоксида углерода, укрупнение и агрегирование $Fe(OH)_3$ с последующим осаждением на фильтре 6. В лабораторной установке использовали бумажные фильтры «синяя лента» с размером пор 3000…5000 нм.

На первой стадии очистки происходит абсорбция диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа. При этом исходное давление (P_1), контролируемое с помощью манометра (2), при абсорбции диоксида углерода снижается до давления P_2. Разность давлений P_1 и P_2 (ΔP) соответствует изменению парциального давления поглощаемого газа. При абсорбции диоксида углерода происходит снижение pH в реакторе 3. Значение pH, равное 4,5, обусловленное протеканием химических реакций взаимодействия угольной кислоты с коллоидными соединениями железа, достигается при давлении 3 атм., это обусловлено протеканием совместной физической и химической абсорбции диоксида углерода. При этом основанная часть потребляемого диоксида углерода расходуется на процесс физической абсорбции. В реальных подземных водах, кроме физической абсорбции и химического взаимодействия CO_2 с коллоидными соединениями железа, дополнительный расход диоксида углерода обусловлен содержанием солей жесткости. После взаимодействия угольной кислоты с коллоидным раствором происходит деструкция коллоидных соединений железа с образованием частиц, средний условный диаметр которых не превышает 200 нм. Это подтверждается неизменностью концентрации соединений железа в растворе после фильтрования через фильтр с размером пор 200 нм.

На третьей стадии процесса деструкции коллоидных соединений железа происходит десорбция диоксида углерода, что сопровождается увеличением pH раствора (рис. 2) и изменение концентрации коллоидных соединений железа (рис. 3).

Из графиков (рис. 2 и 3) видно, что восстановление pH происходит очень быстро при аэрировании и разрежении. Это связано с высокой эффективностью удаления диоксида углерода из раствора, что достигается созданием существенной разности парциальных давлений диоксида углерода в растворе и над раствором путем понижения давления в реакторе 3 при работе вакуумного насоса 7. В то же время при аэрировании и разрежении эффективность осажде-

ния коллоидных соединений железа крайне низкая, так как восстановление pH происходит быстро и этого времени недостаточно для дестабилизации гуминовых веществ в кислой среде. Тем не менее в технологиях водоподготовки, позволяющих увеличивать время отстаивания, наиболее целесообразным является самопроизвольное осаждение гидроксида железа (III). При этом восстановление pH до значения ПДК происходит в течение 4 часов. Для более эффективного удаления газа можно использовать аэрирование и разрежение после стадии удаления железа. Полученные экспериментальные данные легли в основу расчета аппаратов абсорбера и отстойника.

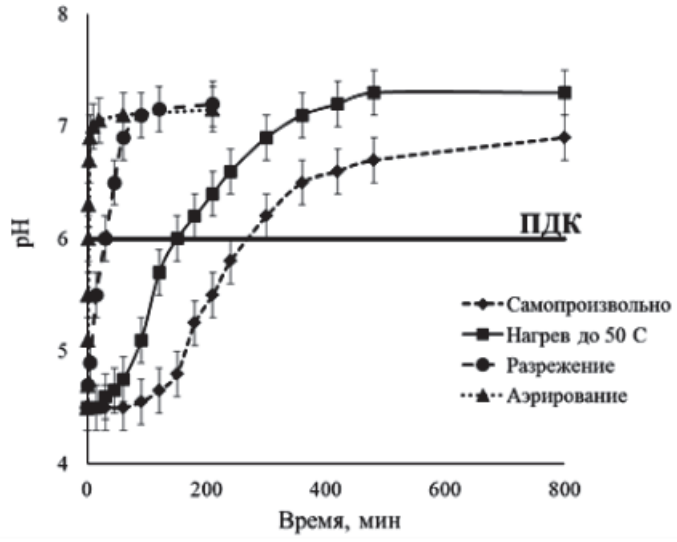


Рис. 2. Зависимость изменения pH от времени отстаивания при разных способах удаления диоксида углерода из раствора

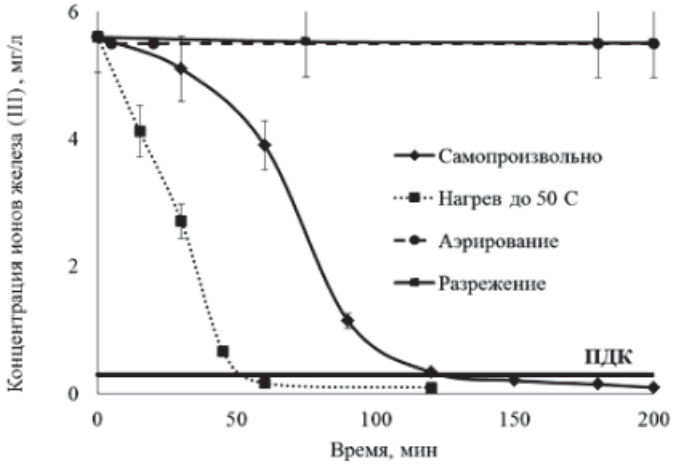


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации коллоидных соединений железа от способа удаления диоксида углерода из раствора

Средний расход воды в коттеджном поселке обычно составляет несколько м^3/сут из расчета на семью составом 4–5 человек. Поэтому расчеты проводились на единицу производительности, которая составляет 1 м^3/ч. Исходными данными для расчета абсорбера являются: расход обрабатываемой воды, содержащей коллоидные соединения железа – 1 м^3/ч (0,28 кг/с), требуемая степень насыщения диоксидом углерода – 90%, температура обрабатываемой воды – 10 °С, давление, при котором осуществляется процесс, – 0,2 МПа. Исходя из реакций [6], в которых участвует диоксид углерода, для обработки воды, содержащей 5,6 мг/л коллоидного железа, необходимо добавить 44,6 мг/л диоксида углерода. Для более полного протекания реакций раство-

рения диоксида углерода в воде и обеспечения бесперебойной работы абсорбера необходимо газ вводить с избытком 10–15%.

Для расчета коэффициента массопередачи – K_y использовали уравнение аддитивности фазовых диффузионных сопротивлений:

$$K_y = 1/(1/\beta_y + m/\beta_x), \quad (1)$$

где β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи соответственно в газовой и жидкой фазах, кг/(м^2·с); m – коэффициент распределения, 1 кг обрабатываемого раствора/1 кг газа.

В уравнении (1) важное значение имеет коэффициент распределения (m). Его физический смысл состоит в том, сколько диоксида углерода необходимо для обработки 1 кг раствора, чтобы осуществить процесс деструкции коллоидных соединений железа. Коэффициент распределения был найден на основании экспериментальных результатов по формуле (2):

$$m = L/G, \quad (2)$$

где L – расход обрабатываемого раствора, м^3/ч; G – расход газа, м^3/ч.

В результате проведенных расчетов коэффициент распределения составил $16{,}2\cdot10^3$ кг/кг, а коэффициент массопередачи составил $6{,}3\cdot10^{-6}$ кг/м^{2}с.

Согласно экспериментальным данным, полученным при обработке подземной воды и модельного раствора, при расчете отстойника принимали во внимание время осаждения самых мелких частиц, средний условный размер которых составляет 200 нм.

Для расчета аппарата отстойника важным фактором является скорость осаждения, вычисляемая по формуле Стокса:

$$w_{oc} = \frac{d^2 \cdot g\,(\rho_T - \rho_C)}{18 \cdot \mu_C}, \quad (3)$$

где $\rho_т$, – плотность частицы, кг/м^3; $\rho_с$ – плотность среды, кг/м^3; d – диаметр частиц, нм; $\mu_с$ – вязкость среды, Па·с.

По результатам расчета скорость осаждения частиц размером 200 нм составила $4\cdot10^{-8}$ м/с, а время осаждения частиц примерно 9 месяцев. Такое время осаждения экономически нецелесообразно для осуществления технологического процесса. Тем не менее экспериментально установлено, что после 2 часов коллоидные соединения железа коагулируют и достигают размера 3000 нм и более, и скорость осаждения для частиц такого размера увеличивается на 2−3 порядка, а время осаждения сокращается до нескольких часов.

Таким образом, для интенсификации процесса осаждения необходимо увеличить размер частиц. В условиях работающей установки невозможно увеличить время роста агрегатов коллоидов, но вместе с тем можно использовать метод консолидированного (совместного) осаждения частиц. В этом случае частицы соосаждаются вместе, с укрупнением агрегатов, и общее время осаждения соответствует времени осаждения крупных частиц.

Для организации консолидированного осаждения подача очищаемой воды в отстойник осуществляется путем движения через вертикальную трубу, расположенную в центре аппарата, сверху вниз. Далее раствор перемещается снизу вверх по аппарату и непрерывно отводится из отстойника через штуцер и подается на фильтр.

Кроме того, в отстойнике предусмотрен патрубок для связи с атмосферой, за счет этого происходит самопроизвольное удаление диоксида углерода при десорбции и восстановление pH до нормативных значений.

Производительность отстойника по осветленной воде определяется по уравнению:

$$Q = F \cdot w_{oc}, \quad (4)$$

где F – площадь отстойника, м^2; w_{oc} – скорость осаждения частиц, м/с.

На основании расчета основных аппаратов (абсорбера и отстойника) была предложена аппаратурно-технологическая схема, которая представлена на рис. 4.

В абсорбере 2 происходит процесс насыщения коллоидного раствора железа диоксидом углерода. Обрабатываемая вода проходит через абсорбер сверху вниз через слой насадок и насыщается диоксидом углерода, поступающим из баллона 4 и проходящим через абсорбер снизу вверх. Происходит снижение pH обрабатываемого раствора, что вызывает деструкцию коллоидных соединений железа. Далее подкисленный раствор поступает в отстойник 3, где происходит укрупнение частиц железа и самопроизвольное восстановление pH. Для фильтрования воды применяется напорный фильтр 5 марки «ФПН» с фильтрующей загрузкой, в качестве которой используется дробленый керамзит. Промывка фильтра проводится обратным током чистой воды с помощью насоса 7.

Выводы

1. Рассчитанный коэффициент массопередачи в газовой фазе, для абсорбции диоксида углерода раствором, содержащим коллоидные соединения железа, значение которого составило $6{,}25\cdot10^{-6}$ кг/м^{2}с, свидетельствует о небольшом количестве диоксида углерода, необходимом для деструкции коллоидных соединений железа.

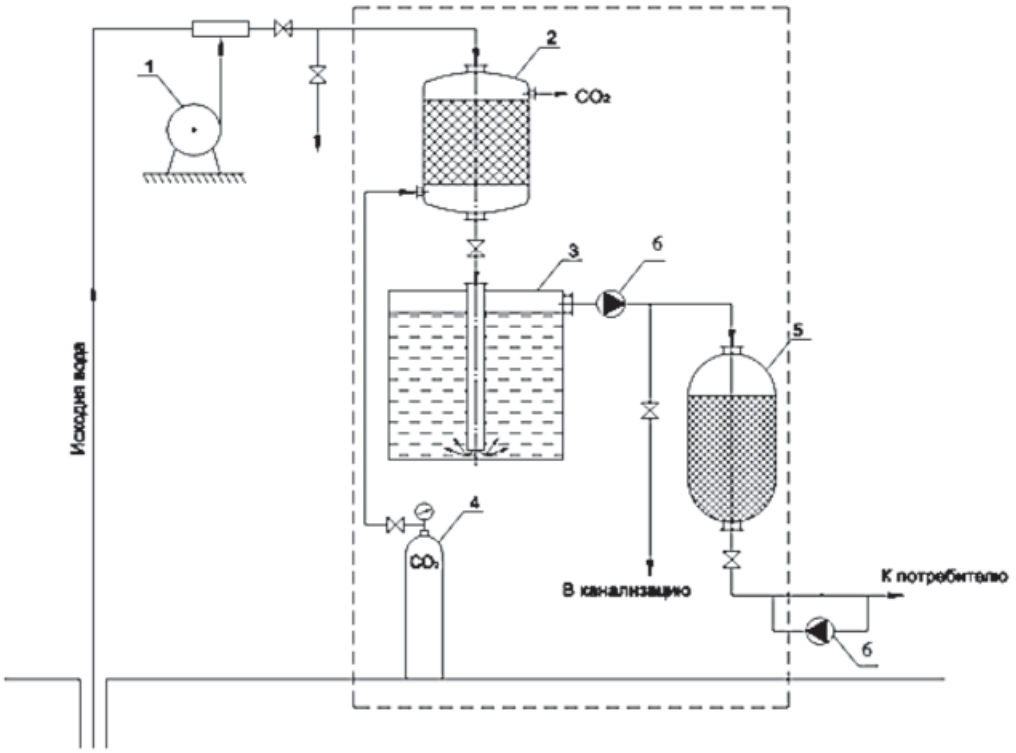


Рис. 4. Аппаратурно-технологическая схема установки для удаления коллоидных соединений железа: 1 − воздуходувка; 2 – абсорбер; 3 – отстойник; 4 – баллон с диоксидом углерода; 5 − фильтр; 6 − насос

2. Установленное время консолидированного осаждения гидроксида железа (III) с размерами частиц 3000 нм, равное 2 часам, обусловлено эффективным разделением жидкой и твёрдой фазы на фильтре.

3. Разработанная аппаратурно-технологическая схема обработки воды, включающая стадию абсорбции диоксида углерода, деструкцию коллоидных соединений с образованием осадка и стадию десорбции диоксида углерода, позволяет получить питьевую воду с концентрацией примесей ниже ПДК.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. Обезжелезивание и деманганация подземных вод: учебное пособие. – Хабаровск: ДВГУПС, 1998.

2. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.

3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 514 с

4. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел, Г. Метревели // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 27–31.

5. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии. – 2012 – Т. 85, №7. – С. 1182–1185.

6. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно // Известия Томского политехнического университета. – 2012 – Т. 321, №3. – С. 50–53.

References

1. Kulakov V.V., Soshnikov E.V., Tchaikovsky G.P. *Deironing demanganation and groundwate*. Khabarovsk, DVGUPS, 1998.

2. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Korobochkin V.V., Smirnov A.P., Woynu D.A. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, no. 3, pp. 50–53.

3. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Tropina E.A. *Journal of Applied Chemistry*, 2012, no. 7, pp. 1182–1185.

4. Mulder M. *The Membrane Technology*.Academic Press, 1999.514 p.

5. Nikoladze G.I. *Natural water purification technology*. Moscow, Higher School, 1987. 480 p.

6. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Vidyaykina N.V., Frimmel F.H., Metrevely G. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, no. 6, pp. 27–31.

Рецензенты:

Асламова В.С., д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности и экологии, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск;

Корчевин Н.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 666.9.015.7

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

Митина Н.А., Лотов В.А., Кабанова В.В., Сухушина А.В.

ФГБОУ ВПО «Томский политехнический университет», Томск, e-mail: mitinana@tpu.ru

В данной статье показана возможность перевода магнезиального цемента из разряда воздушных вяжущих материалов в гидравлические. В основе повышения водостойкости лежит замена традиционных затворителей – растворов хлоридов и сульфатов магния на раствор бикарбоната магния. При затворении магнезиального цемента раствором бикарбоната магния происходит образование нерастворимых в воде соединений, за счет которых вяжущее твердеет как на воздухе, так и воде. Исследование процесса гидратации магнезиального вяжущего проводилось при фиксировании тепловыделения при гидратации с помощью дифференциального калориметра. Установлено, что при обжиге бруситовой породы при температуре 600 °С порошок магнезиального цемента имеет наибольшую активность. При использовании в качестве затворителя раствора бикарбоната магния процессы гидратации магнезиального вяжущего протекают более равномерно, что способствует образованию монолитной структуры образцов.

Ключевые слова: магнезиальный цемент, гидравлическое вяжущее, гидратация, тепловыделение при гидратации, затворитель, бикарбонат магния

FEATURES OF HYDRATION OF THE MAGNESIA CEMENT

Mitina N.A., Lotov V.A., Kabanova V.V., Sukhusshina A.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: mitinana@tpu.ru

The possibility of transferring magnesia cement from the discharge of air in the hydraulic binders is shown in this article. The increase of the values of water-resistance was achieved by the replacement of traditional grouting fluid – solutions of chlorides and sulfates of magnesium, by the magnesium bicarbonate solution. The insoluble compounds formed when mixing magnesia cement with magnesium bicarbonate solution provide the hardening of the binder both on air and water. The investigation of the process of magnesia binder hydration was conducted by fixing the heat release during hydration by means of a differential calorimeter. It is established that the magnesium cement powder has the highest activity during the firing of brucite rocks at the temperature of 600 °C. When the solution of sodium bicarbonate is used as a gaging fluid, the process of a magnesium binder hydration proceeds more uniformly, this facilitates the formation of the monolithic structure samples.

Keywords: magnesia cement, hydraulic binder, hydration, release of heat during hydration, grouting fluid, magnesium bicarbonate

Традиционно магнезиальный цемент получают смешиванием предварительно прокаленного до 800 °С оксида магния с водными растворами солей хлоридов и сульфатов магния. Вследствие образования полимерной структуры из атомов магния, связанных друг с другом посредством гидроксильных групп, молекул воды и ионов хлора либо сульфоионов, смесь через несколько часов отвердевает, образуя плотный, прочный и легко полирующийся цементный камень. При получение изделий на основе магнезиального вяжущего необходимо соблюдение достаточно жесткого соотношения в его составе между каустическим магнезитом и затворителем. При затворении водным раствором хлорида магния состав содержит 62–67 % MgO и 33–38 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а при затворении раствором сульфата магния состав содержит 80–84 % MgO и 16–20 % $MgSO_4$ [1, 2]. При отклонении от этих соотношений прочность изделий падает. Другие известные составы магнезиальных цементов, как правило, содержат различные виды наполнителей (диопсид, серпентинит, тремолит и др.) при сохранении постоянства соотношения между MgO и солью.

Магнезиальное вяжущее из каустического магнезита, затворяемого растворами солей магния, является воздушным вяжущим веществом с низким коэффициентом водостойкости вследствие образования водорастворимых продуктов гидратации и твердения – тригидроксихлоридов ($3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$) или тригидроксисульфатов ($3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$) магния. В воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает. Поэтому сфера применения изделий из традиционного магнезиального вяжущего ограничена вследствие их низкой водостойкости.

Образование водорастворимых соединений обусловлено применением в традиционных составах магнезиальных вяжущих в качестве затворителей растворов солей хлоридов и сульфатов магния. Возникает вопрос о возможности использования затворителя, который был бы активен по отношению к MgO и образовывал бы продукты гидратации, нерастворимые в воде и обеспечивающие формирование структуры изделий с прочностью, не уступающей прочности изделий из классического магнезиального цемента.

С целью повышения водостойкости материалов на основе магнезиального цемен-

та нами предложен принципиально новый состав жидкости затворения, в основе которого лежит раствор бикарбоната магния, при этом соотношение компонентов вяжущего следующее: каустический магнезит – 60–75 %, водный раствор $Mg(HCO_3)_2$ – 25–40 %[4]. Раствор бикарбоната магния (БКМ) получают путем растворения в воде магнезита при повышенном давлении. Концентрация раствора составляет 10–13 г/л.

При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором $Mg(HCO_3)_2$ сначала протекает реакция гидратации

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad (1)$$

Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с БКМ по реакции:

$$Mg(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O + CO_2, \qquad (2)$$

с образованием гидрата гидроксокарбоната магния и диоксида углерода, который вступая во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный БКМ:

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2. \qquad (3)$$

Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрата гидроксокарбоната магния, который вместе с гидроксидом магния образует первичные продукты гидратации магнезиального цемента, обеспечивающих его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние.

Таким образом, в результате последовательного и циклического протекания реакций (1), (2), (3) в цементном камне образуются две основные кристаллические фазы – гидроксид магния и гидрат гидроксокарбоната магния, количественное соотношение между которыми предопределяется содержанием бикарбоната магния в жидкости затворения. Отсутствие растворимых соединений в цементном камне из такого вяжущего предопределяет его повышенную водостойкость с коэффициентом водостойкости более 1, и такой цементный камень твердеет с увеличением прочности не только в воздушной среде с относительной влажностью более 75 %, но и в воде после предварительного твердения на воздухе в течение 3 суток [4].

Рентгенофазовый анализ полученных образцов, представленный на рис. 1, подтверждает наличие нерастворимых новообразований в продуктах гидратации магнезиального вяжущего, затворенного водным раствором бикарбоната магния. Так, фазовый состав новообразований представлен в основном следующими фазами: $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ и $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot (0{,}5–3)H_2O$. На рентгенограмме гидрат гидроксокарбоната магния фиксируется как устойчивое кристаллическое соединение с 0,5 молекулами воды. $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, образующийся в результате протекания химической реакции (2) при взаимодействии гидроксида магния с бикарбонатом магния, фиксируется в цементном камне в ранние сроки твердения [5].

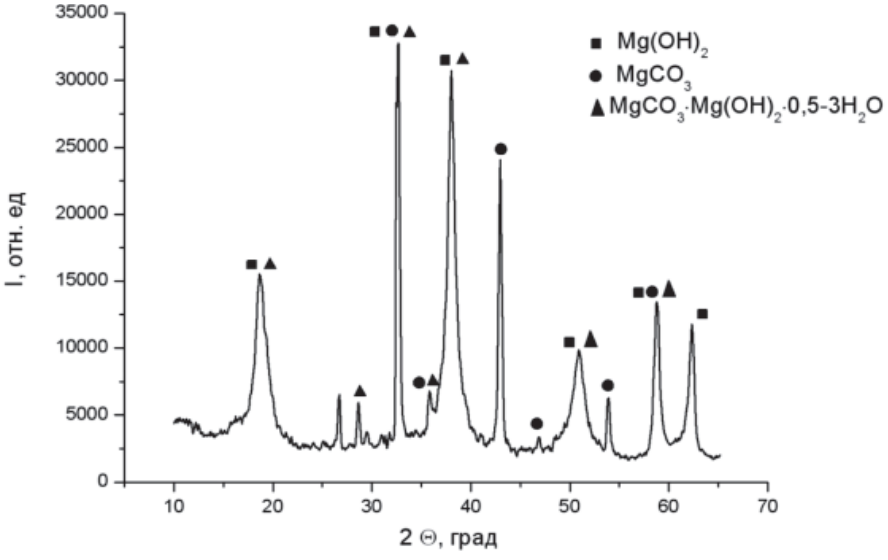


Рис. 1. Рентгенограмма образцов магнезиального вяжущего, затворенного раствором бикарбоната магния

Существенным преимуществом такого вяжущего является возможность использования лежалого каустического магнезита с содержанием активного оксида магния более 40 %. Порошок лежалого магнезита может содержать в своем составе кроме MgO также $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, образующихся при взаимодействии MgO с влагой и углекислотой воздуха. Примеси $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$ не снижают активности взаимодействия порошка лежалого магнезита с раствором бикарбоната магния, так как взаимодействие $Mg(OH)_2$ с $Mg(HCO_3)_2$ протекает по реакции (2, 3), а $MgCO_3$ взаимодействует с диоксидом углерода, образующимся при протекании реакции (2), по реакции:

$$MgCO_3 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2, \quad (4)$$

и получаемый бикарбонат магния далее взаимодействует с $Mg(OH)_2$ по реакции (2).

Для детального изучения закономерностей процесса гидратации магнезиального вяжущего с различными жидкостями затворения и установления максимальной гидравлической активности магнезиального сырья термообработанного при разных температурах (от 200 до 1200 °С) использовали калориметрический метод измерения тепловыделения при гидратации. Данный метод позволяет зафиксировать энергетические изменения в системе цемент-затворитель по изменению ее температуры.

Для этой цели использовали дифференциальный микрокалориметр, содержащий две калориметрические ячейки, между которыми исключается возможность теплообмена за счет размещения их в индивидуальных теплоизолирующих сосудах; обе ячейки снабжены единичными датчиками температуры, которые подключены через аналоговый цифровой преобразователь к компьютеру [3].

Интенсивное выделение тепла при контакте цемента с жидкостью затворения объясняется уменьшением свободной поверхностной энергии твердой фазы, избыток этой энергии повышает температуру системы. Тепловыделение при смачивании стимулирует процессы – взаимодействия MgO с жидкостью затворения. Движущей силой взаимодействия магнезиального цемента с затворителем является разность (ΔQ) теплоты гидратации и диспергирования магнезиального вяжущего:

$$\Delta Q = Q_г + (-Q_д).$$

В экстремальной точке кривой тепловыделения значения этих теплот становятся равными, после чего начинают преобладать процессы диспергирования, и все тепло, запасенное системой, а также тепло, выделяемое бруситом при продолжающейся гидратации, расходуются на диспергирование исходных частиц.

Образование высокодисперсных продуктов гидратации в этот период и особенно в индукционном периоде сопровождается увеличением полной свободной поверхностной энергии U_F:

$$U_F = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S = \Delta\sigma + q_F,$$

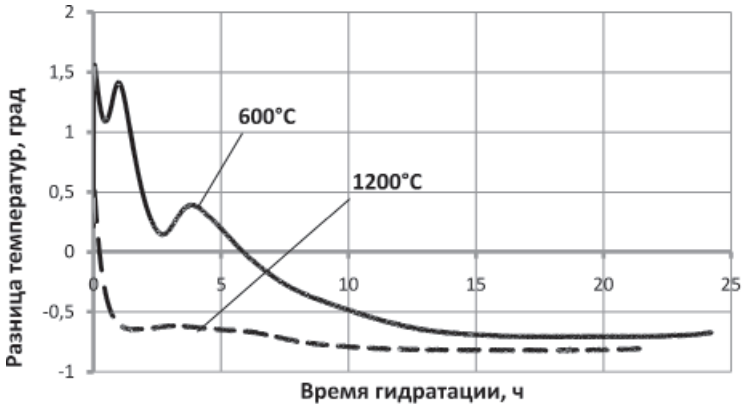
где $\Delta\sigma$ – прирост свободной поверхностной энергии при образовании единицы новой поверхности; q_F – тепло, поглощенное при образовании новой поверхности, или скрытая теплота образования поверхности.

Постоянство температуры системы в индукционном периоде объясняется достижением подвижного состояния равновесия между гидратацией и диспергированием каустического магнезита ($\Delta G = 0$) и равенством между энтальпийным (теплота гидратации) и энтропийным (теплота диспергирования) факторами системы ($\Delta H = T\Delta S$).

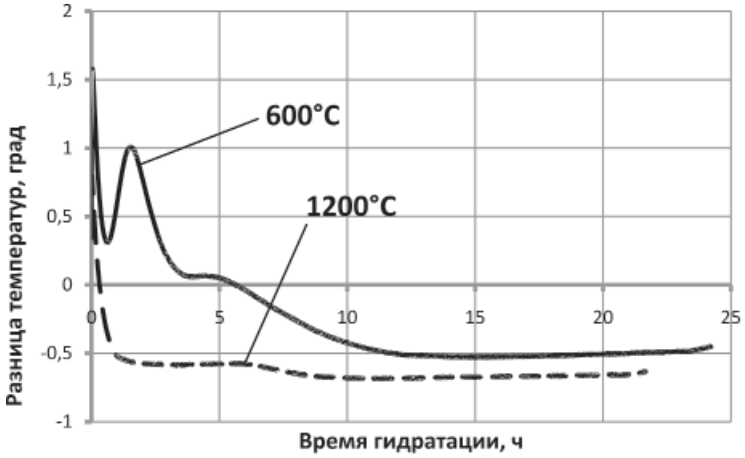
После заполнения исходного порового пространства системы магнезиальный цемент-затворитель нанодисперсными продуктами гидратации возникает стесненное состоянии и внутрипоровое избыточное давление, которое стимулирует вследствие ограниченности свободного пространства развитие перекристаллизации первичных продуктов гидратации в более компактное, закристаллизованное состояние. Кристаллизация сопровождается выделением тепла, уменьшением объема твердой фазы, образованием нового свободного объема и выделением свободной воды, которая вновь вступает в топохимическое взаимодействие с негидратированной частью зерен цемента и диспергирует их поверхность, поглощая при этом часть накопленной энергии системы [6].

На рис. 2 и 3 представлены результаты исследований вяжущих систем MgO-вода и MgO-раствор бикарбонат магния. При этом MgO – это измельченная и обожженная при разных температурах бруситовая порода. Температура термообработки бруситовой породы составляла 200, 400, 600, 800, 1200 °С. Установлено, что при обжиге молотой породы удельная поверхность, а, следовательно, и поверхностная энергия, повышается за счет повышения дефектности кристаллической решетки брусита и диспергирования, при этом максимальное значение удельной поверхности соответствует температуре 600 °С, что говорит о повышенной активности высокодисперсного материала. Это подтверждают и дан-

ные калориметрического анализа, представленные на рис. 2. При обжиге брусита при 1200 °С отмечается низкая гидравлическая активность периклаза, что хорошо видно на графиках независимо от вида жидкости затворения.



а



б

Рис. 2. Кинетика тепловыделения при гидратации магнезиального цемента на основе брусита при разных температурах обжига:
а – жидкость затворения – вода; б – жидкость затворения – раствор бикарбоната магния

При анализе графических зависимостей графиков на рис. 3 установлено, что при гидратации обожженного при 600 °С брусита изменение тепловыделения носит волнообразный характер. Второй пик максимума, соответствующий выделению тепла кристаллизации первичных продуктов гидратации, располагается в области ранних сроков твердения до 5 часов, что является показателем быстрого схватывания и твердения магнезиального вяжущего. При этом при затворении водой в течение 5-часового срока твердения отмечаются два коротких пика кристаллизации. Использование раствора бикарбоната магния дает также пик кристаллизации в ранний период, но более мощный и протяженный, что свидетельствует о протекании этого процесса более равномерно и эффективнее и не дает напряжений в твердеющей структуре.

Таким образом, в результате исследований установлено, что использование принципиально новой жидкости затворения позволяет перевести магнезиальные вяжущие вещества из группы воздушных вяжущих в группу гидравлических вяжущих веществ, которые, наряду с портландцементом, найдут широкое применение при производстве различных строительных изделий. Исследование процесса гидратации магнезиального вяжущего при затворении водой и раствором бикарбонатом магния показало, что при обжиге бруситовой породы при температуре 600 °С порошок магнезиального цемента имеет наибольшую

активность. При использовании в качестве затворителя раствора бикарбоната магния процессы гидратации магнезиального цемента протекают более равномерно, что способствует образованию прочных образцов с монолитной структурой.

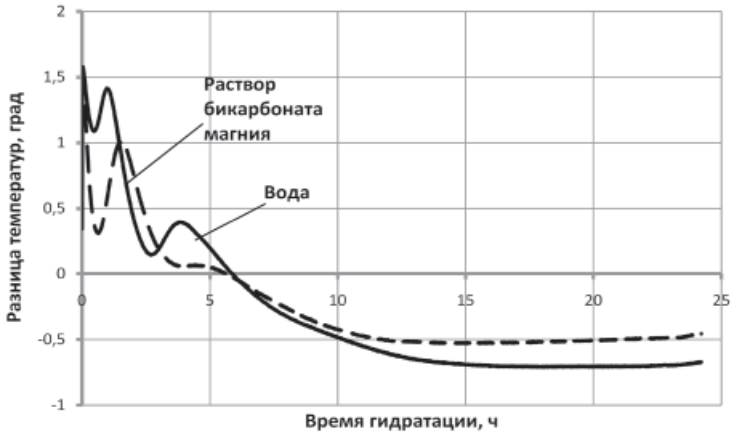


Рис. 3. Кинетика тепловыделения при гидратации магнезиального порошка на основе брусита обожженного при 600 °С при использовании разной жидкости затворения

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига: Изд-во «ЗИНАТНЕ», 1971. – 331 с.

3. Иванов Ю.А., Лотов В.А. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения // Патент Россия № 2475714.2013. Бюл. № 5.

4. Лотов В.А., Лотова Л.Г. Магнезиальное вяжущее // Патент Россия № 2404144. 2010. Бюл. № 32.

5. Лотов В.А., Митина Н.А. Получение водостойкого магнезиального вяжущего. // Техника и технология силикатов. – 2010 – Т. 17, – № 3. – С. 19–22.

6. Лотов В.А., Сударев Е.А., Иванов Ю.А. Тепловыделение в системе цемент-вода при гидратации и твердении // Строительные материалы. – 2011. – № 11. – С. 35–37.

References

1. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Himicheskaja tehnologija vjazhushhih materialov (Chemical technologyof binders).Moskau, Vysshajashkola Publ. 1980. 472 p.

2. Vajvad A.Ja. Magnezial'nye vjazhushhie veshhestva (Magnesia binders). Riga, Zinatne Publ. 1971. 331 p.

3. Ivanov Ju.A., Lotov V.A. Differencial'nyj mikrokalorimetr i sposob izmerenija teplovydelenija // Patent RU 2475714. 2013. Bul. no. 5.

4. Lotov V.A, Lotova L.G., Magnezial'noe vjazhushhee // Patent RU 2404144. 2010. Bul. no. 32.

5. Lotov V.A., Mitina N.A. Tehnika I tehnologija silikatov, 2010, no. 3, pp. 19–22. 35–37.

6. Lotov V.A., Sudarev E.A., Ivanov Yu.A. Stroitel'nye materialy. 2011, no. 11, pp. 35–37.

Рецензенты:

Казьмина О.В., д.т.н., доцент, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, г. Томск;

Капаница Н.О., д.т.н., профессор кафедры СМиТТГАСУ, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 614.3

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ И ОВОЩАХ КАК ФАКТОР РИСКА ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА

Осипова Н.А., Язиков Е.Г., Янкович Е.П.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: osipova@tpu.ru

Для оценки последствий складывающейся эколого-гигиенической ситуации определено содержание химических элементов (Be, Sc, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Ag, Ba, Hg, Pb, U) в почвах пригородных овощеводческих объединений в непосредственной близости от г. Томска и выращенных на ней овощах методами спектрального и атомного адсобционного анализа. Рассчитаны среднесуточные дозы поступления свинца, марганца, никеля, ртути при потреблении в пищу выращенных овощей (картофель, свекла, капуста) для оценки риска здоровью человека. Значения канцерогенных рисков, рассчитанные по усредненным концентрациям контаминантов в овощах, лежат в интервале 10^{-7}–10^{-6} и в соответствии с критериями приемлемости риска расцениваются как допустимые и не вызывающие беспокойства. Однако, когда содержание свинца в картофеле превышает предельно допустимую концентрацию в 2,7 раза, среднесуточная доза поступления свинца выходит за рамки безопасной. При регулярном потреблении таких овощей или при увеличении частоты встречаемости проб с повышенным содержанием свинца возникает реальная опасность здоровью человека.

Ключевые слова: дозы поступления, оценка риска для здоровья человека, тяжелые металлы

HEAVY METALS IN SOIL AND VEGETABLES AS A RISK FACTOR FOR HEALTH OF CONSUMERS

Osipova N.A., Yazikov E.G., Yankovich E.P.

Tomsk Polytechnical University, Tomsk, e-mail:osipova@tpu.ru

The problem of chemical soil pollution of agricultural areas is nagging one. The concentrations of chemical elements (Be, Sc, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Ag, Ba, Hg, Pb, U) in soil and grown vegetables in Tomsk rural areas were determined by spectroscopy and atomic adsorbtion spectroscopy (AAS) method. Tomsk is an industrial city in West Siberia. The risk assessment for human health at consumption of grown vegetables was performed in accordance with generally accepted methodology. Calculated living average daily doses of element intake were considered as safe ones. The values of carcinogenic risks are calculated based on average concentrations of pollutants in the vegetables with the use of standard factors of exposure. The values of carcinogenic risks are in the interval 10^{-7}–10^{-6} and in accordance with the criteria for the risk acceptability is approached normal and not causing concern. However when the content of lead in the potato exceeds maximum permissible concentration by factor of 2,7 the average daily dose of lead receipt is beyond the scope of the safety. Special attention in the analysis of risk is paid to the lead which carcinogenic properties are not sufficiently studied. A danger to human health is raised by regular consumption of these vegetables or along increasing the frequency of the samples occurrence of a higher content of lead.

Keywords: daily dose, heavy metals, estimation of risk for health

Оценка риска для здоровья населения от воздействия вредных факторов окружающей среды является относительно новым научным направлением. Основная масса различных химических веществ, как эссенциальных (необходимых для жизнедеятельности), так и токсичных поступает в организм человека пероральным путем с питьевой водой и продуктами питания. Питание является одним из важнейших факторов, опосредующих связь человека с окружающей средой и определяющих его здоровье [2].

В основу показателей безопасности продуктов питания в соответствии с [1] положены требования по ограничению в пищевых продуктах и продовольственном сырье допустимых уровней содержания основных групп опасных для здоровья человека веществ химического, биологического и радиологического происхождения [3].

К основным регламентируемым загрязнителям относятся токсичные металлы (свинец, кадмий, ртуть, олово и др.), мышьяк, пестициды и их метаболиты, нитраты, нитриты, полициклические углеводороды, фтористые соединения, стимуляторы роста сельскохозяйственных животных, а также органические и неорганические соединения, мигрирующие в пищевые продукты из упаковочных материалов, показатели биологического происхождения – бактерии и их токсины, микотоксины, гельминты [5].

В работе проведена оценка риска для здоровья человека при потреблении в пищу овощей, выращенных в пригородных овощеводческих объединениях в непосредственной близости от г. Томска. Известно, что почвы пригородных зон загрязнены тяжелыми металлами. Томская область имеет свою особенность: большая часть населения (> 50 %) занимается сельским хозяйством и питается продуктами подсобного хозяйства.

Содержание химических элементов в почвах пригородных овощеводческих объединений в непосредственной близости от г. Томска и в золе выращенных на ней

овощей определено методом эмиссионного спектрального полуколичественного анализа (ЭСПА), содержание ртути – методом атомного адсорбционного анализа (данные по анализу золы пересчитаны на сырую массу). Было отобрано 94 пробы почв полей совхоза «Степановский» и 43 пробы овощей (картофель, капуста, морковь), выращенных на этих полях. На полях совхоза «Томский» было отобрано 83 пробы почвы, 47 проб овощей. Данные по содержанию тяжелых металлов в почвах и выращенных на этих почвах овощах приведены на рис. 1.

Биологическая избирательность в отношении химических элементов, в том числе и тяжелых металлов, позволяет растениям контролировать в определенных границах свой химический состав относительно них. Рис. 1 показывает, что концентрации микроэлементов имеют положительную корреляцию с содержанием этих элементов в почвах. Из этих данных видно, что поступление токсичных веществ в сельско-хозяйственное сырье обусловлено транслокацией их из почвы в растения.

Такие критерии, как концентрации токсичных веществ в почве пригородных зон, содержание химических токсичных контаминантов в местной сельскохозяйственной продовольственной продукции, риски заболеваемости населения вследствие химической контаминации объектов окружающей среды применены для оценки последствий складывающейся эколого-гигиенической ситуации (на примере Томского района Томской области).

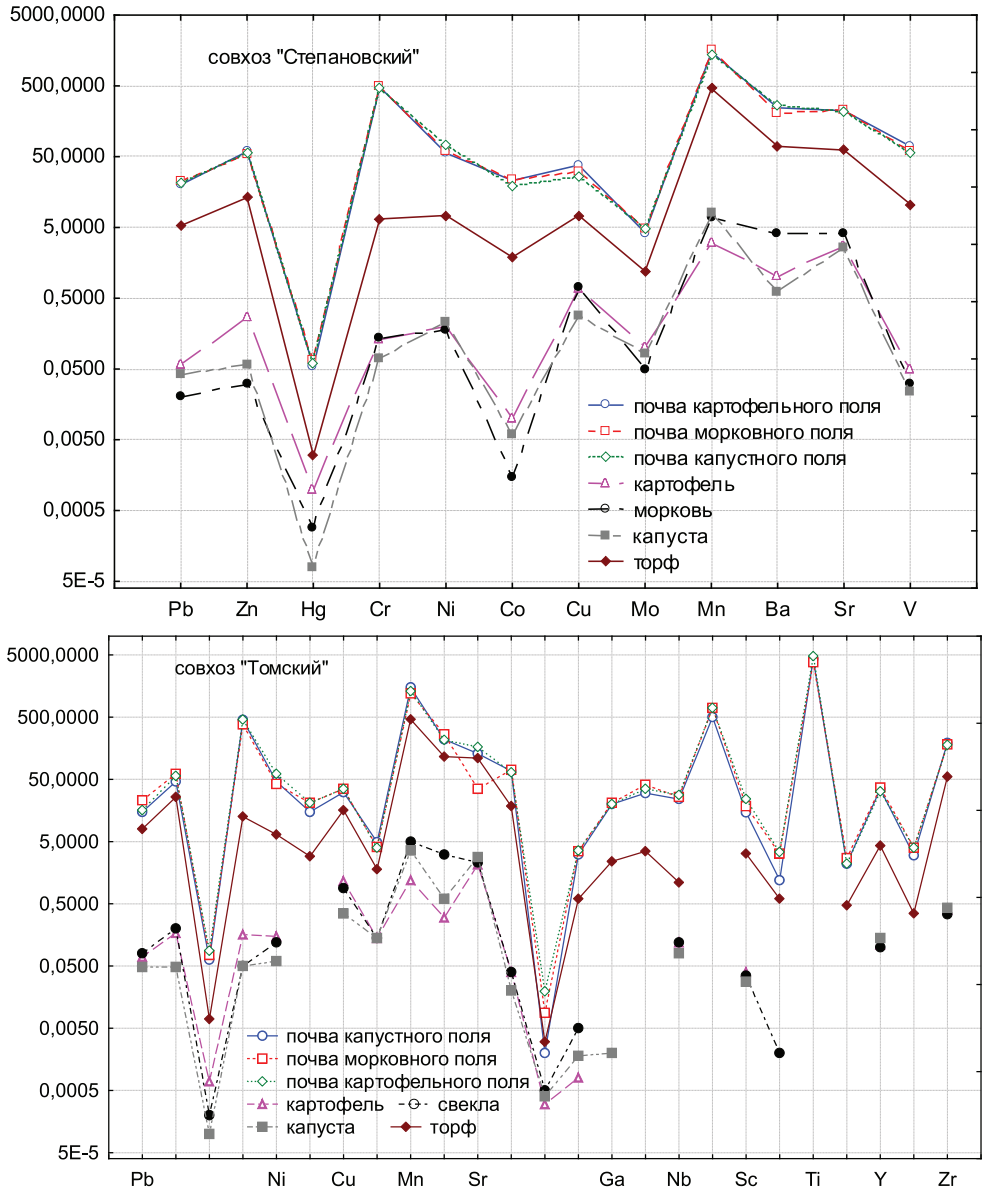


Рис. 1. Содержание тяжелых металлов в почве и выращенных на ней овощах

Использование методологии оценки риска для здоровья имеет перспективный характер и направлено на прогноз возможных изменений в будущем, создавая тем самым основу для профилактики неблагоприятных влияний за здоровье населения.

В связи с этим была проведена оценка канцерогенного и неканцерогенного рисков для здоровья населения при алиментарном поступлении токсичных загрязнителей с продуктами питания по известной методике [4]. Чтобы оценить риск, необходимо рассчитать среднедневные дозы поступления химических веществ. Для этого были использованы усредненные значения концентраций тяжелых металлов в овощах: свекле, капусте, моркови, картофеле на территории овощеводческих объединений в окрестностях Томска (табл. 1).

Данные о суточном среднедушевом потреблении продуктов, значения факторов канцерогенного потенциала приведены в [4]. Доля потребления местной продукции принималась равной 100 %.

Таблица 1

Среднесуточные дозы поступления элементов в организм человека с потребляемыми в пищу овощами

Наименование сельхозпродукции	Название элемента	ПДК в овощах, мг/кг	$C_{ср.}$, мг/кг	$C_{мин..}$, мг/кг	$C_{макс.}$, мг/кг	ССД, мг/кг
			(на сырую массу)			
Картофель	Свинец	0,5	0,06	0,02	0,14	$3{,}3\cdot10^{-4}$
	Ртуть	0,02	$8{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}4\cdot10^{-4}$	$49\cdot10^{-4}$	$4{,}3\cdot10^{-6}$
	Медь	5,0	0,99	0,6	1,4	$5\cdot10^{-3}$
	Цинк	10,0	0,22	0,03	0,3	$1{,}1\cdot10^{-3}$
	Никель	0,5	0,18	0,06	2,2	$9{,}2\cdot10^{-4}$
	Марганец		2,1	0,09	4,0	$1{,}1\cdot10^{-2}$
	Барий		0,7	0	0,2	$3{,}5\cdot10^{-3}$
	Хром	0,2	0,15	0,07	2,1	$7{,}5\cdot10^{-4}$
	Молибден		0,12	0,07	0,31	$6\cdot10^{-4}$
	Стронций		2,47	1,0	3,5	$1{,}2\cdot10^{-2}$
Свекла, морковь	Свинец	0,5	0,05	0,02	0,14	$1{,}54\cdot10^{-4}$
	Ртуть	0,02	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$0{,}6\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-4}$	$7{,}4\cdot10^{-7}$
	Медь	0,8	0,3	1,69	1,4	$2{,}5\cdot10^{-5}$
	Цинк	10,0	0,11	0,02	0,21	$3{,}4\cdot10^{-4}$
	Олово		0,002	0,0001	0,02	$6{,}2\cdot10^{-6}$
	Никель	0,5	0,15	0,07	0,35	$4{,}5\cdot10^{-4}$
	Марганец		6,0	1,5	15	$1{,}8\cdot10^{-2}$
	Барий		3,6	2,0	7,0	$1{,}1\cdot10^{-2}$
	Хром	0,2	0,09	0,03	0,13	$2{,}7\cdot10^{-4}$
	Молибден		0,09	0,05	0,23	$2{,}7\cdot10^{-4}$
	Стронций		3,3	2,0	4,5	$9{,}9\cdot10^{-3}$
Капуста	Свинец	0,5	0,045	0,027	0,09	$2{,}8\cdot10^{-4}$
	Ртуть	0,02	$0{,}8\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-5}$	$1{,}75\cdot10^{-5}$	$5{,}4\cdot10^{-7}$
	Медь	0,8	0,32	0,21	0,48	$1{,}5\cdot10^{-3}$
	Цинк	10,0	0,053	0,001	0,21	$6{,}48\cdot10^{-4}$
	Никель	0,5	0,15	0,057	0,33	$4{,}5\cdot10^{-4}$
	Марганец		5,8	2,9	12	$1{,}7\cdot10^{-2}$
	Барий		0,6	0,01	1,2	$1{,}8\cdot10^{-3}$
	Хром	0,2	0,06	0,038	0,16	$1{,}8\cdot10^{-4}$
	Молибден		0,11	0,043	0,13	$3{,}3\cdot10^{-4}$
	Стронций		2,7	1,5	3,1	$8{,}1\cdot10^{-3}$

Риск развития неканцерогенных эффектов оценивали по значениям коэффициента опасности (табл. 2).

Так как исследуемые вещества поражают различные критические органы или системы, в таблицу включены данные о критических органах, на которые воздействует загрязнитель. При воздействии компонентов смеси на одни и те же органы и системы организма наиболее вероятным типом их

комбинированного действия является суммация. Вклад в суммарную величину коэффициента опасности различных загрязняющих веществ при регулярном поступлении в организм человека с овощами отражен на рис. 2. Общий суммарный риск развития не канцерогенных эффектов составляет 1,745. Системами, наиболее подверженными суммарному воздействию неканцерогенных веществ, таких как свинец и никель, являются: центральная нервная система, сердечно-сосудистая, репродуктивная.

Таблица 2

Оценка риска развития неканцерогенных эффектов при потреблении в пищу выращенных овощей

Вещество	Код CAS	Доза, мг/кг	Референтная доза, мг/кг	Коэффициент опасности	Критический орган
Свинец	7439-92-1	0,000764	0,0035	0,218	ЦНС, кровь, репродуктивная система
Ртуть	7439-97-6	0,00000558	0,0003	0,0186	Иммунная система, почки, ЦНС, репродуктивная система
Медь	7440-50-8	0,006525	0,019	0,342	ЖКТ, печень
Цинк	7440-66-6	0,002088	0,3	0,0070	Кровь, биохим.
Олово	7440-31-5	0,0000062	0,6	0,00001	Печень, почки, ЖКТ
Олова дихлорид	7772-99-8				Органы дыхания
Никель	7440-02-0	0,00182	0,02	0,091	Печень, серд.-сосуд. система, кровь, масса тела
Марганец	7439-96-5	0,046	0,14	0,329	ЦНС, кровь, ЖКТ
Барий	7440-39-3	0,016	0,07	0,229	Почки, серд.-сосуд. система
Хром	7440-47-3	0,0012	0,005	0,24	Печень, почки, ЖКТ, слизистые
Хром	18540-29-9		0,003		
Молибден	7439-98-7	0,0012	0,005	0,24	Почки
Стронций	7440-24-6	0,0182	0,6	0,03	Костная система

Значительное содержание свинца в пищевых продуктах обусловлено его антропогенным происхождением, а это уже опасно, т.к. свинец не относится к жизненно необходимым элементам, а представляет собой типичный токсикант. Интоксикация свинцом сопровождается нарушением процессов биосинтеза таких жизненно важных соединений, как гемоглобин, нуклеиновые кислоты, протеины, гормоны. Это в свою очередь отражается на функциях желудочно-кишечного тракта, нервной системы, терморегуляции, кровообращения. Особенно опасны токсичные и кумулятивные свойства свинца для детей, обладающих большей чувствительностью развивающихся органов к токсикантам, и для пожилых людей, у которых замедлены выделительные функции кишечника [6].

Что касается ртути, различные физико-химические формы ртути обладают собственными токсическими свойствами и требуют индивидуальной оценки их токсичности. Двухвалентная ртуть образует важный класс металлоорганических соединений. С точки зрения токсикологии, наиболее важным из металлоорганических соединений является подкласс алкилртутных препаратов с короткой цепью: метил-, этил-, пропилртуть. Метилртуть способна проникать через клеточные мембраны

Оценки воздействия молибдена, марганца, меди на здоровье человека более осторожны. Эти вещества относятся к жизненно необходимым при низких дозах поступления. Их токсичность связана с формами нахождения и рядом других факторов, влияющих на усвояемость этих элементов организмом. Вышесказанное также касается хрома и олова: значения референтных доз различны для разных соединений олова, для соединений трех- и шестивалентного хрома, что вносит дополнительную неопределенность в оценку риска при отсутствии достоверных данных о физико-химическом состоянии металлов в составе пищевых продуктов.

Хром присутствует в биологических объектах преимущественно в трехвалентной форме (Cr^{3+}). Некоторые исследователи относят его к биомикроэлементам, поскольку он является кофактором инсулина и необходим для оптимального использования организмом глюкозы. Имеющиеся данные о токсичности хрома в повышенных концентрациях в целом противоречивы.

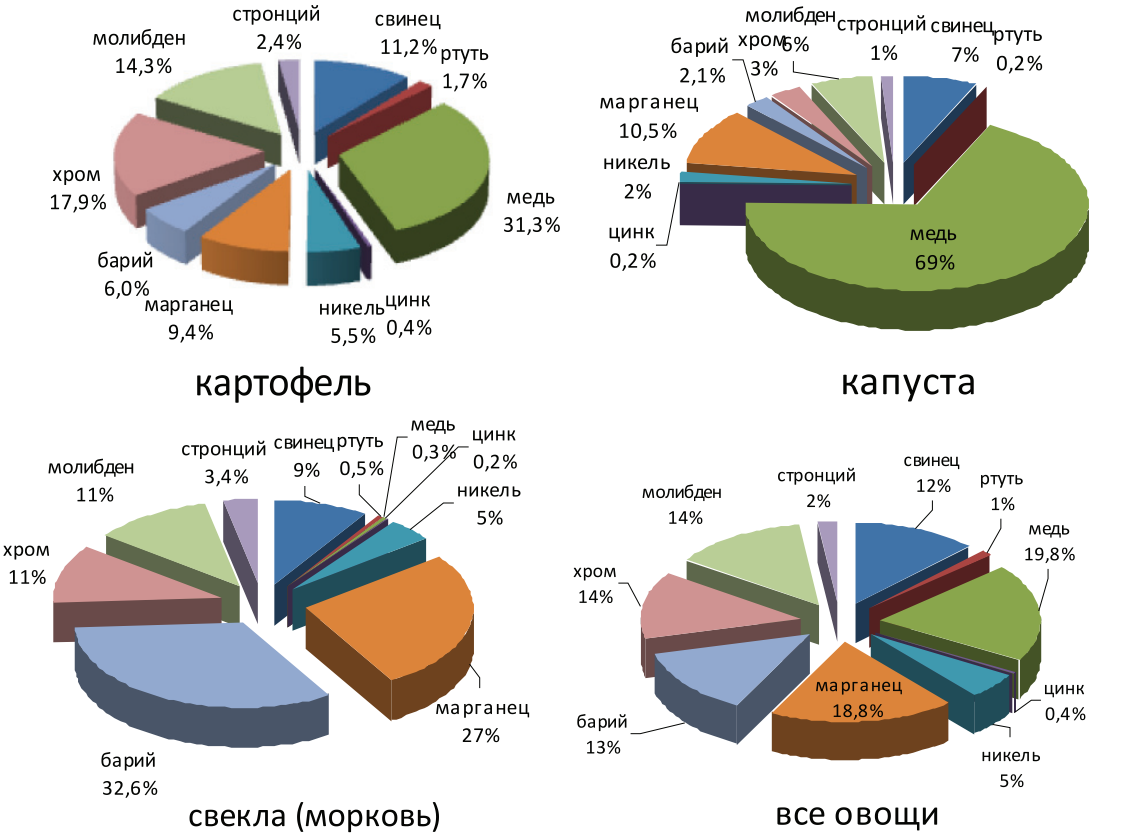


Рис. 2. Вклад в суммарную величину коэффициента опасности различных загрязняющих веществ при регулярном поступлении в организм человека с овощами

Следует отметить, что рассчитанные в исследовании индексы опасности неканцерогенных эффектов, связанных с потреблением продуктов питания, характеризуют максимально возможные уровни, поскольку при расчете доз мы ориентировались на сценарии максимального воздействия.

Канцерогенный риск для здоровья человека от регулярного потребления данных пищевых продуктов – это вероятностная величина, характеризующая вероятность того, что в результате такого питания у человека могут развиваться канцерогенные заболевания. Риск на уровне 10^{-6} соответствует одному дополнительному случаю серьезного заболевания или смерти на 1 млн лиц, подвергшихся воздействию. Такие риски воспринимаются людьми как пренебрежимо малые, не отличающиеся от обычных повседневных.

Риск в интервале 10^{-6}–10^{-4} соответствует зоне условно приемлемого (допустимого) риска; именно на этом уровне установлено большинство зарубежных и рекомендуемых международными организациями гигиенических нормативов для населения в целом. Значения риска индивидуального канцерогенного выше 10^{-4} следует расценивать как повышенные.

Как правило, канцерогенный риск при потреблении пищевых продуктов, содержащих канцерогены, оценивается в отношении мышьяка, кадмия, свинца. Мы располагаем данными о содержании в овощах свинца.

Значения канцерогенных рисков, рассчитанные по усредненным концентрациям свинца в овощах, лежащие в интервале 10^{-7}–10^{-5}, в соответствии с критериями приемлемости риска следует расценивать как допустимые и не вызывающие беспокойства. Однако при превышении ПДК по свинцу в пробах картофеля в 2,7 раза. среднесуточная доза поступления свинца выходит за рамки безопасной. В результате индивидуальный канцерогенный риск также возрастает и приближается к границе допустимого. Также следует учесть, что канцерогенные свойства свинца еще изучены явно недостаточно. Более детальные выводы можно делать с учетом данных мониторинга частоты и уровней загрязнения продуктов питания.

Даже при концентрациях ряда элементов в овощах ниже ПДК формируются потенциальные риски для здоровья. В этом смысл оценки риска, которая позволяет оценивать опасность по реальным дозо-

вым нагрузкам, с которыми сталкивается человек, с учетом всех факторов экспозиции: длительности воздействия, возраста человека, доли данной продукции в пищевом рационе и т.д. В целом сельско-хозяйственная продукция, выращенная на исследуемой территории, не характеризуется экстремальными уровнями загрязнения токсичными элементами.

Список литературы

1. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://zakonrus.ru/gost/sanpin_232_1078_01.htm (дата обращения 24.05.13).

2. Окружающая среда и здоровье: подходы к оценке риска. / под ред. А.П. Щербо. – СПб.: МАПО, 2002. – 370 с.

3. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. СанПиН 42-123-4089–86. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://document.ua/docs/tdoc8475.php (дата обращения 20.05.13).

4. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Руководство Р. 2.1.10.1920-04. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава РФ, 2004. 273 с [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.gosthelp.ru/text/R2110192004Rukovodstvopoo.html (дата обращения 24.05.13).

5. Эколого-гигиенические последствия прошлого экологического ущерба в промышленных регионах Сибири / А.П. Михайлуц, А.М. Василовский, С.Е. Скударнов, Ю.С. Чухров / Эко-бюллетень ИнЭка. – 2008, № 3 (128). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ineca.ru/?dr = bulletin/arhiv/0128&pg = 016 (дата обращения 10.05.13).

6. Элементы-экотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: аналит. обзор, март 2000 / Сиб. отд. Рос. акад.наук. – Новосибирск: Изд-во Наука, 2000. – 68 с.

References

1. Gigienicheskie trebovanija bezopasnosti i pishhevoj cennosti pishhevyh produktov. SanPiN 2.3.2.1078-01, available at: http://zakonrus.ru/gost/sanpin_232_1078_01.htm, (accessed 24 May 2013).

2. Okruzhajushhaja sreda i zdorov'e: podhody k ocenke riska. Edited by Shherbo A.P., Spb.: MAPO, 2002, 370 p.

3. Predel'no dopustimye koncentracii tjazhelyh metallov i mysh'jaka v prodovol'stvennom syr'e i pishhevyh produktah. SanPiN 42-123-4089–86, available at: http://document.ua/docs/tdoc8475.php (accessed 20 May 2013).

4. Rukovodstvo po ocenke riska dlja zdorov'ja naselenija pri vozdejstvii himicheskih veshhestv, zagrjaznjajushhih okruzhajushhuju sredu. Rukovodstvo R. 2.1.10.1920-04. M.: Federal'nyj centr Gossanjepidnadzora Minzdrava RF, 2004. 273 p., available at: http://www.gosthelp.ru/text/R2110192004Rukovodstvopoo.html (accessed 24 May 2013).

5. Jekologo-gigienicheskie posledstvija proshlogo jekologicheskogo ushherba v promyshlennyh regionah Sibiri. A.P. Mihajluc, A.M. Vasilovskij, S.E. Skudarnov, Ju.S. Chuhrov / Jekobjulleten' InJeka, 2008, no. 3 (128), available at: http://ineca.ru/?dr = bulletin/arhiv/0128&pg = 016 (accessed 10 May 2013)

6. Jelementy-jekotoksikanty v pishhevyh produktah. Gigienicheskie harakteristiki, normativy soderzhanija v pishhevyh produktah, metody opredelenija: analit. obzor, March 2000. Sib. Otd. Ros.akad.nauk, Novosibirsk, Nauka, 2000, 68 p.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Пасько О.А., д.с.-х.н., профессор кафедры общей геологии и землеустройства, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

[1]Оськина Ю.А., [2]Горчаков Э.В., [3]Колпакова Н.А.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Иновационный научно-образовательный центр «Золото – платина», Томск, e-mail: oskinaina@tpu.ru;

[2]ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный аграрный университет», Ставрополь, e-mail: gorchakovedvard@mail.ru;

[3]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: nak@tpu.ru

Изучено электрохимическое поведение ионов рения (VII) на ртутно-пленочных электродах в кислых растворах пероксида водорода вольтамперометрическим методом. Обнаружено, что добавление ионов рения (VII) приводит к резкому смешению потенциала выделения водорода и появлению катодной каталитической волны в виде пика в области потенциалов от 0,0 до 0,20 В. Определены условия регистрации аналитического сигнала при определении Re(VII). Установлено, что каталитические процессы обусловливают повышение предельного тока, что приводит к повышению чувствительности определений. Линейная зависимость каталитического тока от концентрации ионов рения (VII) позволяет использовать данную методику при комплексной оценке содержаний этого металла в природных водах и минеральном сырье. В связи с этим разработана унифицированная схема подготовки проб, основанная на дистилляционном отделении рения.

Ключевые слова: вольтамперометрия, рений, пероксид водорода, ртутно-пленочный электрод, каталитический ток

DETERMINATION OF RHENIUM BY VOLTAMMETRY

[1]Oskina Y.A., [2]Gorchakov E.V., [3]Kolpakova N.A.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: oskinaina@tpu.ru;

[2]Stavropol state agrarian university, Stavropol, e-mail: gorchakovedvard@mail.ru;

[3]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: nak@tpu.ru

The electrochemical behavior of rhenium's (VII) ions on mercury and film electrodes in sour solutions of hydrogen peroxide was studied by a voltammetric method. It is revealed that addition of rhenium's (VII) ions brings to a sharp mixture of hydrogen allocation potential and emergence of a cathodic catalytic wave with the peak in the field of potentials from 0,0 to 0,20 V. The analytical signal of Re(VII)registration conditions were defined. It is established that catalytic processes increase the current limit that brings to increasing of definitions sensitivity. The catalytic current linear dependence fromthe concentration of rhenium (VII) ions allows to use this technique at the complex assessment of this metal in natural waters and mineral raw materials containing. In connection with it the unified scheme of tests preparation, based on rhenium distillation office was developed.

Keywords: voltammetry, rhenium, hydrogen peroxide, mercury and film electrode, catalytic current

Эффективность извлечения рения из различных по природе и содержанию минеральных объектов неразрывно связана с уровнем развития аналитической химии этого металла. Ранее для определения рения использовали спектрофотометрию, гравиметрию, кинетические, электрохимические, экстракционно-флуориметрические методы, рентгено-флуоресцентный анализ [1].

В современной аналитической практике для определения рения широко используют такие мощные методы, как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), эффективные электрохимические методы [2].

Несмотря на высокую чувствительность современных методов, прямое определение рения затрудненно вследствие низких содержаний элемента в анализируемых объектах и мешающего влияния матричных компонентов. Поэтому часто применяют концентрирование из анализируемых растворов и отделение его от матрицы.

На базе ИНОЦ «Золото-платина» каф. ГРПИ, Института природных ресурсов НИ ТПУ (г. Томск) разработана новая методика вольтамперометрического определения количественного содержания рения в природных минералах и рудах, включающая в себя дистилляционный способ подготовки анализируемых проб.

Электрохимические реакции, приводящие к появлению каталитических токов, известны уже давно. Еще в тридцатых годах было установлено, что даже следы некоторых металлов резко снижают перенапряжение выделения водорода. В присутствии платиновых соединений этот эффект становится заметным даже при их концентрации порядка 10^{-7} моль/л [4].

Впервые каталитическую волну водорода для определения рения предло-

жил Гейровский [6]. Он определял до 10^{-6} моль/лRe в марганцевых солях на фоне ацетатного буферного раствора (pH 4,7) после обработки его сероводородом. Каталитическая волна, обусловленная ионом ReS_4^-, отвечает –1,2 В. В фосфатном буферном растворе (pH 7) каталитическая волна наблюдается при – 1,6 В. Диффузионный ток этой волны значительно выше, чем это теоретически соответствует процессу простого восстановления $ReO_4^- \rightarrow Re^-$. Лингейн предполагает следующий механизм восстановления ReO_4^- в этом буфере [3]:

$$Re^{VII} + 8e \leftrightarrow Re^-$$

$$Re^- + 2H^+ \left(H_3O^+ \text{ или } HA\right) \leftrightarrow Re^+ + H_2$$

$$Re^+ + 2e \leftrightarrow Re^-$$

Известна методика каталитического определения рения, предложенная Гиёрбиро [5]. Им предложено использовать систему:

$$5\ MH_2SO_4 + 2\cdot 10 - 3MH_6TeO_6 + x\cdot ReO_4^-.$$

Рений катализирует процесс окисления теллура с появлением каталитической волны на ртутно-капающем электроде, что позволяет определять его в интервале от $4\cdot10^{-7}$ до $1\cdot10^{-5}$ М.

Целью работы было исследование электрохимического поведения Re(VII) в растворах пероксида водорода на ртутно-пленочных электродах и разработка методики вольтамперометрического определения рения(VII) в минеральном сырье.

Материалы и методы исследования

В работе использовали вольтамперометрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Перемешивание раствора осуществлялось с помощью встроенной в анализатор автоматической функции вибрации электродов. Рабочим электродом был ртутно-пленочный электрод (РПЭ); электродом сравнения и вспомогательным электродом служили насыщенные хлоридсеребрянные электроды. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 $см^3$. Вольтамперометрические измерения проводили на фоне 0,1 MH_2SO_4 с добавлением H_2O_2. Рабочие растворы рения (VII) готовили разбавлением стандартных образцов от фирмы «Merck» разбавлением 1 MHCl. Все использовавшиеся реактивы были марки «х.ч.» или «ос.ч.». Приготовление растворов осуществлялось с использованием бидистиллированной воды.

Результаты исследования и их обсуждение

Пероксид водорода восстанавливается на ртутном катоде в соответствии с уравнением

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O. \quad (1)$$

В кислых растворах этот процесс протекает при $E_{1/2} = -0{,}9$ В нас.в.э. Добавление некоторых веществ к раствору приводит к резкому смещению потенциала и появлению каталитического тока [2].

Возникновение каталитических токов в присутствии некоторых металлов в среде пероксида водорода может быть связано с двумя факторами:

1. Процессами двойного катализа: ион металла-катализатора восстанавливается под активирующим действием пероксида водорода, потом происходит химическое восстановление пероксида водорода образующейся восстановленной формой металла-катализатора.

2. Образованием достаточно прочных комплексных соединений, в которых пероксид водорода входит во внутреннюю сферу комплекса в виде недиссоциируемой молекулы в качестве аниона.

При вольтамперометрических исследованиях получена катодная каталитическая волна в виде пика в области потенциалов от 0,0 до 0,20 В (рис. 1).

Данная каталитическая волна, образующаяся в кислых растворах соединений Re(VII), была изучена на фонах различных кислот (HCl, H_3PO_4, H_2SO_4, $HClO_4$), содержащих H_2O_2. На рис. 2 приведены градуировочные зависимости токов электрокаталитического разложения пероксида водорода от концентрации перренат-ионов в этих растворах.

Наибольшей чувствительностью и лучшей воспроизводимостью обладает раствор 1 MH_2SO_4, содержащий 0,03 моль/$дм^3$ H_2O_2.

Изучение влияния концентрации пероксида водорода на ток катодного пика показало, что кривая имеет предел тока, который обусловлен концентрацией H_2O_2 при постоянной концентрации перренат-ионов в растворе (рис. 3).

Для определения низких содержаний перренат-ионов в пробах методом вольтамперометрии целесообразно использовать концентрацию пероксида водорода в растворе 0,03…0,045 моль/$дм^3$.

Мерой скорости реакции химического взаимодействия ReO_4^- с пероксидом водорода является ток пика электрокаталитической реакции (1). Изучение зависимости тока каталитической волны от времени взаимодействия ReO_4^- с пероксидом водорода (рис. 4) позволяет предположить механизм процесса:

$$ReO_4^- + H_2O_2 + H^+ = \left[HReO_4 \cdot H_2O_2\right]; \quad (2)$$

$$HReO_4 \cdot H_2O_2 + 2e^- + H^+ = ReO_4^- + 2H_2O_2. \quad (3)$$

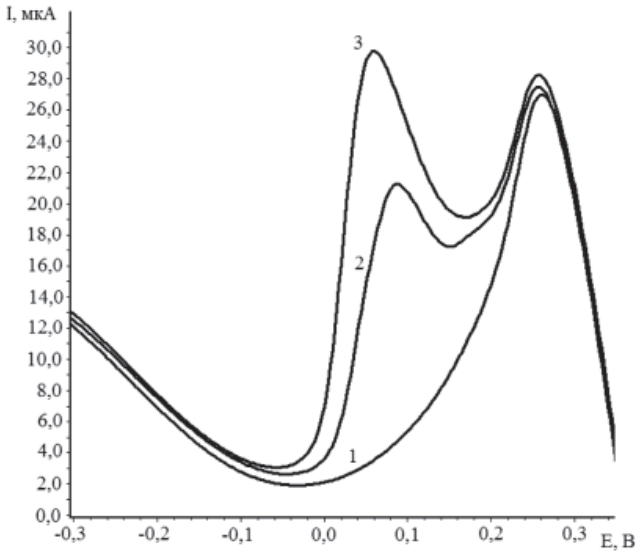


Рис. 1. Вольтамперные кривые разложения пероксида водорода в присутствии ReO_4^-. *Условия эксперимента: фон 0,1 М* H_2SO_4 + *0,03 М* H_2O_2; *скорость изменения потенциала 0.08 В/с; 1 – линия фона; 2 – фон +* $C_{Re(VII)} = 8 \cdot 10^{-7}$ *моль/ дм*^{3}; *3 – фон +* $C_{Re(VII)} = 16 \cdot 10^{-7}$ *моль/ дм*^{3}

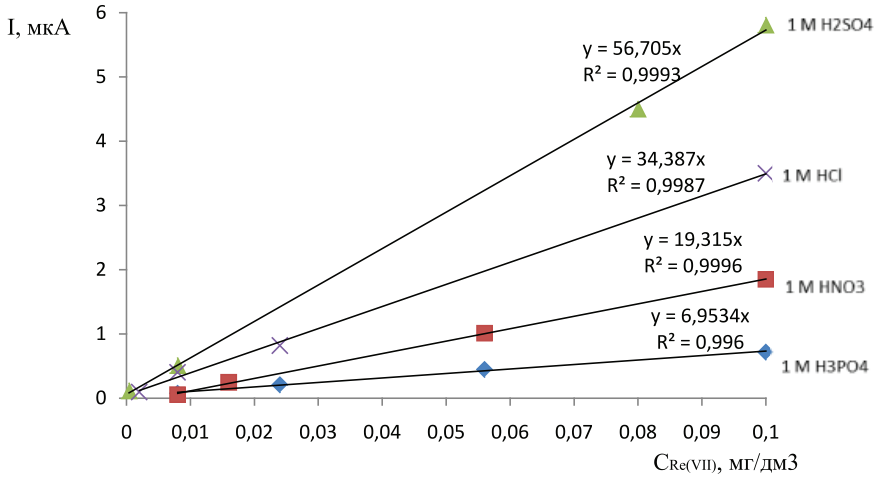


Рис. 2. Зависимости токов электрокаталитического разложения пероксида водорода от концентрации перренат-ионов при использовании различных фоновых электролитов

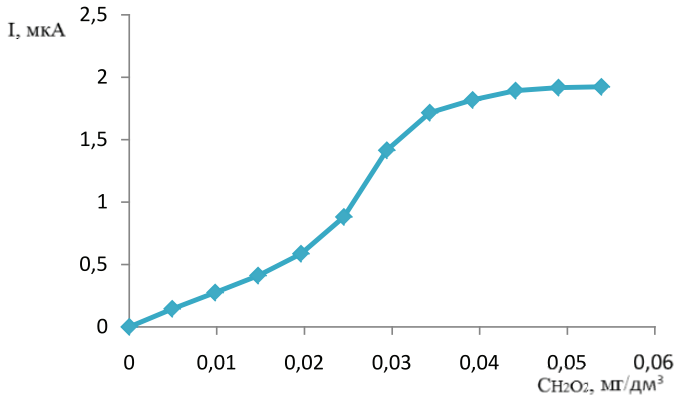


Рис. 3. Зависимость токов процесса электровосстановления водорода от концентрации пероксида водорода

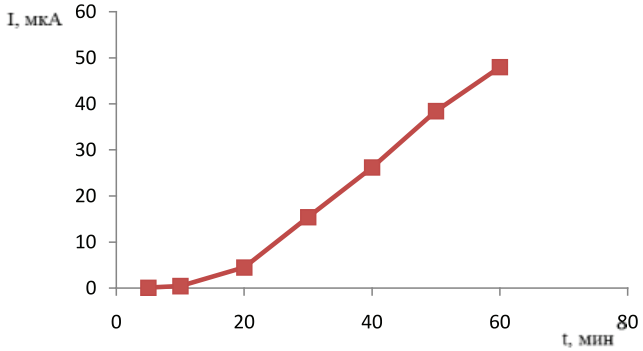


Рис. 4. Зависимость тока каталитической волны от времени взаимодействия ReO_4^- *с* H_2O_2

Электрохимической реакцией, дающей полезный аналитический сигнал в виде катодной каталитической волны, является реакция (3).

В то же время в связи с отсутствием процесса осаждения на поверхности РПЭ время предварительного электролиза ($\tau_э$) не имеет больших значений, оно составляет 10–20 секунд. При этом достигается максимальное значение величин тока процесса.

Как видно из рис. 5, наблюдается прямолинейная зависимость между током катодного максимума и концентрацией ионов рения (VII) в растворе. По каталитической волне водорода, образующейся в этой системе, предложено проводить определение малых количеств рения (VII) методом вольтамперометрии.

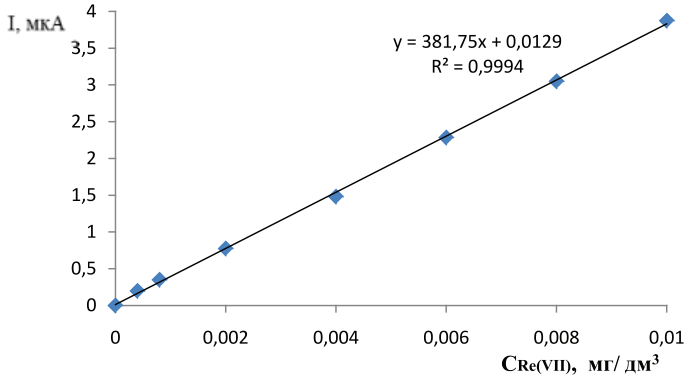


Рис. 5. Зависимость тока катодного максимума от концентрации рения (VII)

В качестве проб подготовки выбран метод дистилляции, основанный на летучести семиокиси рения из горячих высококипящих растворов.

Для переведения рения в раствор навеску пробы массой 1 г смачивали 1 MNaOH, затем небольшими порциями добавляли 10 мл 30 % H_2O_2. После разложения пробу выщелачивали бидистиллированной водой, помещали в перегонную колбу. Раствор постепенно нейтрализуют 10 мл концентрированной серной кислоты (1:1) и отгоняют при температуре 290–300 °С в течение 30–40 мин. За время перегонки в перегонную колбу добавляют 1–2 мл окислителя (в данном случае 30 % пероксид водорода) для оптимизации процесса образования ReO_4^-.

Образующийся при отгонке Re_2O_7 улавливают в трех приемниках с бидистиллированной водой. Во время отгонки все приемники охлаждают смесью воды со льдом. После дистилляции рений находится в растворе в форме перренат-иона $\left[ReO_4^-\right]$.

По завершении отгонки содержимое приемников объединяли. Отбирали аликвотную часть раствора (0,5–1 мл), добавляли в фоновый раствор объемом 10 мл 0,1 М H_2SO_4 и 0,03 мл 30 % H_2O_2 и проводили вольтамперометрический анализ.

Оценка правильности методики проводилась методом «введено-найдено». В мелкоистертую навеску пробы доломита Ca, $Mg[CO3]_2$ добавляли известную концентрацию стандарта рения, проводили все стадии химической пробоподготовки и вольтамперометрическим методом фиксировали полученные результаты (табл. 1).

По разработанной методике проводилось определение рения в минеральном золоторудном сырье Сибири и Дальнего Востока. В табл. 2 представлены результаты определения рения в породах и рудах различного состава.

Таблица 1

Оценка точности вольтамперометрического измерения сигнала, полученного для определения ионов рения (VII) в растворах методом «введено-найдено», (n = 5; P = 0,95)

Введено рения, г/т	Найдено рения, ($X_{ср}$), г/т	Относительное значение показателя точности ±δ, %
0,200	0,209	36
0,500	0,516	34
2,000	2,084	33

Таблица 2

Результаты вольтамперометрического определения рения в породах

Наименование	Номер пробы	Содержание, г/т	
		Xср, г/т	Sr
Дунит	7007	0,179	0,021
	О – 17/3	0,056	0,014
	7052	0,383	0,038
	7036/1	0,095	0,025
	О – 27/1а	0,081	0,003
Гарцбургит	7073	0,035	0,007
	7084	0,067	0,011
	О – 19/1	0,025	0,007
	О – 46/3	0,034	0,015
Габбро	7018	0,314	0,033
	О – 31/4	0,116	0,022
	63/3	0,044	0,012

Предложенная методика вольтамперометрического определения рения в минеральном сырье по высоте максимума каталитической волны восстановления водорода может быть использована для контроля содержаний его в геологических объектах.

Выводы

1. Установлен характер и механизм процесса взаимодействия рения (VII) с пероксидом водорода.

2. Разработана новая методика каталитического вольтамперометрического метода определения рения (VII) на РПЭ. Наиболее чувствительным фоновым электролитом для определения содержаний рения является серная кислота с добавкой пероксида водорода.

3. Каталитические процессы, происходящие на поверхности индикаторного электрода или в объеме раствора, обусловливают повышение предельного тока, что приводит к повышению чувствительности определений. Таким образом, добавка пероксида водорода обусловливает снижение предела обнаружения рения в пробах и одновременно расширяет область определяемых концентраций.

4. На основании проведенных исследований влияния мешающих матричных компонентов в качестве подготовки пробы к определению был выбран метод дистилляционного отделения рения.

Список литературы

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974 – 318 с.

2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007 – 298 с.

3. Тараян В.М. Аналитическая химия рения. – Ереван: Митк, 1966 – 214 с.

4. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. – М.: Химия, 1967. – 200 с.

5. Győrbiro K. ActaChim. Acad. Sci. Hung. – 1961. – № 27. – С. 120.

6. Heyrovsky J., Nature – 1935. – № 135. – С. 870.

References

1. Borisova L.V., Ermakov A.N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moskow, Nauka Publ., 1974. 318 p.

2. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. Metallurgiya reniya [Rhenium metallurgy]. Moskow, Nauka Publ., 2007. 298 p.

3. Tarayan V.M. Analiticheskayak himiya reniya [Analytical chemistry of rhenium].Erevan, Mitk Publ., 1966. 214 p.

4. Yatsimirskiy K.B. Kineticheskie metody analiza [Kinetic methods of the analysis]. Moskow, Kcimiya Publ., 1967. 200 p.

5. Győrbiro K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1961. no. 27. pp. 120.

6. Heyrovsky J., Nature 1935. no. 135. pp. 870.

Рецензенты:

Мокроусов Г.М., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Ковалева С.В., д.х.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 544.653.22

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ РОДИЙ (III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Пакриева Е.Г., Нестеров А.А., Колпакова Н.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: epakrieva@mail.ru

Изучены процессы электроокисления бинарных электролитических осадков ртуть-родий и индий-родий с помощью метода инверсионной вольтамперометрии. Показано, что во всех случаях на вольтамперной кривой наблюдается пик электроокисления чистого металла и при более положительных потенциалах дополнительный пик, ток которого зависит как от концентрации ионов ртути (II) или индия (III), так и от концентрации ионов родия (III) в растворе. Доказано, что наблюдаемые дополнительные анодные пики обусловлены селективным электроокислением ртути или индия из интерметаллического соединения с родием. Расчетным путем оценены фазовые составы интерметаллических соединений ртути или индия с родием, селективное электроокисление отрицательных компонентов из которых (Hg_5Rh или In_3Rh) приводит к появлению на вольтамперной кривой дополнительного анодного пика. Показано, что токи этих пиков можно использовать в аналитических целях для определения родия методом инверсионной вольтамперометрии.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, интерметаллическое соединение, родий, ртуть, индий, бинарный осадок

ASSESSMENT PHASE COMPOSITION ELECTROLYTIC DEPOSITS CONTAINING RHODIUM (III) BY A STRIPPING VOLTAMETRY METHOD

Pakrieva E.G., Nesterov A.A., Kolpakova N.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: epakrieva@mail.ru

The processes of mercury-rhodium and indium-rhodium binary electrolytic deposits electrooxidation were studied by a stripping voltametry method. It was shown that in all cases pure metal peak of electrooxidation and additional peak at more positive potentials is observed on the voltammogram. The current additional peak depends on the ions concentration of mercury (II) or indium (III), and on the ions concentration of rhodium (III) in solution. It was proved that the observed additional peaks were conditioned by selective electrooxidation of mercury or indium from intermetallic phases. The intermetallic compounds phase compositions of mercury or indium with rhodium were evaluated and it was established that the selective electrooxidation negative compounds from these intermetallic phases (Hg_5Rh or In_3Rh) leads to emergence an additional anodic peak at the voltammogram. It was shown that the currents of these peaks can be used in the analytical purposes for rhodium (III) definition by a stripping voltametry method.

Keywords: striping voltametry, intermetallic compound, rhodium, mercury, indium, binary deposit

Определение содержания родия в минеральном сырье является важной аналитической задачей. В качестве методов анализа для этой цели могут быть использованы вольтамперометрические методы, так как они позволяют с достаточной степенью точности определять микроколичества различных металлов. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Однако при определении родия этим методом возникают определенные трудности. Зафиксировать процесс электровосстановления ионов родия (III) на графитовом электроде (ГЭ) на вольтамперных кривых не удается. Это связано с параллельно протекающим процессом каталитического выделения водорода, что приводит к перекрытию процесса электровосстановления ионов родия (III). Процесс электроокисления осадка родия протекает при потенциалах больше 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода.

Определение ионов родия (III) осуществляют электроосаждением родия совместно с менее благородным металлом (металлом-активатором). Так в литературе имеются данные по электровосстановлению родия совместно с ртутью [3]. На вольтамперных кривых фиксируются пики, связанные с электроокислением как чистых электроотрицательных компонентов бинарного сплава, так и дополнительные анодные пики при более положительных потенциалах. Однако природа дополнительных анодных пиков не была до сих пор выяснена.

Целью данной работы было изучить процессы электроокисления бинарных электролитических осадков на основе родия и оценить природу наблюдаемых анодных пиков, используя метод инверсионной вольтамперометрии.

Материал и методы исследования

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрических анализатора ТА–4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте

с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см^3. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось из растворов, содержащих ионы ртути (II) и родия (III), ионы индия (III) и родия (III). Родий применялся в виде хлоридного комплекса $[RhCl_6]^{3-}$. Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в фоновом электролите в течение минуты при потенциале + 1,0 В. Поверхность электрода обновляли после каждого измерения. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами. Все исследования были проведены с использованием реактивов квалификации не ниже «х.ч.» при нормальных условиях.

Результаты исследования и их обсуждение

Система ртуть-родий

Характерные вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка ртуть-родий с поверхности графитового электрода представлены на рис. 1. Пик при потенциале +0,06 В соответствует процессу электроокисления ртути, осажденной на поверхность ГЭ (фазовый пик ртути). Пик при потенциале +0,33 В зависит как от концентрации ионов родия (III) в растворе, так и от концентрации ионов ртути (II).

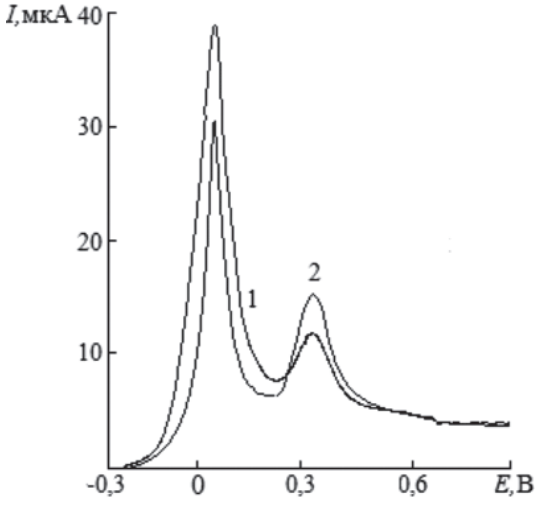


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-родий с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 1 М HCI, потенциал электролиза – $E_э$ = –1 В время электролиза – $\tau_э$ = 100 с, скорость развертки – W = 80 мВ/с, $C_{Hg^{2+}}$ = 100 мг/дм^3; 1 – $C_{Rh^{3+}}$ = 0,1 мг/дм^3; 2 – $C_{Rh^{3+}}$ = 0,2 мг /дм^3

Дальнейшее увеличение концентрации ионов родия (III) (кривая 2) приводит к уменьшению пика при потенциале + 0,06 В и к увеличению дополнительного анодного пика при потенциале + 0,33 В. Причем ток дополнительного анодного пика (кривые 1 и 2) прямо пропорционален концентрации ионов родия (III) в растворе. Потенциал дополнительного анодного пика не изменяется при изменении содержания родия в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит электроокисление родия.

Экспериментальные исследования, проведенные нами, позволили установить, что в условиях постоянства количества ртути и переменного количества родия в осадке, суммарное количество электричества, расходуемое на окисление ртути из сплава с родием остается постоянным. Это возможно, если дополнительный анодный пик при потенциале +0,33 В обусловлен селективным электроокислением ртути из интерметаллического соединения (ИМС) с родием.

Согласно фазовой диаграмме [5], ртуть и родий образуют между собой три ИМС состава $RhHg_5$, $RhHg_{4.53}$, $RhHg_2$,что соответствует мольным долям родия 0,17; 0,18; 0,33. Селективное электроокисление из разных по составу ИМС должно формировать анодные пики при разных потенциалах.

Ранее было показано [2], что смещение потенциала анодного пика ртути при образовании на электроде твердого раствора или ИМС можно рассчитать по соотношению:

$$\Delta E_{па} = E_{па} - E^{см}_{па} = \frac{RT}{zF}\ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF}\varepsilon_{см}, \quad (1)$$

где $E_{па}$ – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; $E^{см}_{па}$ – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; $\varepsilon_{смсм}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроположительного компонента в сплаве.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [6]:

$$\varepsilon_{см} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где ε_{A-A}, ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл–металл; χ_A, χ_B – электроотрицательности компонентов сплава.

В литературе отсутствуют данные по энергии связи Rh–Rh, поэтому энергия связи была рассчитана нами по теплоте сублимации родия [1, 4].

Таким образом, для расчета энергии смешения были использованы энергии разрыва связи металл–металл: ε_{Hg-Hg} = 35,081 кДж/моль; ε_{Rh-Rh} = 99,802 кДж/моль, и электроотрицательности металлов: χ_{Rh} = 2,28; χ_{Hg} = 2. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов родия и ртути равна 67,45 кДж /моль.

Зная теплоту смешения, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления ртути из ИМС с родием, относительно потенциала пика электроокисления ртути с поверхности графитового электрода для анодного пика, наблюдаемого на вольтамперной кривой, а затем и потенциалы анодных пиков ртути из ИМС с родием по формуле:

$$E_{па}^{см} = E_{па} - \Delta E_{па}. \qquad (3)$$

Результаты расчета потенциала анодных пиков селективного электроокисления ртути из ИМС с родием приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления ртути из ИМС с родием

Потенциал анодного максимума Hg, *B* ($E_{па(Hg)}$ = 0,06 *B*)	Состав ИМС		
	$RhHg_5$ X_{Rh} = 0,17	$RhHg_{4,53}$ X_{Rh} = 0,18	$RhHg_2$ X_{Rh} = 0,33
$E_{па,\ расч,}$	–0,26	–0,28	–0,17
$E_{па,\ расч,}$	0,32	0,34	0,23
$E_{па,\ эксп,}$	0,33	-	–

По рассчитанным потенциалам смещения пика электроокисления ртути можно оценить потенциал дополнительного анодного пика и сделать вывод о том, какой фазовой структуре соответствует пик селективного электроокисления ртути из ИМС с родием. Данные табл. 1 показывают, что наблюдаемый нами анодный пик при потенциале +0,33 В соответствует селективному электроокислению ртути из ИМС с родием состава $RhHg_5$. Величину тока данного дополнительного анодного пика можно использовать в аналитических целях для определения Rh(III).

Система индий-родий

Совместное электроосаждение бинарного сплава индий-родий проводилось при потенциале предельного тока индия –1 В. Данных по описанию вольтамперных кривых электроокисления компонентов из бинарного сплава родий-индий в литературе нет.

При электроокислении осадка родий-индий на вольтамперной кривой, представленной на рис. 2, кроме фазового пика электроокисления индия при потенциале –0,68 В, наблюдается дополнительный анодный пик при потенциале –0,04 В. Нами также было замечено, что ток дополнительного анодного пика (кривые 1 и 2) прямо пропорционален концентрации ионов родия (III) в растворе. Дополнительный анодный пик удалось зафиксировать на вольтамперной кривой при соотношении компонентов в растворе равным или менее C_{In}: C_{Rh} = 1000:1.

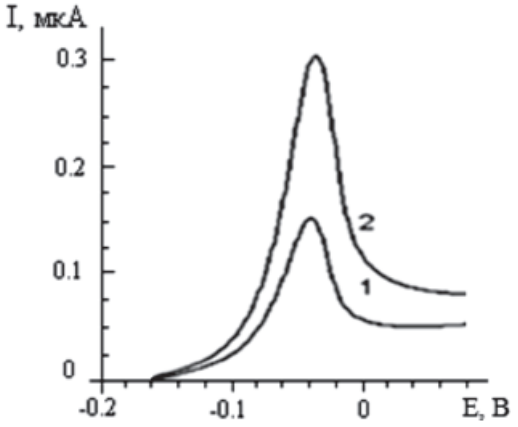


Рис. 2. Дополнительный анодный пик при электроокислении осадка индий-родий с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон – 1 М HCl, $E_э$ = – 1В; $\tau_э$ = 100 с, W = 80 мВ/с; $C_{In^{3+}}$ = 300 мг/ дм³; 1 – $C_{Rh^{3+}}$ = 0,5 мг/дм³; 2 – $C_{Rh^{3+}}$ = 1 мг/дм³

Экспериментальные исследования, проведенные нами, позволили установить, что в условиях постоянства количества индия (III) в растворе и переменного количества родия (III), суммарное количество электричества, расходуемое на окисление индия из сплава с родием, остается постоянным. Это возможно, если дополнительный анодный

пик при потенциале –0,04 В обусловлен селективным электроокислением индия из интерметаллического соединения с родием.

Согласно фазовой диаграмме [5], индий и родий образуют между собой три ИМС состава In_3Rh, In_2Rh, InRh, что соответствует мольным долям родия 0,25; 0,33; 0,5. Селективное электроокисление индия из разных по составу ИМС должно формировать анодные пики при разных потенциалах, однако в данном случае дополнительный пик только один. Для установления состава ИМС, из которого происходит селективное электроокисление индия, был использован расчетный метод по уравнениям (1)–(3). Для расчета энергии смешения по формуле (2) были использованы энергии разрыва связи металл – металл: $\varepsilon_{In–In}$ = 30,135 кДж/моль; $\varepsilon_{Rh–Rh}$ = 99,802 кДж/моль, и электроотрицательности металлов: χ_{In} = 1,78; χ_{Rh} = 2,28; $\varepsilon_{см}$ = 146,6 кДж/моль. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментально наблюдаемые значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления индия из ИМС с родием

Потенциал анодного пика индия, *B* ($E_{па(In)}$ = –0,68*B*)	Состав ИМС		
	In_3Rh X_{Rh} = 0,25	In_2Rh X_{Rh} = 0,33	InRh X_{Rh} = 0,5
$E_{па, расч,}$	–0,63	–0,17	–0,094
$E_{па, расч,}$	–0,05	–0,51	–0,59
$E_{па, эксп,}$	–0,04	–	–

Из табл. 2 видно, что полученный экспериментально пик селективного электроокисления индия из ИМС с родием соответствует фазовой структуре In_3Rh с мольной долей родия 0,25. По величине тока данного пика возможно определять содержание ионов Rh(III) в анализируемых растворах методом ИВ.

Выводы

1. Методом инверсионной вольтамперометрии изучены процессы электроокисления бинарных электролитических осадков ртуть-родий и индий-родий. Показано, что на вольтамперной кривой, кроме пиков электроокисления чистых компонентов (ртуть или индий) при более положительных потенциалах наблюдается дополнительный пик, ток которого зависит как от концентрации ионов ртути (II) или индия (III), так и от концентрации ионов родия (III) в растворе.

2. Установлено, что наблюдаемые дополнительные анодные пики обусловлены селективным электроокислением ртути или индия из ИМС с родием.

3. Расчетным путем оценены фазовые составы ИМС ртути или индия с родием, селективное электроокисление отрицательных компонентов из которых (Hg_5Rh или In_3Rh) приводит к появлению на вольтамперной кривой дополнительного анодного пика.

4. Показано, что токи этих пиков можно использовать в аналитических целях для определения родия методом инверсионной вольтамперометрии.

Список литературы

1. Бокрис Д., Комуэл Б. Современные проблемы электрохимии: пер. англ. под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1971. – 450 с.

2. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина – металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – № 8. – С. 835–839.

3. Изучение процесса окисления осадка родий-ртуть с поверхности графитового электрода / Н.А. Колпакова, С.Ф. Пильщиков, Б.С. Шифрис, С.И. Шелудько // Деп. ОНИИТЭХИМ (Черкассы). – 1978. – № 1811/78. –13 с.

4. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – Т. 2. –1086 с.

5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.

6. Полинг Л., Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.

References

1. Bokris D., Komuel B. Sovremennye problemy elektrokhimii. M.: Mir. 1971. 450 p.

2. Kolpakova N.A., Borisova N.V., Nevostruev V.A. Priroda polozhitelnogo anodnogo pika toka na voltampernoy krivoy v inversionnoy voltamperometrii binarnych system platina-metall. // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2001. no. 8. pp. 835–839.

3. Kolpakova N.A., Pilschikov S.F., Sheludko S.I. Izuchenie protsessa okisleniya osadka rodiy-rtut s poverhnosti grafitovogo elektroda. // Dep. ONIITEKHIM, Cherkassy.1978. no 1881/78. 13 p.

4. Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya. Moscow. Sovetskaya entsiklopediya. 1963. Vol. 2. 1086 p.

5. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynych metallicheskikh system. Moscow: Mashinostroenie.1997. Vol. 2. 1024 p.

6. Poling L. Khimiya. Moscow. Mir. 1978. 683 p.

Рецензенты:

Мокроусов Г.М., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Ковалева С.В., д.х.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 549.11 + 611.466.1

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТРУКТУРЕ УРОЛИТОВ (МОЧЕВЫХ КАМНЕЙ)

Полиенко А.К., Поцелуев А.А., Ильенок С.С., Севостьянова О.А.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: polienkoa@yandex.ru

Объектом исследования являются органо-минеральные образования (уролиты), формирующиеся в мочевой системе человека. В качестве предмета исследования выступают свойства и особенности объекта. Цель работы – изучение особенностей распространения химических элементов в структуре уролитов. Методика исследования основана на использовании сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионной приставкой Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Получены данные о распространении элементов и их соотношении в точках на линии профиля, а также в плоскости среза прозрачных петрографических шлифов. Выявлены зоны роста, состоящие из органической и минеральной компонент. Наблюдаются существенные различия в содержании элементов как на границах между зонами, так и в плоскости шлифа. Наибольшее содержание характерно для кислорода, азота, кальция, углерода. Зоны разделяются маломощными слоями, сложенными органической компонентой. Отмечена неравномерность распределения элементов (C, P, Si, Ca, O) в структуре уролитов, объясняющаяся особенностями строения зон. Область применения результатов может быть распространена на использование данной методики для изучения иных биогенных образований.

Ключевые слова: структура уролитов, элементный состав, распространение элементов

CHEMICAL ELEMENTS IN STRUCTURE UROLITOV (URIC STONES)

Poliyenko A.K., Poceluev A.A, Ilyenok S.S., Sevostyanova O.A.

Tomsk polytechnical university, Tomsk, e-mail: polienkoa@yandex.ru

Object of research are organic-mineral formations (urolithes), being formed in uric system of the person. Properties and features of object act as an object of research. The work purpose is studying of features of distribution of chemical elements in the structure of urolithes. The technique of research is based on use of a scanning electronic microscope of Hitachi S-3400N with a power-dispersive prefix of Bruker XFlash 4010 for carrying out the X-ray spectral analysis. Data on distribution of elements and their ratio in points on the profile line, and also in the plane of a cut transparent petrographic thin section are obtained. The zones of growth consisting from organic and mineral component are revealed. Essential distinctions in the maintenance of elements both on borders between zones, and in the plane thin section are observed. The greatest contents is characteristic for oxygen, nitrogen, calcium, carbon. Zones are divided by the low-power layers put organic component. Unevenness of distribution of elements (by C, P, Si, Ca, O) in the structure of urolithes, explained by features of structural zones. The scope of results can be extended to use of this technique for studying of other biogenic formations.

Keywords: structure of utolithes, element composition, distribution of elements

Повышенный интерес исследователей к изучению патогенных биоминеральных образований в организме человека отмечен в последние тридцать лет. Одними из таких образований являются уролиты (мочевые камни), формирующиеся в мочевыделительной системе человека и являющиеся основной причиной весьма распространённого заболевания – мочекаменной болезни. В качестве одной из причин образования уролитов исследователи отмечают экологическое состояние среды обитания. Особенное внимание уделяется характеру распределения химических элементов в структуре уролитов. Изучение химического и биохимического состава уролитов, а также структурных особенностей их строения и, в частности, ритмической зональности отмечено в ряде работ [1–5]. Полученная информация имеет большое значение для понимания онтогении уролитов.

Целью научных исследований, некоторые результаты которых приводятся в настоящей статье, является изучение особенностей распространения химических элементов в структуре уролитов.

Материал и методы исследования

Для выполнения поставленной задачи в качестве объекта исследований использованы уролиты, полученные в результате удаления их из мочевой системы пациентов в урологическом отделении одной из городских больниц города Томска.

Изучение уролитов проведено по комплексной методике, которая предполагает несколько этапов исследования. Вначале на бинокулярном микроскопе исследовалась морфология поверхности каждого уролита, изучался их минеральный состав, текстурно-структурные особенности, а затем были изготовлены шлифы. В шлифах уточнялся минеральный состав и характер взаимоотношений между отдельными зёрнами. Следующий этап исследований заключался в изучении распределения химических элементов в структуре уролитов. Эта работа выполнена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионной приставкой (ЭДС) Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Микроскоп располагается в учебно-научной лаборатории электронно-оптической диагностики Международ-

ного исследовательского научно-образовательного центра (МИНОЦ) кафедры геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) Института природных ресурсов ТПУ (оператор С.С. Ильенок). Съёмка (исследование) каждого шлифа осуществлялась в режиме обратно рассеянных электронов при низком вакууме (p = 30…40 Па).

При исследовании шлифов были использованы следующие возможности сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-3400N: определение наличия и содержания химических элементов в точках по профилю (линии); изучение распределения химических элементов по площади (в плоскости среза исследуемого объекта); представление информации в виде графического материала (содержание элементов).

Исследования с использованием названного выше оборудования выполнены нами впервые с получением данных, позволяющих сделать важные научные выводы о распределении отдельных химических элементов в структуре уролитов.

Результаты исследования и их обсуждение

Для исследования выбран один из шлифов уролита G-4-2, предварительно изученный на поляризационно-оптическом микроскопе. Состав уролита сложный, в нём отмечены минералы фосфатного состава (карбонат-апатит), оксалаты кальция (производные щавелевой кислоты), а также в значительных количествах органическое вещество. Границы между структурными зонами выражены нечётко, однако присутствуют признаки, по которым можно наметить определённые точки для изучения характера распределения химических элементов.

В исследуемом шлифе был намечен профиль (рис. 1) по направлению от периферии к центру. Точки на профиле шлифа выбраны по некоторым характерным структурным признакам: на границах отдельных зон (нечётко выраженных), а также в центре уролита. В результате сканирования по профилю получен спектр элементов (рис. 2) в выделенных характерных точках. На рисунке выражены пики, характеризующие присутствие и содержание элементов. Наиболее выразительные пики соответствуют содержанию кремния, затем по убыванию содержания следует пик, принадлежащий фосфору. Кислород, кальций и углерод отмечены менее выраженными пиками.

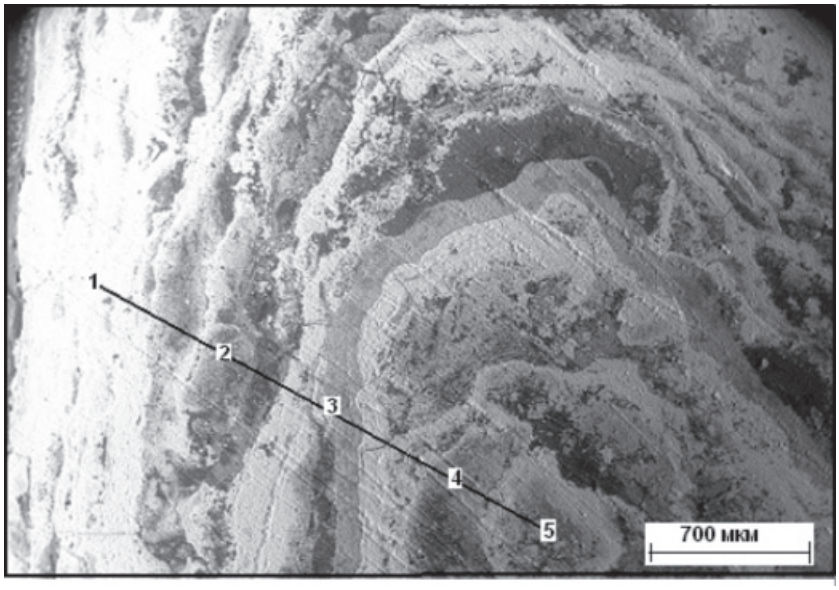


Рис. 1. Профиль в шлифе уролита G-4-2 (по направлению от периферии к центру)

В таблице представлено содержание элементов (в масс. %) в шлифе (наблюдения по 5 точкам).

В качестве примера приведены спектры в точках 1 и 5 (рис. 3 и 4).

Выводы

1. Получены данные, свидетельствующие о неоднородном распределении химических элементов в структуре уролита. Преобладают элементы следующих групп периодической системы Д.И. Менделеева: I – Na, Ca, K; IV – C, Si; VI – O, S. Причина неоднородности в распределении элементов в структуре уролита заключается в периодическом изменении параметров среды минералообразования.

2. В структуре уролита выделяются зоны, границы между которыми подчёркнуты выраженным преобладанием органического вещества по отношению к минеральному. Отмечено чередование зон, сложных

по химическому составу и имеющих большие мощности по сравнению с относительно менее мощными зонами (преимущественно кальциевого состава). Содержание кальция в таких зонах возрастает при заметном снижении содержания углерода.

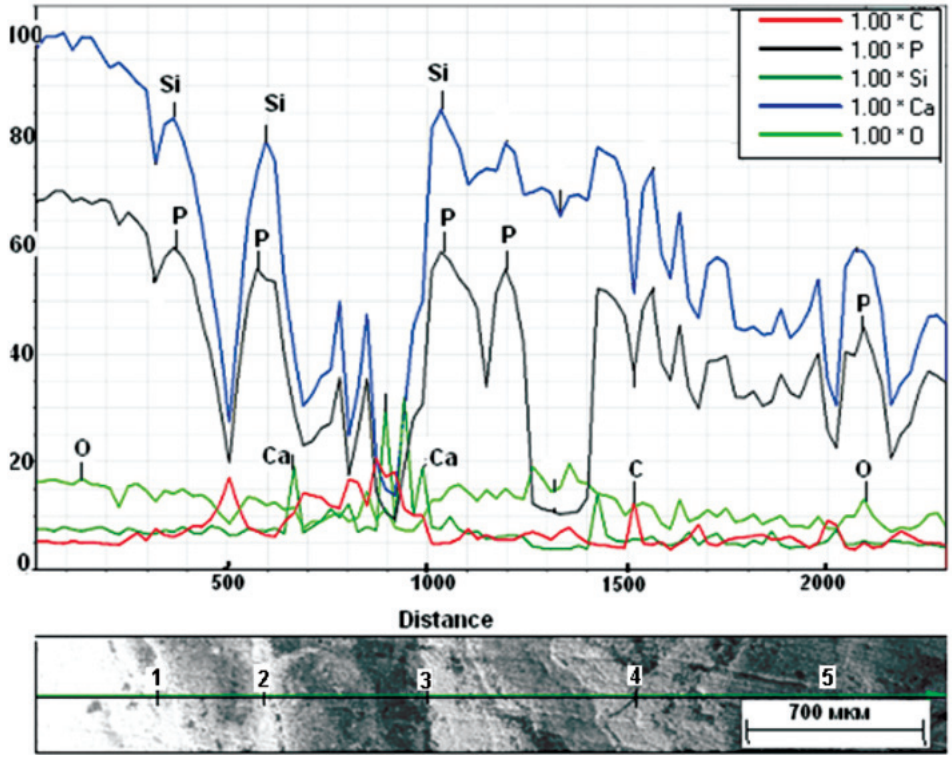


Рис. 2. Распределение химических элементов (углерода, фосфора, кремния, кальция, кислорода) по профилю (тт. 1– 4)

Содержание элементов в шлифе (наблюдения по 5 точкам)

Элементы	Точки наблюдения				
	1	2	3	4	5
	Содержание, мас.%				
C	4,6	6,2	5,3	17,4	6,41
O	18,2	16,3	16,1	11,1	12,2
Na	*	*	*	*	*
Ca		12,5	13,0		
Mg	*	*	*	*	*
Al	*	*	*	*	*
Si	81,7	79,8	82,1	*	*
P	60,0	55,5	58,6	51,7	43,2
K	11,1	19,1	3,4	12,4	*

Примечание. *ниже предела определения.

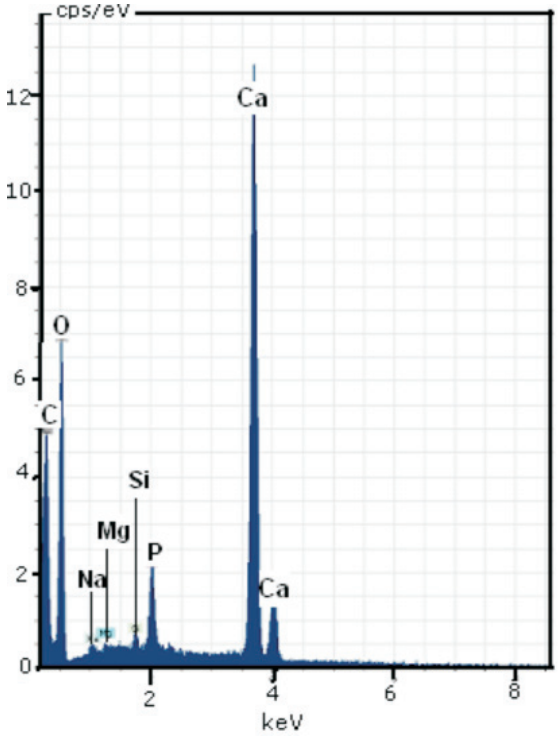


Рис. 3. Спектр элементов в точке 1

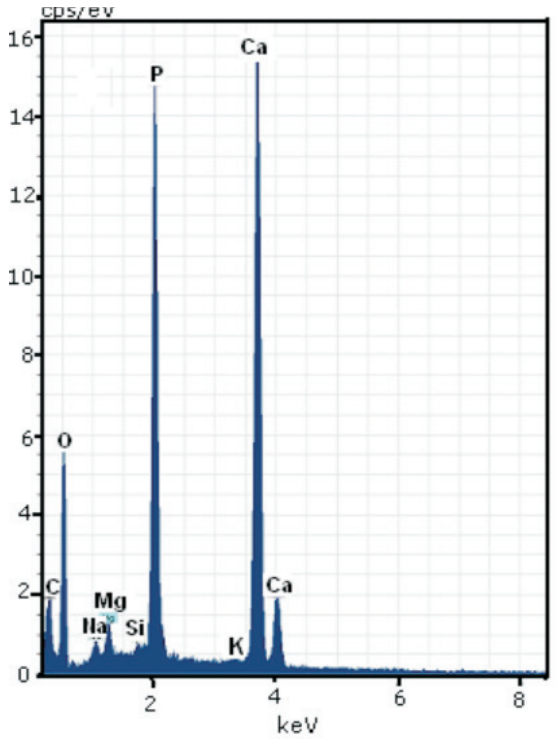


Рис. 4. Спектр элементов в точке 5

3. Взаимоотношение между соседними зонами закономерно и указывает на то, что в строении уролитов отчётливо выделяются ритмы. Ритмичность строения уролитов является главным и важным признаком, характеризующим процессы зарождения, роста и изменений органоминеральных образований, к которым относятся уролиты.

4. Наблюдаются весьма существенные различия в содержании элементов как на границах между ритмами, так и в плоскости шлифа. Наибольшее содержание характерно для кислорода (среднее содержание 34,65 мас.%), азота (среднее содержание 12,06 мас.%), кальция (среднее содержание 9,98 мас.%), углерода (среднее содержание 9,02 мас.%).

5. Результаты исследований, полученные при изучении конкретного шлифа уролита, с определённой степенью осторожности могут быть экстраполированы на другие уролиты, не подвергнутые наблюдению.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Голованова О.А., Борбат В.Ф. Почечные камни. – М.: Медицинская книга, 2005. – 171 с.

2. Голованова О.А. Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека: дис. …д-ра геол.-минер. наук. – СПб., 2007. – 333 с.

3. О химическом составе мочевых камней / А.К. Полиенко, А.А. Грибанова, Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1997. – 5 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 24.12.97, № 3742– В 97.

4. Особенности биохимического состава мочевых камней / А.К. Полиенко, А.А. Грибанова, Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1997. – 6 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 31.12.97, № 3859-В-97.

5. Севостьянова О.А., Полиенко А.К. Структурные особенности ритмической зональности уролитов (мочевых камней). Записки Российского минералогического общества. – 2010. – т. 4.CXXXIX. – № 5. – С. 93–100.

References

1. Golovanova O.A. Biomineralogy of uric, bilious, tooth and salivary stones from a human body: Diss…Dr.geol.-miner/ sciences. SPb, 2007. 333 p.

2. Golovanova O.A., Borbat V.F. Nephroliths. M: Medical book, 2005.

3. About a chemical composition uric Stones / Poliyenko A.K. Gribanova A.A. Tomsk. Polytech. in-t. Tomsk, 1997. 5 p. Russian Dep. in VINITI 24.12.97, no. 3742 Vol. 97.

4. Features of biochemical structure uric Stones / Poliyenko A.K. Gribanova A.A. Tomsk. Polytech. in-t. Tomsk, 1997. 6 p. Russian Dep. in VINITI 31.12.97, no. 3859-B-97. 171 p.

5. Sevostyanova O.A., Poliyenko A.K. Structural features of rhythmic ash value urolithes (uric stones). Notes of the Russian mineralogical society. 2010 . t. 4.CXXXIX. no. 5. pp. 93–100.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ворошилов В.Г., д.г.-м.н., профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 543.48, 661.775.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

Русаков Д.А., Короткова Е.И., Ляпков А.А., Славгородская О.И., Донцов Ю.В.
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, email: rusakovdax@gmail.com

Проведена работа по поиску эффективного антиоксиданта, способного противостоять окислению тримеризованного дициклопентадиена (ДЦПД) кислородом воздуха в нормальных условиях. В работе использовались три антиоксиданта, два из которых имели фенольную природу (Irganox 1010, irganox 1076) и один имел аминную природу (santoflex 6PPD). Также использовался дициклопентадиен с растворенным в нем каучуком марки BUNA 3950 как одна из распространенных модификаций мономера. Методом анализа была выбрана ИК-спектроскопия с использованием Фурье-спектрометра СИМЕКС ФТ-801. На полученных спектрах видна закономерность нарастания двух пиков в области 1700 $см^{-1}$, что предположительно соответствует карбонильной группе. Расчет площадей исследуемых пиков проводился относительно пика 1438 $см^{-1}$. В течениие эксперимента были сняты 4 показания с каждого образца и получена зависимость нарастания пиков окисления от времени. Полученные данные позволяют сделать вывод о наибольшей эффективности антиоксиданта irganox 1010. Также были получены данные о более медленном процессе окисления в ДЦПД, содержащем каучук, чем в чистом ДЦПД.

Ключевые слова: дициклопентадиен, окисление дициклопентадиена, антиоксиданты

INVESTIGATION OF OXIDATION PROCESS IN DICYCLOPENTADIENE WITH DIFFERENT ANTIOXIDANTS BY IR-SPECTROMETRY METHOD

Rusakov D.A., Korotkova E.I., Lypkov A.A., Slavgorodskaya O.I., Doncov Y.V.
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: rusakovdax@gmail.com

A study was done for finding an effective antioxidant which is able to resist the air oxidation of trimerizeddicyclopentadiene (DCPD) under normal atmospherical conditions. Three antioxidants were used: two with a phenolic structure (Irganox 1010 and Irganox 1076) and one with an amine structure (Santoflex 6PPD). DCPD with dissolved BUNA3950 rubber was used as the monomer. The analysis was done using IR-spectroscopy with a SIMEX FT-801 Fourier spectrometer. Received spectra show a tendency of two peaks appearing and increasing in the area of 1700 cm^{-1} that supposedly corresponds to the carbonyl group. The 1438 cm^{-1} peak was used as a standard to calculate the peak area of the investigated peaks. Four readings were registered per sample. The dependence of oxidation on the increase of peak area was established. The data shows that Irganox 1010 has the highest efficiency. It also shows that there is less oxidation when using DCPD with rubber versus pure DCPD.

Keywords: dicyclopentadiene, dicyclopentadiene oxidation, antioxidants

Химия нефти и ее производных в последние полвека занимает одно из лидирующих направлений промышленности и исследовательской работе. Значительная часть современной нефтехимии принадлежит низшим олефинам, таким как этилен и пропилен. Основным их источником остается термические пиролиз углеводородов. При их пиролизе образуется множество побочных продуктов, которые в дальнейшем идут в переработку для получения пластических масс, каучуков, синтетических волокон. Жидкие продукты переработки могут содержать ценные ароматические, алифатические и циклические углеводороды. Пиролиз является одним из основных источников бензола, ксилолов, циклопентена, изопрена, нефтеполимерных смол и циклопентадиена [1, 3].

С увеличением потреблением этилена и пропилена увеличился выход одного из побочных продуктов их переработки – циклопентадиена (ЦПД) а также его димера – дициклопентадиена (ДЦПД). C_5 и C_9 фракция пиролиза может содержать от 20 до 50% ЦПД и его димера [2]. В последнее время за рубежом ДЦПД стал одним из наиболее востребованных мономеров для получения термореактивных полимеров и сырьем для тонкого органического синтеза. В России ДЦПД используется лишь в незначительной степени, только несколько крупных предприятий использует полидициклопентадиен в качестве конструкционного материала. Получаемый из ДЦПД термореактивный сшитый полимер обладает уникальными свойствами – низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью к воздействию химических реагентов, а также механической устойчивостью при низких и высоких температурах [4].

Дициклопентадиен (трициклододека-3,8-диен) – бесцветное кристаллическое вещество обладающее резким запахом. Существует в экзо- и эндо-форме, используемый в промышленности мономер ДЦПД содержит 98% эндо-формы и 2% экзо-формы.

Экзо-форма ДЦПД в несколько раз более активнее, чем эндо-форма, что связанно со стерическими особенностями [6]. Молекула ДЦПД содержит 2 цикла – норборненовый и пентеновый цикл, в каждом из циклов имеется двойная связь. Двойная связь в норборненовом кольце более активна и может легко вступать в реакции присоединения, в том числе с кислородом воздуха. Именно по этой причине мономер ДЦПД с легкостью окисляется на воздухе и требует введения стабилизаторов или хранения и работы с ним в инертной атмосфере.

ДЦПД является ценным продуктом для получения новых полимерных конструкционных материалов. Вступая в реакцию метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization – ROMP), ДЦПД образует сначала линейный, а затем сшитый трехмерный полимер. Под действием катализатора (катализаторы Граббса 1-го и 2-го поколения) сначала происходит раскрытие двойной связи в норборненовом кольце, а затем раскрытие связи в циклопентеновом с образованием сшитого полимера [5]. Схема протекания реакции представлена на рис. 1. Получаемый таким образом полимер имеет высокую твердость, модуль упругости на изгиб, но при этом малую ударную прочность по Изоду. Для уменьшения хрупкости и для повышения его эксплуатационных качеств вводятся различные добавки, в том числе каучуки и смолы [7].

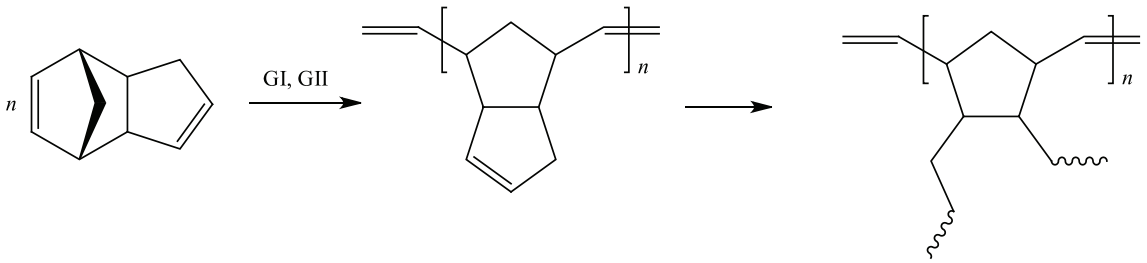


Рис. 1. Схема протекания реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) в дициклопентадиене под действием катализатора Граббса

Как уже было сказано выше, ДЦПД подвержен окислению в воздушной атмосфере. Наличие кислородосодержащих примесей в значительной мере препятствует протеканию процесса полимеризации, и поиск эффективных стабилизирующих добавок является одним из приоритетных направлений в химии ДЦПД.

Материалы и методы исследования

Для проведения эксперимента использовался свежеприготовленный дициклопентадиен, содержащий трициклопентадиен, в количестве около 8 % по массе. Подготовка мономера проводилась путем кипячения раствора под металлическим натрием с последующей перегонкой на роторном испарителе в инертной атмосфере азота. Все манипуляции с мономером, кроме самого эксперимента, проводились в инертной атмосфере для предотвращения начала окислительного процесса. Образец, содержащий каучук марки BUNA 3950, готовился отдельно путем растворения мелко нарезанного каучука в горячем растворе ДЦПД с перемешиванием в атмосфере азота. Во всех случаях, кроме специально оговоренных, под ДЦПД подразумевается ДЦПД, содержащий 8 % тримера. Для эксперимента было получено 5 образцов:

1) чистый ДЦПД;

2) ДЦПД, содержащий растворенный в нем каучук BUNA 3950 (5 % по массе);

3) ДЦПД с растворенным в нем стабилизатором марки irganox 1076 (1 % по массе);

4) ДЦПД с растворенным с нем стабилизатором марки irganox 1010 (1 % по массе);

5) ДЦПД с растворенным в нем стабилизатором santoflex 6PPD.

Растворение стабилизаторов проводилось на ультразвуковой водяной бане в течении 15 минут. Полученные растворы переливались в химические стаканы объемом 50 мл, одинаковой формы и диаметра, после чего помещались в условия комнатной температуры и постоянно циркулируемого воздушного потока. С определенными временными интервалами проводилась съемка ИК-спектров на Фурье-спектрофотометре СИМЕКС ФТ-801. В итоге для каждого из пяти образцов было получено 4 ИК-спектра, снятых в течении 50 календарных дней. Получаемые спектры обрабатывались в программе ACD Labs 10.0

Результаты исследования и их обсуждение

В результате работы были получены данные о площадях двух пиков, возникающих в области 1700 $см^{-1}$. Также были получены данные о площади пика 1438 $см^{-1}$, что соответствует CH_2-группе. Относительно данного пика делался расчет исследуемых пиков. Площади пиков в области 1700 $см^{-1}$ растут с течением времени, что позволяет говорить о том, что эти пики соответствуют окисленным формам ДЦПД. Предположительно происходит присоединение кислорода в норборненовом кольце с образование эпоксидной и карбонильной группы. Данные предположения также подтверждаются раннее проведенными нами исследовани-

ями, в которых окисленный ДЦПД анализировался методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической приставкой. Полученные данные подтвердили наличие эпоксидной и кетонной группы в норборненовом кольце ДЦПД. Полученные данные о площадях пиков в ИК-спектрах представлены в таблице.

Площади пиков используемые в расчетах

Образец	Время между снятием спектров, сутки	Площади пиков спектра в указанных областях, $см^{-1}$		
		1438	1716	1697
1. Чистый ДЦПД	0	273	2,7	2,76
	8	267	3,62	12,4
	29	269	4,76	15,74
	47	143	6,78	10,8
2. ДЦПД + Buna 3950	0	247	5,06	6,13
	8	232	5,55	5,95
	29	236	6,15	8,9
	47	243	6,88	15,3
3. ДЦПД + irganox 1076	0	270	3,32	4,23
	8	240	3,58	4,5
	29	304	11,2	15,66
	47	159	8,4	11,3
4. ДЦПД + irganox 1010	0	284	2,93	3,4
	8	255	3,15	7,15
	29	230	4,3	8,3
	47	238	4,7	9,54
5. ДЦПД + santoflex 6PPD	0	273	1,73	2,12
	8	270	2,9	5,86
	29	257	4,52	8,57
	47	266	4,96	12,2

На основе полученных данных были построены графики, на основании которых был выявлен ряд закономерностей.

Во-первых, в чистом ДЦПД в воздушной атмосфере происходит нарастание двух пиков в ИК-спектре, в области 1700 $см^{-1}$. Одновременно с этим происходит помутнение раствора ДЦПД с образованием желтого осадка. К концу опыта мономер теряет способность к полимеризации на рутениевом катализаторе. График нарастания пиков представлен на рис. 2.

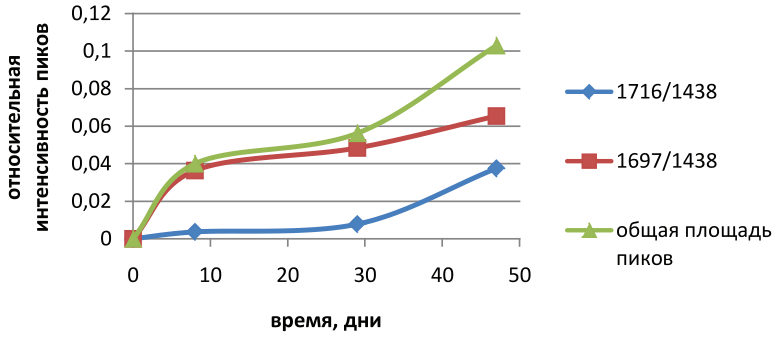


Рис. 2. График зависимости нарастания пиков окисления от времени в чистом ДЦПД

Во-вторых, при включении каучука BUNA 3950 в массу мономера происходит уменьшение интенсивности нарастания пиков в области 1700 $см^{-1}$. Мономер не теряет способности вступать в реакцию полимеризации. График нарастания пиков в ДЦПД с каучуком представлен на рис. 3.

В-третьих, при введении в массу мономера стабилизаторов происходит уменьшение нарастания пиков окисления. Эффективнее всего себя показывает фенольный антиоксидант irganox 1010, в образце, содержащем данный стабилизатор, пики окисления наименее выражены. По окончании эксперимента ДЦПД не потерял способность к полимеризации. График нарастания пиков окисления представлен на рис. 4.

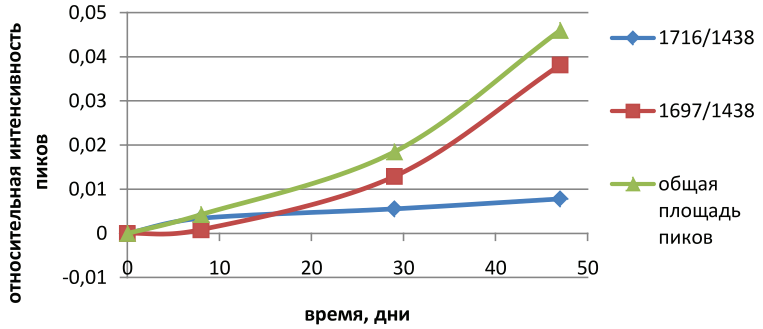


Рис. 3. График зависимости нарастания пиков окисления от времени в ДЦПД, содержащем каучук

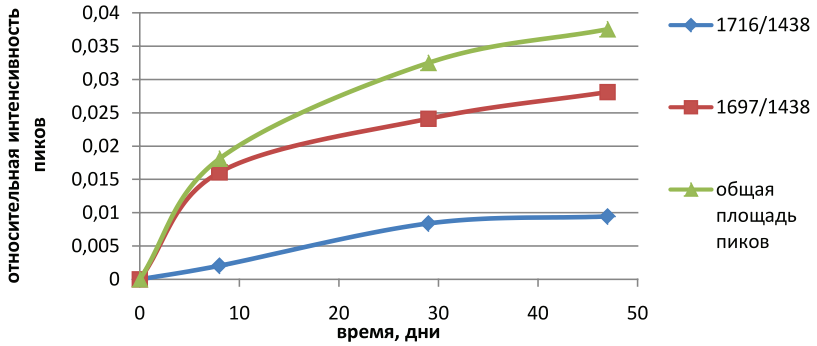


Рис. 4. График зависимости нарастания пиков окисления от времени в ДЦПД, содержащем стабилизатор irganox 1010

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать ряд выводов. При хранении ДЦПД в воздушной атмосфере он легко вступает в реакцию с кислородом воздуха. Это подтверждается образованием двух пиков в области 1700 $см^{-1}$, соответствующей карбонильным группам. При наличии в мономере растворенного каучука, процесс окисления происходит медленнее, чем в чистом ДЦПД. Наиболее эффективным показывает себя антиоксидант фенольной природы, имеющий в своей структуре четыре фенольных кольца и предотвращающий образование перекисных радикалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.

2. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза / Е.М. Варшавер, Л.В. Козодой, В.М. Костюченко, Р.Ц. Долуханов // Химия и технология топлив и масел – 1974. – № 3. – С. 7–9.

3. Стратегия развития химической и нефтехимической промышленности России на период до 2015 г. – М., 2008 – 71 с.

4. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, – New York. 2005. – 142 pp.

5. Rule J.D., Moore J.S. ROMP Reactivity of endo- and exo-Dicyclopentadiene. // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – P. 7878–7882.

6. Nomura K., Takahashi S., Imanishi Y. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene macro monomer using Mo(CHCMe2Ph)(NAr)(OR)2 as the initiator // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 4345–4350.

7. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis. A: Chemical. – 2004. – Vol. 213. – P. 39–45.

References

1. Braginskiy O.B., Mirovaya neftekhimicheskaya promishlenost M.: Nauka, 2003 556 p.

2. Varshaver E.M., Kozodoy L.V., Kostyuchenko V.M., Dolukhanov R.TS. K voprosu povysheniya effectivnosti ispolzovaniya pobochnykh productov piroliza // Khimiya I tekhnologiyatopliv I masel. 1974. no. 3 pp. 7–9.

3. Strategiya razvitiya khimicheskoy I neftekhimicheskoy promyshlennosti Rossiina period do 2015. Moskva, 2008. 71 p.

4. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 2005. 142 pp.

5. Rule J.D., Moore J.S. ROMP Reactivity of endo- and exo-Dicyclopentadiene // Macromolecules 2002. Vol. 35. pp. 7878–7882.

6. Nomura K., Takahashi S., Imanishi Y. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene macro monomer using Mo(CHCMe$_2$Ph)(NAr)(OR)$_2$ as the initiator. // Polymer. 2000. Vol. 41. pp. 4345–4350.

7. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis. A: Chemical 2004. Vol. 213. pp. 39–45.

Рецензенты:

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Пестряков А.Н., д.х.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям, заведующий кафедрой технологии органических веществ и полимерных материалов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 551.48:528.77

МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ФАКТИЧЕСКОГО И ДОПУСТИМОГО ВЛИЯНИЯ ХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КАЧЕСТВО ПРЕСНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Савичев О.Г.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: OSavichev@mail.ru

Предложена интерпретация регионального гидрохимического фона как математического ожидания логнормально распределённой случайной величины, аппроксимируемого средним геометрическим. Выявлены общие закономерности формирования гидрохимического фона и условия превышения российских нормативов качества вод уже на его уровне. Показано, что базовые реакции, определяющие региональные особенности химического состава пресных природных вод, устанавливаются на стадиях склонового, подповерхностного и подземного стока. Предложено использовать для гидрохимических расчётов концентрации веществ, вычисленные с вероятностью, соответствующей наивысшей категории водозаборов на исследуемом водном объекте. Разработана методология определения фактического и прогнозного влияния сбросов загрязняющих веществ на химический состав и качество пресных природных вод на основе сравнения соответствующих показателей с гидрохимическим фоном с учётом функции источника поступления вещества в водный объект. Рассмотрены различные варианты вида этой функции.

Ключевые слова: оценка состояния водных объектов, нормирование сбросов, загрязняющие вещества, гидрохимический фон

METHODOLOGY OF THE ESTIMATION OF ACTUAL AND ASSUMPTION PERMISSIBLE ANTROPOGENICIMPACT ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND QUALITY OF FRESHNATURALWATERS

Savichev O.G.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: osipova@tpu.ru

An interpretation on the hydrochemical background as the expectation of the lognormal distribution of the random variable approximated by the geometric mean is obtained. The general regularities of the formation of hydrochemicalbackground are identified. The conditions for exceeded Russian water quality standards are at its level. The basic reactions that determine the regional characteristics of the chemical composition of natural fresh waters are set in the steps of the surface and subsurface runoff. Proposed to use for hydrochemical calculations of the concentration of substances determined with a probability corresponding to the highest category of water intake structure at the test site. A methodology of definition actual and permissible impact of polutiondumps on a chemical composition and quality of fresh natural waters is developed on the basis of comparison of corresponding parameters with a hydrochemical regional background in view of function of a source of receipt of substance in water object. Different variants of type of this function are considered.

Keywords: an estimation of a condition of water objects, normalization of the dumps, polluting substances, a hydrochemical background

Определение фактического и прогнозируемого влияния сбросов загрязняющих веществ (ЗВ) на химический состав и качество природных вод представляет собой одну из важнейших задач геоэкологии и геохимии вод, в рамках решения фундаментальной проблемы, прогноза изменений окружающей среды и климата. В настоящее время теоретические исследования в этом направлении проводятся во многих ведущих научных центрах мира, но на практике для оценки антропогенного влияния на водные объекты на территории Российской Федерации используется подход, основанный на:

1) сравнении измеренных концентраций вещества с предельно допустимыми (ПДК) значениями, установленными для всей страны;

2) применении модели формирования химического состава поверхностных вод, учитывающей их смешение со стоками и разложение вещества по реакции, описываемой обыкновенным дифференциальным уравнением первого порядка:

$$C_x = C_0 \cdot f\left(C\right) = \frac{Q_b \cdot C_b \cdot \gamma + Q_w \cdot C_w}{Q_b \cdot \gamma + Q_w} \cdot \exp\left(-k_c \cdot \tau\right), \quad (1)$$

где C_x – концентрация вещества в воде в контрольном створе, расположенном на расстоянии x от выпуска сточных вод; C_0 – начальная концентрация вещества в зоне смешения; $f(C)$ – функция источника; C_b и Q_b – концентрация вещества в поверхностных водах и расход воды до поступления в сточные воды; C_w и Q_w – концентрация вещества в сточных водах и их расход; g – коэффициент смешения; k_c – константа самоочищения; t – время добегания от выпуска сточных вод до расчётного створа [2].

Данный подход, на первый взгляд, отличается простотой и рациональностью, однако при его использовании возникает целый ряд вопросов. В частности, использование принципа аддитивности воздействий ЗВ приводит к условию:

$$\sum_{\Omega} \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \le 1, \qquad (2)$$

где C_i и ПДК_i – фактическая и предельно допустимая концентрации вещества в контрольном створе исследуемого объекта; W – множество, соответствующее какому-либо лимитирующему признаку вредности или группе веществ 1–2 классов опасности. Очевидно, что в предельном состоянии W может включать не менее 30–50 веществ. Соответственно для выполнения условия (2) необходимо, чтобы концентрация каждого вещества была в 30–50 раз меньше ПДК, что пока вряд ли возможно. Следует также отметить, что модель (1) может адекватно описывать гидрохимические процессы далеко не всегда, а её простота исчезает при попытке учесть с помощью многочисленных коэффициентов разнообразные природно-техногенные условия [5]. Кроме того, определение параметра C_b в уравнении (1), имеющего смысл фоновой концентрации, теоретически недостаточно обосновано и, как правило, сводится к оценке верхнего предела среднего арифметического, что и определило цель исследования – разработку оптимальной методологии определения фактического и прогнозируемого антропогенного влияния (в виде сбросов ЗВ) на химический состав и качество природных вод. Апробация предлагаемой методологии выполнена по данным, полученным при участии автора в Томском политехническом университете и ОАО «Томскгеомониторинг» в 1994–2013 гг. в различных природных зонах Западной и Восточной Сибири.

Результаты исследования и их обсуждения

С учётом указанных выше недостатков определения качества вод и нормативов сбросов ЗВ предлагается методология, базирующаяся на принципах:

1) учёта региональных природных условий;

2) приближения свойств антропогенных объектов к свойствам природно-антропогенных, а природно-антропогенных – к природным;

3) реалистичности природоохранных мероприятий.

В рамках реализации двух первых принципов количество фактических концентраций веществ в водах приёмника стоков должно сравниваться с региональным фоном, сложившимся в данных зональных гидроклиматических условиях и представляющим собой математическое ожидание концентрации в створе вне явного воздействия сбросов стоков E ($\ln C_b$):

$$E\left(\ln C_b\right) = a_0 - \sum_{j=1}^{M-1} a_j \cdot E\left(\ln C_j\right), \qquad (3)$$

где a_0, a_j – константы; M – количество веществ, участвующих в Y химических реакциях, за счёт которых формируются основные черты химического состава вод при определённой средней интенсивности водообмена [5]. При условии нормального распределения $\ln C_x$ можно предположить, что концентрации веществ будут подчиняться логнормальному распределению, а математическое ожидание соответствовать среднему геометрическому, что подтверждается результатами литохимических исследований ряда авторов [4].

Отклонения от фоновых значений во многом определяются колебаниями водного стока, причём наиболее значительные изменения химического состава вод (свыше 0,5 % по сравнению с предыдущим значением) обычно приурочены к диапазону колебаний модулей водного стока до 0,5–1,0 л/(с·км^2). В частности, изменения более 5 % наблюдаются при модулях водного стока менее 0,03 л/(с·км^2) в лесостепи, 0,05 л/(с·км^2) – в тайге и 0,04 л/(с·км^2) – в горных районах (рис. 1). Следовательно, базовые химические реакции, определяющие основные особенности химического состава вод, устанавливаются на стадии формирования склонового, подповерхностного и подземного стока.

На стадии руслового стока, особенно при модулях более 10–15 л/(с·км^2), перечень этих реакций, возможно, меняется (например, в течение года), но уже не так значительно. При этом важным критерием «отбора» тех или иных реакций, как это было показано в [7], является соотношение времени их протекания в водной среде и движения водных масс. Последний фактор регулируется климатическими, геоморфологическими и геоботаническими условиями, влияние которых можно в первом приближении количественно выразить через уклон J и коэффициент шероховатости x поверхности стекания, характерный для определённых типов рельефа, площадь водосбора F, соотношение его длины L и средней ширины B.

Анализ зависимости времени бассейнового добегания воды от перечисленных характеристик свидетельствует о том, что

в зоне тайги время добегания и, соответственно, перечень реакций и содержание растворённых солей в речных водах при модуле водного стока 1 л/(с·км^2) будут больше соответствующих показателей для горно-таёжных районов, для которых характерны более значительные уклоны, и меньше, чем для лесотундры и тундры, где шероховатость водосборной поверхности в целом несколько меньше (рис. 2). На равнинных территориях от тайги до степи возрастает испарение и уменьшается эффективное атмосферное увлажнение, в результате чего в лесостепи и степи для обеспечения того же, что и в тайге, водного стока требуется бóльшая площадь водосбора, в связи с чем для рек лесостепи и степи с тем же модулем стока (как и в тайге) характерно бóльшее время добегания.

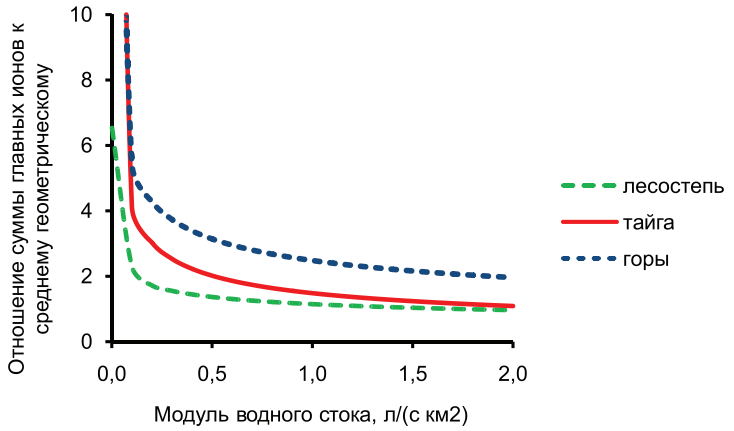


Рис. 1. Зависимость изменения отношения суммы главных ионов в речных водах Сибири к среднему геометрическому (для природной зоны) от модуля водного стока

Таким образом, зональное изменение атмосферного увлажнения, испарения, водного стока, геоботанических условий определяет закономерное уменьшение общего содержания растворённых солей от степи до тундры, более высокий уровень содержания органических веществ в зонах тундры, лесотундры и тайги и как, следствие, повышенное содержание продуктов их трансформации в условиях недостаточного насыщения воды кислородом (например, NH_4^+ и NO_2^-) и соединений органических кислот и ряда металлов, причём часть этих соединений (гуматы кальция, магния и т.д.) малорастворимы и отлагаются при благоприятных условиях (в пойме на спаде половодья), либо накапливаются в водной среде (сульфаты железа). В результате даже на уровне средних геометрических значений ряда показателей отмечается повсеместное нарушение нормативов качества для водных объектов хозяйственно-питьевого ($ПДК_{хп}$) и рыбохозяйственного ($ПДК_{рх}$) назначения.

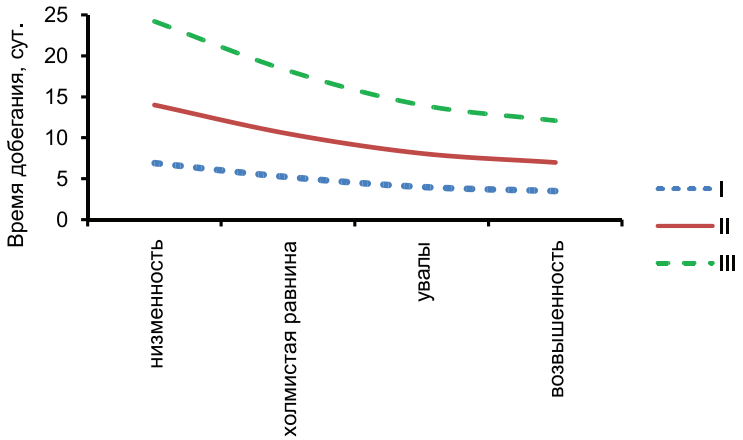


Рис. 2. Зависимость времени бассейнового добегания воды при модуле водного стока 1 л/(с·км^2) и разных типах рельефа; расчёт по формулам Шези–Маннинга для F = 5000 км^2, L = 143 км, коэффициентах шероховатостих, соответствующих:
I –ровной чистой поверхности с низкой травой или естественному прямому земляному руслу (x = 0,025); II –территории, покрытой густым кустарником, или заросшему руслу (x = 0,08); III –сплошь заросшей местности таёжного типа (x = 0,2)

Использование же «фоновых» концентраций, вычисленных согласно [3] как верхний предел среднего арифметического, автоматически приводит к нормированию сбросов ОВ по $БПК_5$ и Б.О., фенолов, веществ, идентифицируемых как «нефтепродукты», NO_2^-, NH_4^+, PO_4^{3-}, Fe, Mn, Cu, Zn, Al по соответствующим нормативам качества, что приводит к неоправданному увеличению платежей, не соответствующему ни региональным условиям формирования качества вод, ни фактическому воздействию на водный объект.

Необходимо отметить, что примерно одно и то же время добегания (а также и перечень базовых химических реакций) может определяться сочетанием разных факторов, причём они по отдельности и как единый комплекс являются в целом случайными величинами. Соответственно случайной величиной является и концентрация вещества, что, с одной стороны, приводит к формированию размытых границ между природными зонами и сезонами гидрохимического года, а с другой – обусловливает целесообразность использования при оценке качества вод, моделировании, прогнозе и нормировании допустимых воздействий на водные объекты статистических параметров распределения, а не срочных значений гидрохимических показателей. Это относится как к водам приёмника сточных вод, так и непосредственно к сточным водам. В частности, расчётная концентрация вещества в сточных водах при проектировании систем природообустройства и водопользования может быть получена как концентрация с вероятностью, соответствующей максимальной категории водозаборов, расположенных на этом же водном объекте в зоне влияния источника загрязнения (категории: I – 1 %; II – 3 %; III – 5 %), а в случае их отсутствия – III категории. Расчёт проводится на основе логнормального распределения. При наличии в гидрохимических наблюдениях значений менее чувствительности используемого метода используется её половина [6].

Реализация второго и третьего принципов предполагает использование подхода к определению допустимой концентрации ЗВ в сточных водах $C_{w,\lim}$ на основе сравнения двух выборок объёмом N в условно фоновом C_b и нарушенном C_x состояниях. Возможность подобного подхода связана с тем, что смысл расчета нормативов допустимого сброса (НДС) как раз и состоит в нахождении такого уровня антропогенного воздействия на водный объект, при котором его (фоновое) состояние существенно не меняется, что при ряде допущений позволяет преобразовать критерий Стьюдента к виду:

$$C_{w,\lim} \le C_b \cdot \left(\frac{k_w}{f(C)} - k_w + 1 \right) + \frac{k_w}{f(C)} \cdot k_{S,\alpha} \cdot \sigma \cdot \sqrt{\frac{2}{N}}, \qquad (4)$$

где k_w – кратность разбавления сточных вод; $k_{S,a}$ – значение критерия Стьюдента при уровне значимости a (5 %); s – среднее квадратическое отклонение, рассчитанное для выборки объёмом N [5].

Величина k_w для уже существующих предприятий может быть определена по данным наблюдений за предшествующий период действия НДС, а для проектируемых выпусков – по нормативным значениям или равным единице. Функция источника $f(C)$ для так называемых «консервативных» веществ может быть условно приравнена к единице, а для «неконсервативных» – устанавливается в соответствии с общей моделью трансформации химического состава вод. Например, для речных и озёрных вод величина $f(C)$ может быть принята по уравнению (1), для болотных (и озёрных) – по (5), для диффузного поверхностного и подповерхностного стока, а также донных отложений водотоков – по (6):

$$C_x = C_0 \cdot f(C) = C_w \cdot \exp\left(-\frac{k_c \cdot x^2}{2 \cdot \left(D_c - \frac{Q_w}{\phi \cdot h_a} \right)} \right), \qquad (5)$$

где D_c – коэффициент диффузиии; j –угол сектора распространения сточных вод; h_a – средняя глубина водоёма [1]; для болот используется половина глубины деятельного горизонта торфяной залежи;

$$C_x = C_0 \cdot f(C) = C_z \cdot \frac{Y_z}{Y} \cdot \left(\frac{F_z}{F} \right)^{\mu}, \qquad (6)$$

где C_z – концентрация вещества в исследуемом компоненте на площади водосбора

F_z без выраженной русловой сети (один из вариантов $C_z = C_w$); Y и Y_z– значения слоя водного стока, формирующегося на всей площади водосбора Fи его части без выраженной русловой сети F_z; m – коэффициент, зависящий от величины k_c и соотношения слоя стока и средней глубины потока. При этом отметим, что уравнение (5) получено при схематизации водного потока в виде радиально расходящегося потока, а уравнение (6) – в виде радиально сходящегося.

Общая оценка как фактического, так и расчётного (прогнозного) состояния водного объекта может быть получена с помощью известного в геохимии показателя Z_c путём выявления отклонений от регионального фона:

$$Z_C = \sum_{i=1}^{\eta} \frac{C_i}{C_{b,i}} - (\eta - 1), \qquad (7)$$

где h – количество веществ с концентрациями выше фоновых значений в l и более раз. В зависимости от величины Z_c определяется одна из пяти категорий:

1) при $Z_c < 8$ – «минимальный»;
2) $Z_c = 8–16$ – «слабый»;
3) $Z_c = 16–32$ – «средний»;
4) $Z_c = 32–128$ – «сильный»;
5) $Z_c > 128$ – «максимальный» [6].

Общую оценку состояния поверхностных водных объектов выше и ниже выпуска сточных вод предлагается выполнять путём выбора одной из пяти категорий, которой соответствует более α всех проб за расчётный период, а дифференциацию веществ по генезису – по соотношению суммарного поступления вещества по сосредоточенным (S_c) и распределённым по водосбору источникам загрязнения ($S_д$) к гидрохимическому стоку G. Как показал опыт составления гидрохимических балансов для рек Сибири, к категории «природных» целесообразно отнести вещества, для которых величина $(S_c + S_д)/G$ меньше 5 %, к «преимущественно природным» – при $5\% \le (S_c + S_д)/G \le 20\%$; к «природно-антропогенным» – в прочих случаях [5].

Заключение

Предложена методология определения фактического и прогнозного влияния сбросов ЗВ на химический состав и качество природных вод, включающая:

1) определение регионального гидрохимического фона как математического ожидания логнормально распределённой случайной величины, аппроксимируемого со средним геометрическим для однородного периода (по величине водного стока);

2) определение допустимой концентрации вещества в сточных водах по условию (4) с учётом типа водного объекта, в зависимости от которого выбирается функция источника;

3) оценку качества воды с помощью критерия (7) на основе сравнения расчётных концентраций с гидрохимическим фоном; расчётные концентрации определяются с учётом категории водозаборов, расположенных на этом же водном объекте, а в случае их отсутствия – для III категории.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Караушев А.В. Речная гидравлика. – Л.: Гидрометеоиздат, 1969. – 416 с.

2. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей. – М.: МПР России, 2007. – 37 с.

3. Методические указания. Проведение расчётов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. – М.: Росгидрометслужба, 2001. – 68 с.

4. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высш. школа, 1979. – 423 с.

5. Савичев О.Г. Проблемы нормирования сбросов загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты // Вода: химия и экология. – 2010. – № 9. – С. 35–39.

6. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1: 200000. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 92 с.

7. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

References

1. Karaushev A.V. The river hydraulics. L.: Hydrometeoizdat, 1969. 416 p.

2. A technique of development of specifications of allowable dumps of substances and microorganisms in water objects for water-users. M.: MPR, 2007. 37 p.

3. Methodical instructions. Carrying out of calculations of background concentration of chemical substances in water of rivers. M.: Roshydromet, 2001. 68 p.

4. PerelmanA.I. The geochemistry. M.: Vys.shkola, 1979. 423 p.

5. SavichevO.G. Problems of normalization of dumps of polluting substances in superficial water objects // Water: chemistry and ecology. 2010. no. 9. pp. 35–39.

6. Requirements to manufacture and results multi-purpose geochemical mapping forscale 1: 200000. M.: INGRE, 2002. 92 p.

7. Schwartsev S.L. The hydrogeochemistry of a hypergeneze zone. M.: Nedra, 1998. 366 p.

Рецензенты:

Строкова Л.А., д.г.-м.н., профессор кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеологии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Арбузов С.И., д.г.-м.н., профессор, кафедра геоэкологии и геохимии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 54.04.001.2

РАЗРАБОТКА РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

[1,2]Самборская М.А., [2]Лактионова Е.А., [1]Машина В.В.

[1]ФГБОУ ВПО НИ «Томский политехнический университет», Томск, e-mail: sma@tpu.ru;
[2]ООО НПЦ «Ноосфера», Томск, e-mail: e.laktionova@kemoil.ru

Получен набор уравнений расчета эксплуатационных свойств моторного топлива. Методы расчета предназначены для использования в программах компьютерного моделирования и проектирования химико-технологических процессов переработки нефти. Методы расчета могут использоваться в алгоритмах управления процессами, основанных на математических моделях, для контроля качества продуктов в режиме реального времени. Компьютерные программы моделирования химико-технологических систем являются современным инструментом расчета оптимальных технологических параметров, что особенно актуально в ситуации изменения качества сырья. Возможность прогнозирования характеристик товарных продуктов позволяет осуществлять оптимальное управление качеством продуктов в режиме реального времени. Полученный набор уравнений может использоваться для экспресс-методов определения эксплуатационных свойств. Особую ценность данные методы расчета представляют для использования в компьютерных программах для моделирования и проектирования химико-технологических процессов переработки нефти и для разработки алгоритмов управления процессами, основанных на математических моделях.

Ключевые слова: моторные топлива, эксплуатационные характеристики, расчётные методики

DEVELOPMENT METHODS OF CALCULATION FOR OPERATIONAL PROPERTIES OF MOTOR FUELS

[1,2]Samborskaya M.A., [2]Laktionova E.A., [1]Mashina V.V.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: sma@tpu.ru;
[2]ООО НПЦ «Ноосфера», Tomsk, e-mail: e.laktionova@kemoil.ru

The set of equations for operational properties of motor fuels calculation was developed. Methods of calculation are intended for use in computer simulation and design of refineries. Methods can be used in process control algorithms based on mathematical models for on-line control of product quality. Computer modeling software chemical engineering systems are a modern tool of optimum process parameters, which is especially important in a situation of change in the quality of raw materials. The possibility of predicting the characteristics of commercial products allows optimal quality control of products in real time. The resulting set of equations can be used for rapid methods for determining performance properties. Especially valuable data calculation methods are to be used in computer programs for simulation and design of chemical processes of refining and development of algorithms for process control based on mathematical models.

Keywords: motor fuels, operational properties, methods of calculation

В настоящее время производства нефтеперерабатывающей отрасли ориентированы на выпуск бензинов и дизельных топлив в соответствии с категориями качества Евро 4 и Евро 5. Набор технологий, обеспечивающих выпуск перечисленных топлив, существенно влияет на рентабельность предприятий [5].

Компьютерные программы моделирования химико-технологических систем являются современным инструментом расчета оптимальных технологических параметров, что особенно актуально в ситуации изменения качества сырья. Возможность прогнозирования характеристик товарных продуктов позволяет осуществлять оптимальное управление качеством продуктов в режиме реального времени.

Обязательному контролю и указанию в паспорте продукции в соответствии с Техническим регламентом [9] подлежат следующие температурные характеристики: у дизельных топлив – температура вспышки $\left(t^{з}_{всп}\right)$ в закрытом тигле, предельная температура фильтруемости (ПТФ); у топочного мазута – температура вспышки в открытом тигле $\left(t^{о}_{всп}\right)$; у топлив для реактивных двигателей – температура начала кристаллизации $t_{крист}$, температура замерзания $t_{заст}$, $t^{з}_{всп}$, у авиационного бензина – $t_{крист}$; у судового топлива – $t^{з}_{всп}$. Температуру начала кристаллизации часто оценивают по температуре помутнения $t_{пом}$. Расчёт перечисленных температурных характеристик посредством компьютерных программ либо недостаточно точен, либо невозможен, в связи с чем осложняется интерпретация результатов моделирования и оптимизации.

Согласно данным [11], существуют следующие взаимосвязи:

– $t^{з}_{всп} = f\left(t_{нк}\right)$;

– $t_{пом} = f\left(t_{кк}, t_{10-90\%}\right)$;

– $\text{ПТФ} = \left(t_{кк}, t_{10-50\%}\right)$.

Авторами выполнен анализ существующих уравнений для расчёта температур

вспышки, замерзания, фильтруемости, помутнения по плотности и фракционному составу. Целью данного исследования является выбор существующих и разработка новых адекватных методов расчёта эксплуатационных характеристик моторных топлив.

Существует несколько уравнений расчёта $t_{\text{всп}}$ дизельного топлива.

Вычисления $t_{\text{всп}}$ по линейной зависимости [10] от цетанового числа по формуле (1) свидетельствуют о большей погрешности расчётов для зимнего дизельного топлива (табл. 1) согласно значениям дисперсий воспроизводимости S, определяемым по формуле (2) [8]:

$$t_{\text{всп}} = 0{,}675 \cdot A + 30{,}8, \qquad (1)$$

где A – цетановое число.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta(t_{\text{расч}}^{(i)} - \overline{t_{\text{эксп}}})^2}{n-1}}, \qquad (2)$$

где n – число экспериментальных точек; $t_{\text{расч}}^{(i)}$ – расчётное значение в точке i; $\bar{t}_{\text{эксп}}$ – среднее арифметическое экспериментальное значение.

Таблица 1

Сравнительные значения температур вспышки (°С) для прямогонных дизельных фракций, полученных в летнем и зимнем режиме

№ п/п	Летний режим			Зимний режим		
	$t_{\text{всп}}^{\text{эксп}}$	$t_{\text{всп}}^{\text{расч}}$	ΔT	$t_{\text{всп}}^{\text{эксп}}$	$t_{\text{всп}}^{\text{расч}}$	ΔT
1	59	66,91	7,91	55	65,59	10,59
2	53	65,76	12,76	47	65,76	18,76
3	57	66,12	9,12	56	64,56	8,56
4	59	66,08	7,08	52	64,71	12,71
5	56	66,92	10,92	53	64,30	11,30
6	58	66,42	8,42	48	65,30	17,30
7	60	65,43	5,43	58	65,47	7,47
8	67	65,08	1,92	59	65,64	6,64
9	62	65,17	3,17	51	64,61	13,61
10	56	66,68	10,68	51	66,00	15,00
S, °C	7,4			12,2		

Примечание. Здесь и далее ΔT – абсолютная погрешность, °С.

Авторами сопоставлены результаты расчётов $t_{\text{всп}}$ как функции плотности и отдельных характеристик фракционного состава несколькими способами [1, 2, 12].

1. $t_{\text{всп}} = f\left(\rho_{4\text{н.к}}^{20}, t\right)$:

$$t_{\text{всп.}} = 310\rho_4^{20} - 291 + 0{,}635t_{\text{н.к}} + \exp(-6{,}125\ln t_{\text{н.к}} + 31{,}125), \qquad (3)$$

где $t_{\text{н.к}}$ – температура выкипания 1,5 % нефтепродукта по ИТК, °С.

Формула (3) используется для определения температуры вспышки в интервале от 20 до 300°С по ГОСТ 6356-75 [5] и ГОСТ 4333-87 [2] для остатков $\left(0{,}765 \le \rho_4^{20} \le 1{,}0\right)$ перегонки сернистых и высокосернистых нефтей.

2. $t_{\text{всп}} = f\left(t_{\text{н.к}}, t_{5\%}, t_{10\%}\right)$:

$$1/t_{\text{всп.}} = -0{,}0145168 + (2{,}84947/\ T_{\text{mod}}) + (1{,}903 \cdot 10^{-3})\ln\ T_{\text{mod}}, \qquad (4)$$

где $T_{\text{mod}} = \dfrac{t_{\text{н.к}} + t_{5\%} + t_{10\%}}{3}$, °R.

Здесь все температуры – в °R [10].

3. $t_{\text{всп}} = f\left(t_{10\%}\right)$:

$$t_{\text{всп}} = -124{,}72 + 0{,}70704 \cdot t_{10\%} \qquad (5)$$

Здесь $[t_{10\%}, t_{\text{всп}}] = {}^{\circ}F$ [10].

Сравнительный расчёт температур вспышки формулами (3)–(5) показал, что наиболее точные результаты (табл. 2) получены по уравнению (5).

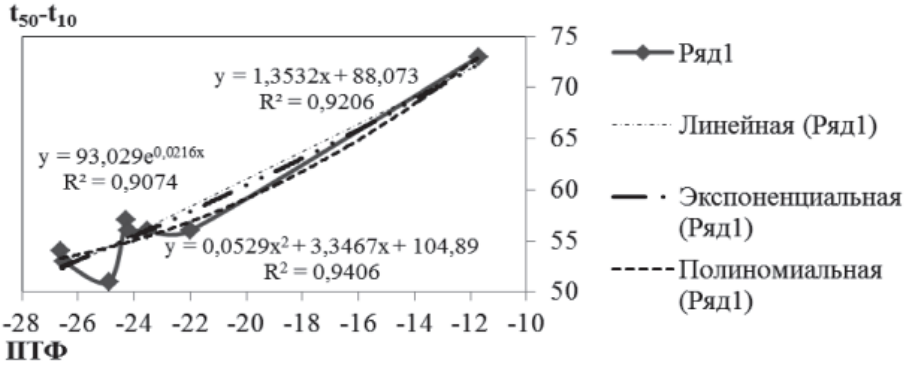
Согласно ГОСТ 12.1.044-89 [3], среднеквадратическая погрешность расчёта температуры вспышки жидкостей должна составлять не более 13 °С.

Таблица 2

Сравнительные результаты расчётов температур вспышки (°С) для прямогонных дизельных фракций, полученных в зимнем режиме

№ п/п	$t_{н.к}$	$t_{10\%}$	ρ^{20}, кг/м^3	$t_{всп}^{эксп}$	(4)		(3)		(5)	
					$t_{всп}^{расч}$	ΔT	$t_{всп}^{расч}$	ΔT	$t_{всп}^{расч}$	ΔT
1	166	192	826,3	60	173	113	71	11	61	1
2	170	189	825,3	58	173	115	74	16	59	1
3	175	195	836,3	67	170	104	76	9	60	7
4	178	201	838,1	66	170	107	80	14	63	3
5	169	190	836,3	63	172	105	82	19	68	5
6	175	197	836	59	170	111	80	21	65	6
7	176	201	837,4	60	170	110	81	21	68	8
8	176	200	837,2	61	170	109	81	20	67	6
S, °С					116		18		4	

Авторами исследована взаимосвязь температуры фильтруемости с плотностью и температурами выкипания узких фракций. Установлено, что наибольшая достоверность аппроксимации характерна для математических выражений, описывающих зависимость вида ПТФ = $f(t_{50-10\%})$ (рисунок).



Зависимость температуры фильтруемости от разности температур выкипания 50 и 10 % фракции

Для $t_{заст}$ существует уравнение расчёта через вязкость [7]:

$$t_{заст} = \frac{4,254(\ln \nu_{50})^2 + 48,337 \ln \nu_{50} - 59,5}{1 + 0,184 \ln \nu_{50}}. \quad (6)$$

Таблица 3

Сравнительные значения температур застывания прямогонных дизельных фракций

№ п/п	$t_{заст}^{эксп}$, °С	$t_{заст}^{расч}$, °С	ΔT, °С
1	–17,3	–18,7	1,4
2	–21,3	–18,7	2,6
3	–15,9	–17,0	1,1
4	–20,4	–19,0	1,4
5	–19,5	–17,7	1,8
6	–17,7	–17,9	0,2

Уравнение (6) справедливо для дизельных топлив, газойлей и керосинов (для последних – температура кристаллизации) с вязкостью ν_{50} от 1 до 30 мм^2/с.

Для температур застывания и помутнения достоверными считаются результаты, имеющие 95 % уровень доверительной вероятности (ГОСТ 5066-91 [4]). Отклонение дисперсии воспроизводимости от среднеарифметического экспериментального значения температуры составляет 23 %. Таким образом, расчётные температуры застывания соответствуют экспериментальным на 77 %.

Авторами получены уравнения регрессии, описывающие зависимость $t_{пом}$ от плот-

ности ρ, фракционного состава ($t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$) дизельного топлива с помощью МНК [6]. По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между факторами и переменной состояния для зимних и летних данных различна.

В частности, для летних прямогонных дизельных фракций получены следующие 3-факторные уравнения регрессии:

$$y = -384196{,}38671875 + 192{,}49645483493805x_1 - 130{,}07553860545158x_2 + \\ +916{,}2310752868652x_3 - 0{,}0006883061141707003x_1x_2 - 0{,}2436147567350417 4x_1x_3 + \\ +0{,}11241073285054881x_2x_3 + 0{,}029049334552837536x_1^2 + 0{,}07016547702369 28x_2^2 - \\ -0{,}5380316702648997x_3^2; \quad (7)$$

$$y = -2065306{,}35546875 + 10965{,}1611328125x_1 + 7751{,}114822387695x_2 + \\ +2460{,}1120529174804x_3 - 41{,}17046391963959x_1x_2 - 13{,}062843978404998x_1x_3 - \\ -9{,}231924027204513x_2x_3 + 0{,}049041862366721034x_1x_2x_3, \quad (8)$$

здесь $x_1 - t_{10\%}$, °С; $x_2 - t_{50\%}$, °С; $x_3 - \rho$, кг/м^3; $y - t_{пом}$, °С.

Выполнена проверка точности расчёта уравнениями (7), (8) температур помутнения летних прямогонных дизельных фракций (табл. 3).

Таблица 4

Результаты расчётов температур помутнения дизельных топлив

№ п/п	Эксперимент					(7)		(8)	
	$t_{10\%}$	$t_{50\%}$	$t_{90\%}$	ρ	$t_{пом}^{эксп}$	$t_{пом}^{расч}$	ΔT	$t_{пом}^{расч}$	ΔT
1	197	262	347	833,8	–4,4	–3,4	–1	–4,9	0,5
2	190	253	343	834,2	–2,9	–2,9	0	–10,2	7,3
3	192	257	348	833,2	–3,2	–6,4	3,2	–4,9	1,7
4	193	259	345	833,9	–4,2	–5,6	1,4	–4,5	0,3
5	188	256	349	832,9	–2,8	–8,2	5,38	–13,6	10,83
S, °С						3,2		6,6	

Примечание. Здесь , $t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$, = [°С]; ρ = [кг/м^3].

Выполнен анализ уравнений расчета свойств дизельных топлив, определены адекватные уравнения расчета $T_{заст}$ и $T_{всп}$. Авторами разработаны адекватные уравнения расчета $T_{пом}$ и $T_{ПТФ}$.

Полученный набор уравнений может использоваться для экспресс-методов определения эксплуатационных свойств. Особую ценность данные методы расчета представляют для использования в компьютерных программах для моделирования и проектирования химико-технологических процессов переработки нефти и для разработки алгоритмов управления процессами, основанных на математических моделях.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. ГОСТ 6356-75. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.

2. ГОСТ 4333-87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.

3. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

4. ГОСТ 5066-91. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации.

5. Курочкин А.К. Разработка высокорентабельных схем для проектирования малых НПЗ с глубиной переработки нефти более 90% // Территория нефтегаз. – 2010. – № 2. – С. 14–21.

6. Метод наименьших квадратов в матричной форме [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://mnk-online.narod.ru- Загл. с экрана.

7. Миронов В.М. Расчет физико-химических свойств газов и жидкостей: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. –187 с.

8. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

9. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утверждённый постановлением Правительства Российской Федерации от 27.02.2008 № 118.

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

11. Clariant [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.clariant.com., свободный. – Загл. с экрана.

12. Ramakumar K.R. Разработка точного метода прогнозирования температур вспышки нефтепродуктов // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 9. – С. 88–90.

References

1. GOST 6356-75. Metod opredeleniya temperatury vspyshki v zakrytom tigle.

2. GOST 4333-87. Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatur vspyshki i vosplameneniya v otkrytom tigle.

3. GOST 12.1.044-89. Sistema standartov bezopasnosti truda. Pozharovzryvoopasnost' veshhestv i materialov. Nomenklatura pokazatelej i metody ix opredeleniya.

4. GOST 5066-91. Topliva motornye. Metody opredeleniya temperatury pomutneniya, nachala kristallizacii i kristallizacii.

5. Kurochkin A.K. Razrabotka vysokorentabel'nyx sxem dlya proektirovaniya malyx NPZ s glubinoj pererabotki nefti bolee 90% // Territoriya neftegaz. 2010. no. 2. pp. 14–21.

6. Metod naimen'shix kvadratov v matrichnoj forme [E'lektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: http://mnk-online.narod.ru Zagl. s e'krana.

7. Mironov V.M. Raschet fiziko-ximicheskix svojstv gazov i zhidkostej: uchebnoe posobie. – Tomsk: Izd. TPU, 2012. 187 p.

8. Ruzinov L.P., Slobodchikova R.I. Planirovanie e'ksperimenta v ximii i ximicheskoj texnologii. M.: Ximiya, 1980. 280 p.

9. Texnicheskij reglament «O trebovaniyax k avtomobil'nomu i aviacionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlya reaktivnyx dvigatelej i topochnomu mazutu», utverzhdyonnyj postanovleniem Pravitel'stva Rossijskoj Federacii ot 27.02.2008 no. 118.

10. Cherepica S.V., Bychkov S.M., Kovalenko A.N. i dr. Opredelenie inspektiruemyx parametrov dizel'nogo topliva metodom gazovoj xromatografii, [E'lektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.inp.bsu.by/results/pubs/cherepitsa1.pdf., svobodnyj. Zagl. s e'krana.

11. Clariant [E'lektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: http://www.clariant.com., svobodnyj. – Zagl. s e'krana.

12. Ramakumar K.R. Razrabotka tochnogo metoda prognozirovaniya temperatur vspyshki nefteproduktov // Neftegazovye texnologii, 2008. no. 9. pp. 88–90.

Рецензенты:

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.048

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ИНТЕГРИРОВАННЫХ СХЕМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ НЕФТИ

Самборская М.А., Вольф А.В., Грязнова И.А., Вдовушкина Н.С.

ФГБОУ ВПО НИ «Томский политехнический университет», Томск, e-mail: awolf@tpu.ru

С помощью математической модели, разработанной авторами в среде AspenHysys, оценена параметрическая чувствительность показателей качества отбираемых дистиллятов к возмущениям технологических параметров работы установки. Выявлены оптимальные наборы управляющих и зависимых технологических параметров установки фракционирования нефти с частичной интеграцией потоков и определены диапазоны их значений. По результатам исследования рекомендованы наборы параметров, обеспечивающие максимальный отбор светлых дистиллятов при устойчивой работе установки и ограничениях на качество продуктов. Чувствительность качества ДФ к температуре и давлению верха основной колонны несущественна; фракционный состав ДФ показал высокую чувствительность к расходу острого орошения и температуре на тарелке отбора. Установленные закономерности позволяют выбрать области параметров, обеспечивающие устойчивую работу установки и эффективно управлять качеством продукта в реальном времени.Полученные результаты могут использоваться для параметрической оптимизации и улучшения качества продуктов установки переработки нефти.

Ключевые слова: фракционирование нефти, интегрированные технологические схемы, математическое моделирование, параметрическая чувствительность, параметрическая оптимизация

PARAMETRICAL OPTIMIZATION OF INTEGRATED OIL FRACTIONATION UNITS

Samborskaya M.A., Volf A.V., Gryaznova I.A., Vdovushkina N.S.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: awolf@tpu.ru

Mathematical model was developed by the authors in Aspen Hysys™ and used for evaluation of parametric sensitivity of the distillates quality to operating parameters. The optimal set of control and dependent operating parameters for crude oil unit with partial integrated flows was specified and ranges of their values were defined. According to the study, sets of parameters to provide maximum yield of light distillates under sustainable operation and limiting conditions on the products quality were recommended. sensitivity of the quality of DF to temperature and pressure top the main column is insignificant;fractional composition of DF showed high sensitivity to acute flow irrigation and temperature on the plate selection.The established laws allow you to select the range of parameters that ensure a stable operation of the system and effectively manage the quality of the product in real time.The results can be used for parametric optimization and improvement of product quality Position refining.

Keywords: oil fractionation, integrated flow sheets, mathematical modeling, parametric sensitivity, parameter optimization

Энерго- и ресурсосбережение можно рассматривать в узком смысле как оптимизацию материальных и энергетических потоков существующих технологических процессов [3].

Ректификация является наиболее широко используемым процессом для разделения смесей органических продуктов на отдельные фракции, однако этот процесс обладает высокой энергоемкостью, и во многих случаях энергозатраты достигают 70% от всех энергозатрат на производство в целом. На крупнотоннажных нефтеперерабатывающих производствах даже незначительное снижение энергопотребления обеспечивает существенный экономический эффект для производства в целом. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации осложняется большим количеством вариантов организации технологического процесса. Уменьшение энергопотребления подсистем разделения требует комплексного подхода к совершенствованию рабочих параметров и структуры технологической схемы действующих установок. Снизить энергопотребление можно за счет уменьшения потерь тепла и приближения реального процесса к термодинамически обратимому. На практике это можно достичь путем организации рекуперативного теплообмена продуктовых и сырьевых потоков и использования схем ректификации с частично или полностью связанными тепловыми и материальными потоками [1], то есть тепловой и/или материальной интеграцией.

Разработка интегрированных схем и алгоритмов управления невозможна без использования математического моделирования. Моделирование эффективно как на стадии проектирования, так и в процессе эксплуатации установок фракционирования нефти и нефтепродуктов [4]. В результате модернизации может частично изменяться оборудование и обвязка установки фракционирования, в процессе эксплуатации меняется ряд параметров процесса: состав сырья, требования к качеству и количеству продуктов (переходы летний/зимний технологический), выходы продуктов и т.п.. При каждом изменении подобного рода необходимо неоднократно выполнять процедуру корректировки математической модели с целью оптимального управления установкой.

Цель работы состояла в решении задач оптимизации и оперативного управления с использованием математической модели установки фракционирования нефти с частичной интеграцией потоков. Схема установки представлена на рис. 1.

Нефть, предварительно нагретая в рекуперативных теплообменниках, подается на нижнюю тарелку колонны префракционирования К-1. Кубовый продукт К-1 после подогрева в печи поступает в основную колонну К-2, где разделяется на лёгкую и тяжёлую бензиновые фракции, дизельную фракцию и мазут. В основной колонне предусмотрены два промежуточных циркуляционных орошения, предназначенных для улучшения отбора ДФ и подача водяного пара под нижнюю тарелку для улучшения отпарки светлых нефтепродуктов. Технологическая схема предусматривает частичную рекуперацию тепла дизельной и мазутной фракций за счет подогрева нефти и объединения паров с верха обеих колонн, которые поступают в общий конденсатор, после чего делятся на БФ и потоки орошения для обеих колонн. Продуктовые потоки ДТ и мазута после рекуперативного теплообмена направляются в парк хранения.

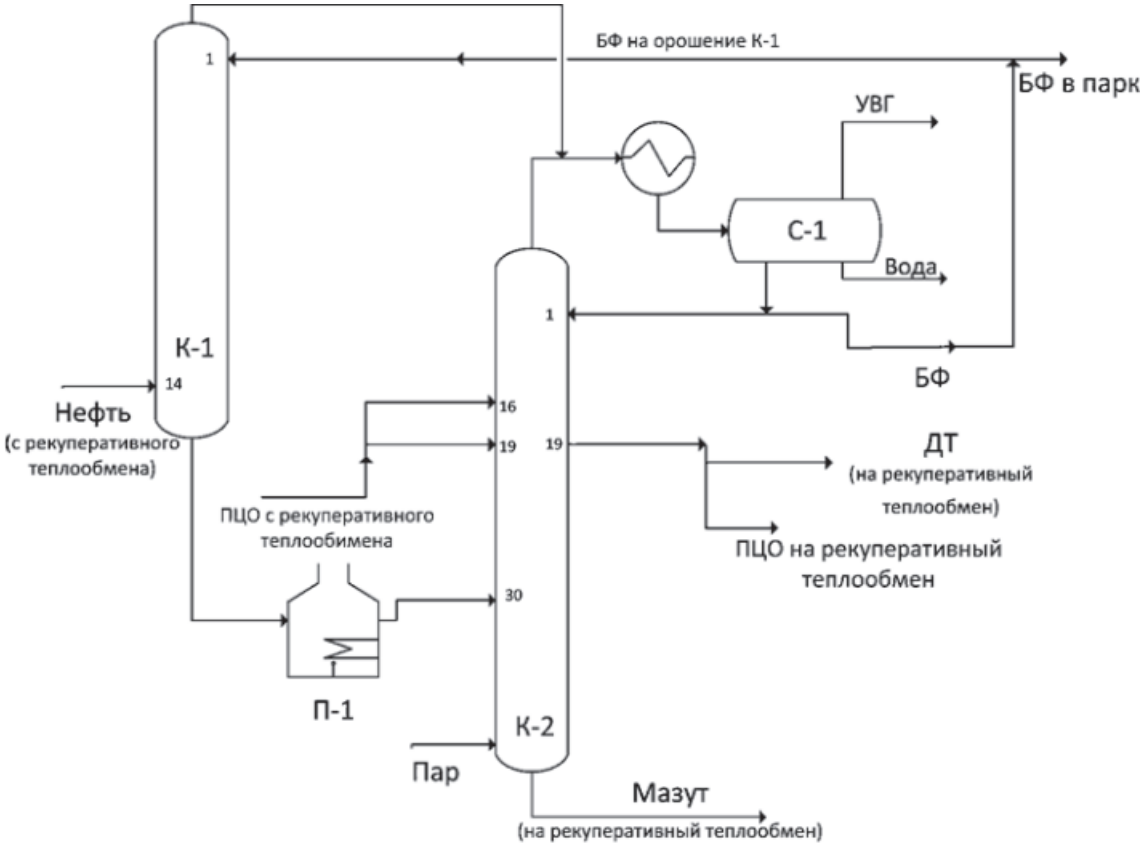


Рис. 1. Технологическая схема установки фракционирования нефти

Авторами была разработана математическая модель установки в среде AspenHysys, выбран список параметров регулирования и оптимизации и определены диапазоны их значений (табл. 1).

Таблица 1

Управляющие параметры и допустимые интервалы их варьирования

№ п/п	Технологический параметр	Интервал варьирования	Шаг
1	Давление верха К-2, кПа	65–75	5
2	Температура тарелки отбора печного топлива (20-я тарелка), °С	220–210	5
3	Расход верхнего орошения К-2, м^3/ч	23–25,5	–
4	Температура возврата ПЦО К-2, °С	140–170	5
5	Суммарный расход обоих ПЦО К-2, м^3/ч		–
6	Расход водяного пара в К-2 на выход мазута, % масс.	2–5	1

Целью параметрической оптимизации был максимальный отбор светлых дистиллятов при устойчивой работе установки и ограничениях на суммарное потребление энергии. Дополнительно были сформулированы требования к качеству продукции:

- конец кипения смеси тяжелой и легкой бензиновых фракций не должен превышать 160 °С;
- дизельные фракции по физико-химическим показателям должны соответствовать требованиям [2], указанным в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические показатели дизельных фракций

Наименование показателя	Норма для марки	
	Л	З
1. Фракционный состав:		
50 % перегоняется при температуре, °С, не выше	280	280
95 % перегоняется при температуре, °С, не выше	360	360
2. Температура застывания, °С, не выше	–10	–35
3. Температура помутнения, °С, не выше	–5	–25
4. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	40	40
5. Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	860	840

Параметрическая оптимизация и управление требуют оценки влияния технологических параметров на эксплуатационные свойства продуктовых потоков.

На разработанной математической модели исследовано влияние выбранного ранее ряда технологических параметров процесса на качество получаемой продукции. Для оценки степени влияния технологических параметров на параметры качества продуктов выполнен расчёт коэффициента чувствительности (КЧ) по следующей формуле [5]:

$$S_x^E = \frac{\Delta E}{\Delta x},$$

где S_x^E – коэффициент чувствительности параметра E к параметру x; Δx – абсолютное изменение технологического параметра x относительно его базового значения; ΔE – абсолютное изменение параметра качества продукции E (относительно его базового значения), вызванное изменением параметра x.

Для сравнения разнородных коэффициентов чувствительности использована нормировка:

$$Sn_x^E = \frac{\Delta E}{\Delta x} \cdot \frac{x}{E},$$

где Sn_x^E – нормированный коэффициент чувствительности параметра E к параметру x; x – базовое значение технологического параметра x (до отклонения); E – базовое значение параметра качества продукции E, соответствующее значению параметра x (до отклонения).

Результаты расчётов параметрической чувствительности фракционного состава ДФ представлены в табл. 3–5.

Таблица 3

Параметрическая чувствительность температуры конца кипения дизельной фракции к возмущениям давления верха колонны К2

Давление верха колонны К2, кПа	КК (ДТ), °С	Ненормированный КЧ	Нормированный КЧ
70 (базовое значение)	318,6	–	–
65	319,2	–0,12	–0,03
75	318,0	–0,12	–0,03

Параметрическая чувствительность фракционного состава и температурного профиля колонны К-2 к возмущениям температуры промежуточного циркуляционного орошения (ПЦО) представлена на рис. 2, 3.

Анализ влияния расхода пара на качество дизельной фракции приведен в табл. 6.

Из рис. 2 видно, что чувствительность температуры конца кипения дизельной фракции к возмущениям температуры возврата ПЦО значительно возрастает при температуре возврата ниже 145 °С.

Рис. 3 иллюстрирует закономерное понижение температурного профиля К-2 при охлаждении ПЦО.

Таблица 4

Параметрическая чувствительность фракционного состава к возмущениям температуры на тарелке отбора ДФ (летний технологический режим)

Фракционный состав ДТ	Температура тарелки отбора ДТ t_{20} (20 тарелка), °С			КЧ при Δt_{20}:			
	220 (базовое значение)	215	210	$\Delta t_{20} = -5°$		$\Delta t_{20} = -10°$	
				Ненормированный	Нормированный	Ненормированный	Нормированный
$T_{н.к}$, °С	177,2	176,8	175,1	0,08	0,10	0,21	0,26
T 10 %, °С	217,9	212,1	207,6	1,16	1,17	1,03	1,04
T 50 %, °С	262,8	257,0	250,3	1,16	0,97	1,25	1,05
T 90 %, °С	332,2	327,7	321,8	0,9	0,60	1,04	0,69
T 95 %, °С	347,2	343,6	339,1	0,72	0,46	0,81	0,51

Таблица 5

Параметрическая чувствительность фракционного состава ДФ к возмущениям расхода верхнего орошения колонны К2

Фракционный состав ДТ	Расход орошения в К2, м^3/час		Коэффициент чувствительности	
	23 (базовое значение)	25,5	Ненормированный	Нормированный
$T_{н.к}$, °С	169,4	164,7	–1,88	-0,26
T 10 %, °С	198,1	198,7	0,24	0,21
T 50 %, °С	239,7	240,2	0,2	0,17
T 90 %, °С	314	313,9	–0,04	-0,03
T 95 %, °С	332,6	332,2	–0,16	-0,15

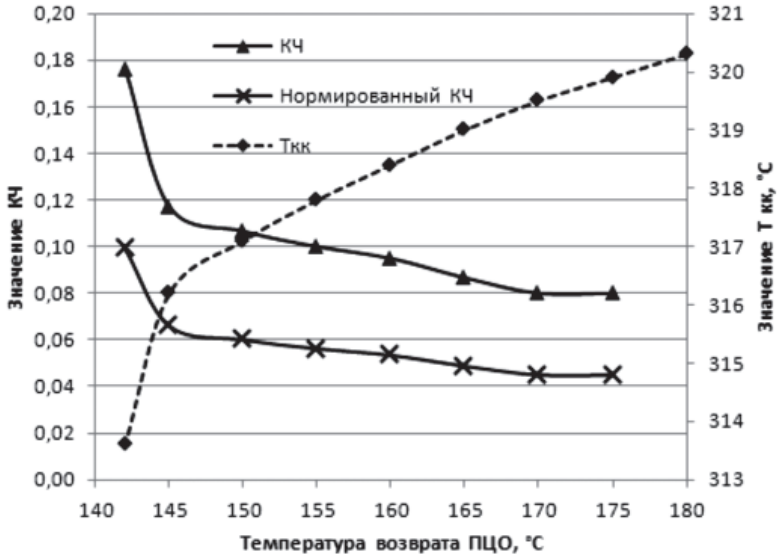


Рис. 2. Зависимость температуры конца кипения ДФ ($T_{кк}$) от температуры возврата ПЦО. Параметрическая чувствительность $T_{кк}$ к температуре возврата ПЦО

При повышении расхода пара с 2 до 5 % масс. на мазут расход дизельной фракции меняется незначительно (менее чем на 0,01 %). Влияние расхода пара на состав (табл. 6) также невелико.

По результатам проведенного исследования выявлены оптимальные наборы управляющих и зависимых технологических параметров (спецификаций) для исследуемой установки фракционирования, которые приведены в табл. 7.

Проведенное исследование позволило оценить параметрическую чувствительность показателей качества отбираемых дистиллятов к возмущениям технологических параметров работы установки фракционирования нефти. По результатам анализа можно сделать следующие выводы:

● чувствительность качества ДФ к температуре и давлению верха основной колонны несущественна;

● фракционный состав ДФ показал высокую чувствительность к расходу острого орошения и температуре на тарелке отбора.

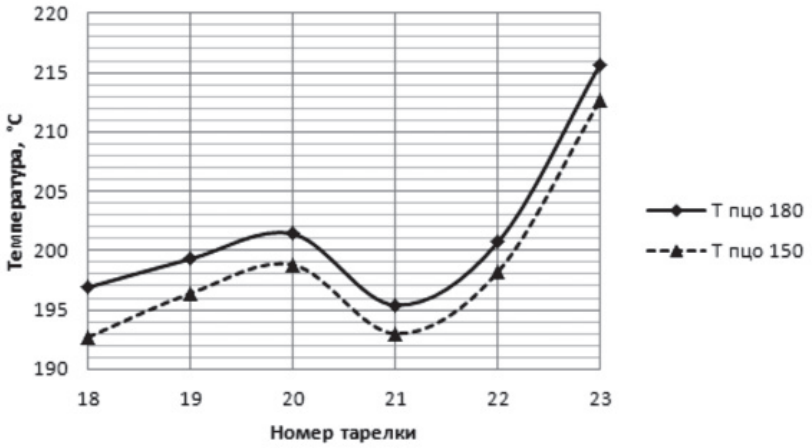


Рис. 3. Температурные профили колонны К2 в зависимости от температуры ПЦО при отборе с 23 тарелки и подаче на 18 и 23

Таблица 6

Влияние расхода пара в куб К-2 на фракционный состав ДФ

Расход пара, % масс. на мазут	Т отгона 50 % об. по D86, °С	Нормированный КЧ	Т отгона 95 % об. по D86, °С	Нормированный КЧ
2 (базовое значение)	252	–	352	–
3	254	0,02	349	–0,02
4	255	0,01	348	–0,02
5	256	0,01	347	–0,01

Таблица 7

Примеры наборов спецификаций модели УПН-250 (летний технологический режим, расход сырья 30,39 т/ч)

Набор спецификаций	Колонна К1		Колонна К2	
	Специфицируемая величина	Переменная величина	Специфицируемая величина	Переменная величина
1	Температура верха, 106 °С	Нагрузка на конденсатор	Флегмовое число (об. жидк.), 1,7	Нагрузка на конденсатор
			Температура верха, 115 °С	Нагрузка на холодильник ПЦО (с 19 тарелки на 16)
			Давление верха К2 = 72 кПа	
2	Температура верха, 106 °С	Нагрузка на конденсатор	Флегмовое число (об. жидк.), 1,7	Нагрузка на конденсатор
			Температура верха, 115 °С	Нагрузка на холодильник ПЦО (с 19 тарелки на 16)
			Эффективность всех тарелок равно 0,8	
			Давление верха К2 = 72 кПа	
3	Температура верха, 106 °С	Нагрузка на конденсатор	Температура под 19 тарелкой, 210 °С	Нагрузка на конденсатор
			Расход ЛБФ из К2, 9000 кг/час	Расход орошения (ЛБФ из К1) на 6 тарелку К2
	Эффективность всех тарелок: 0,8 (для всех вариантов)			

Установленные закономерности позволяют выбрать области параметров, обеспечивающие устойчивую работу установки и эффективно управлять качеством продукта в реальном времени.

Полученные результаты могут использоваться для параметрической оптимизации и улучшения качества продуктов установки переработки нефти.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Голованов М.Л. Разработка энергосберегающей технологии ректификации продуктов каталитического крекинга: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2007. – 23 с.

2. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. Введ. 01.01.83.

3. Дмитриев Е.А., Кузнецова И.К. Введение в интеграцию основных процессов химической технологии: учебное пособие. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Мендилеева, 2005. – 57 с.

4. Кафаров В.В, Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. – М.: Высш.шк.,1991. – 400 с.

5. Анализ параметрической чувствительности колонны фракционирования нефти / М.А. Самборская, А.В. Вольф, А.В. Кравцов и др. // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 6. – С. 465–470.

References

1. Golovanov M.L. Razrabotka jenergosberegajushhej tehnologii rektifikacii produktov kataliticheskogo krekinga: Avtoref. dis. kand. tehn. nauk. Moskva, 2007. 23 p.

2. GOST 305-82. Toplivo dizel›noe. Tehnicheskie uslovija. Vved. 01.01.83.

3. Dmitriev E.A., Kuznecova I.K. Vvedenie v integraciju osnovnyh processov himicheskoj tehnologii: uchebnoe posobie. M: izd-vo RHTU im. D.I. Mendileeva, 2005. 57 p.

4. Kafarov V.V, Glebov M.B. Matematicheskoe modelirovanie osnovnyh processov himicheskih proizvodstv. M.: Vyssh. shk., 1991. 400 p.

5. Samborskaja M.A., Vol›f A.V., Kravcov A.V. i dr. Analiz parametricheskoj chuvstvitel›nosti kolonny frakcionirovanija nefti., Fundamental›nye issledovanija, 2012. no. 6. pp. 465–470.

Рецензенты:

Иванчина Э.Д., д.т.н., профессор кафедры ХТТиХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.099.2

ВЫБОР СПОСОБА ГРАНУЛИРОВАНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Семакина О.К., Якушева Ю.С., Шевченко А.А.

ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, email: nataliya@tpu.ru

Исследована возможность получения сорбентов из отходов производства методом экструзии, гранулированием в жидкой среде и методом окатывания на тарельчатом грануляторе. В качестве отходов использованы осадки, образующиеся при аэрации артезианской воды. Полученные гранулы сорбента можно использовать для очистки водных сред от нефтепродуктов и фенола и для регенерации отработанных минеральных масел для повторного их использования. Выбраны оптимальные режимы гранулирования с различными связующими жидкостями: карбоксиметил целлюлоза, метилцеллюлоза, поливиниловый спирт и полиакриламид. Подобрано массовое соотношение твердого осадка и связующей жидкости. Исследованы физико-механические свойства гранул до и после их термообработки: прочность на раздавливание, суммарный объем пор, фракционный состав. Полученные данные свидетельствуют о том, что окатывание на тарели и метод гранулирования в жидкой среде наиболее пригодны для получения сорбента.

Ключевые слова: сорбент, гранула, связующая жидкость, экструзия, гранулирование в жидкой среде, окатывание, прочность, объем пор

SELECTION OFSORBENT GRANULATION METHODS FROM WASTE PRODUCTS

Semakina O.K., Yakusheva Y.S., Shevchenko A.A.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: nataliya@tpu.ru

The possibility of sorbent production in the pellets form from waste by extrusion molding method,granulation in the liquid media and method of granulation on a disc is investigated. The objects are the waste products – mineral sludge after purification of artesian water by aeration of iron. The resulting sorbent granules can be used for purification of water from petroleum products and phenol, and for the waste mineral oils regeneration. The optimum granulation conditions with different liquid binders: carboxymethylcellulose, methylcellulose, polyvinyl alcohol and polyacrylamide are chosen. The optimal ratio of the solid phase and liquid binder is chosen. The physical and mechanical properties of the granules before and after heat treatment: fractional composition, crushing strength and the pore space are investigated. The data proves that the granulation in the liquid media and method of granulation on a disc is applicable to sorbents obtaining from the industrial waste products.

Keywords: sorbent, granula, liquid binder, extrusion, granulation in the liquid media, pelletizing, strength, pore volume

Проблема утилизации отходов, образующихся при очистке артезианской воды, остро стоит в большинстве населенных пунктов России. В городах и селах на территории Западной Сибири, использующих подземные железистые воды для питьевого водоснабжения, на станциях обезжелезивания образуется огромное количество недостаточно стабилизированного осадка, который направляется в сгустители для дополнительного уплотнения или на сооружения обезвоживания осадка. В результате железосодержащие осадки накапливаются в шламоотвалах в больших количествах, нанося огромный вред окружающей среде. Осадок оксида-гидроксида железа, выделенный в процессе деферризации подземной воды, по своим классификационным признакам относится к природно-техногенным материалам и является вторичным минеральным сырьем.

Проблема комплексной утилизации этих осадков является одной из актуальных. Возможности применения осадков промывных вод различны, например, при создании строительных материалов, при получении пигментов, красок и т.д. [3, 5–6].

Исследовалась возможность получения из осадка порошкообразного сорбента, который в дальнейшем можно использовать для регенерации отработанных минеральных масел [2]. Несмотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью, использование его в порошкообразном виде достаточно проблематично: происходит пыление при засыпке в сорбционную колонку, вымывание тонкодисперсных частиц, уплотнение осадка и т.п.

Эффективная работа сорбентов в промышленных установках зависит не только от физико-химических свойств, но во многом она определяется их геометрической формой. Это становится понятным, если учесть, что геометрическая форма сорбентов существенно влияет на характер процессов массообмена в слое, а также на газодинамическое сопротивление. Поэтому желательно использовать сорбент в виде гранул размером порядка 2–5 мм.

Гранулированные сорбенты должны обладать как высокой прочностью, необходимой для сохранения исходной формы гранул в процессах транспортировки и работы

контактов,так и высокой пористостью для обеспечения высокой активности.

Целью работы является возможность получения гранулированного сорбента из отходов производства методом экструзии, гранулированием в жидкой среде (метод ГЖС) и методом окатывания на тарельчатом грануляторе и определение физико-механических свойств полученных гранул. Изучить общие закономерности и специфические особенности предложенных процессов агломерации техногенных железосодержащих осадков с разработкой практических рекомендаций по организации способов их утилизации с получением гранулированной продукции.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследовалась возможность использования в качестве сорбента гранул, полученных из осадка, образующегося на скорых фильтрах станции обезжелезивания Томского водозабора. Ранее было исследовано, что основу осадка промывных вод составляет немагнитная фаза α-оксогидроксида железа (гетит α-FeOOH). Часть осадка представлена рентгеноаморфной фазой гидроксида железа (III) – $Fe(OH)_3$, альфа-оксида железа (III) – α-Fe_2O_3, гамма-оксида железа (III) – γ-Fe_2O_3 [4]. Кроме того, в осадке содержатся оксиды кремния до 5,4, кальция до 4,2, магния до 4,9 и примеси карбонатов до 4,0% мас. Удельная поверхность высушенного при 105°С порошкообразного осадка равняется 235 $м^2/г$ (определена по стандартной методике по методу БЭТ), а насыпная плотность составляет 0,601 $г/см^3$. Так как исходный осадок представляет собой пластичную массу тёмно-коричневого цвета влажностью 40–45%, то был выбран экструзионный метод получения гранул путем продавливания пасты через фильеру. Определение влажности исходной пасты показало, что перед экструзией не требуется предварительной подсушки исходной пасты, что позволяет избежать дополнительных затрат энергии.

В лабораторных условиях формовка экструзией производилась с помощью так называемого «шприца», представляющего собой цилиндрическую трубку, внутри которой на винтовом штоке перемещается поршень, выдавливающий массу; на противоположном конце трубки на резьбе закреплена фильера с диаметром отверстий 3 мм, через которые и формуется пастообразная масса. Образующиеся длинные цилиндрические черенки разрезаются вручную на гранулы размером 5–7 мм и высушиваются [1].

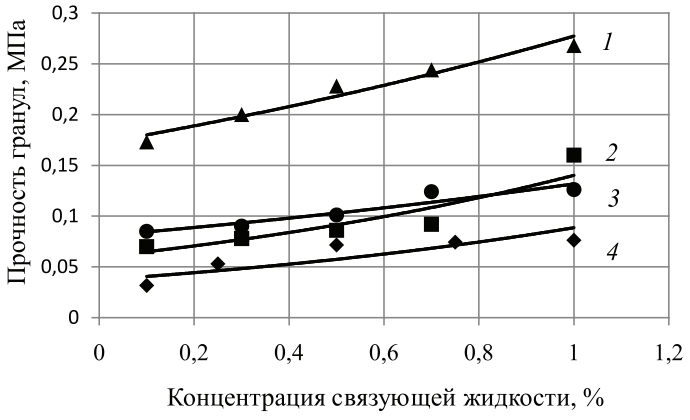
Для придания прочности получаемых гранул добавлялась связующая жидкость (СЖ), в качестве которой использовался полиакриламид (ПАА), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС) и метилцеллюлоза (МЦ). Концентрация связующей жидкости варьировалась в пределах 0,1–1,0%мас. Верхний предел концентрации 1,0% мас. обусловлен вязкостью растворов. Увеличение концентрации приводит к резкому повышению вязкости растворов, которые сложно дозировать к осадку.

В процессе гранулирования варьировалось массовое соотношение осадок :СЖ. На 1 г осадка (в пересчете на сухое вещество) добавлялось 0,7–1,0 мл связующей жидкости. При увеличении связующей жидкости наблюдается сильное увлажнение формуемой массы, приводящее к деформации гранул при прохождении через фильеру и невозможности формования. При уменьшении связующей жидкости наблюдалось растрескивание и разрушение гранул после их сушки.

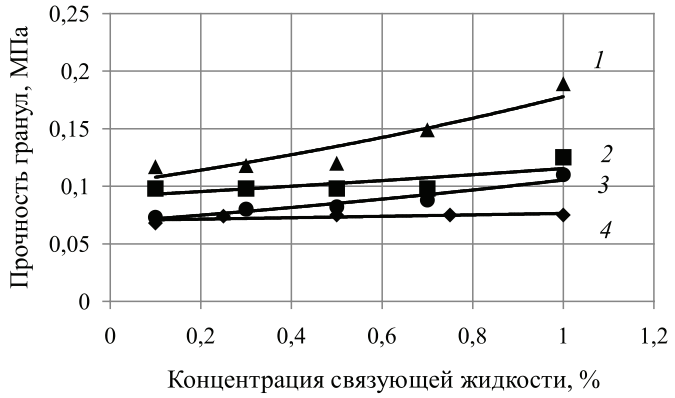
Гранулы, полученные методом экструзии, подвергались термообработке в течение 2 часов. Режим термообработки был выбран, исходя из предварительных исследований. Исследования показали, что максимальная удельная поверхность порошкообразного осадка достигается при температуре сушки 120°С и составляет порядка 285 $м^2/г$, а максимальная адсорбционная способность – при 250°С [2]. Полученные гранулы после сушки при 20, 105 и 250°С исследовались на прочность на раздавливание в статических условиях (рис. 1) на приборе МП-9С и суммарный объем пор по адсорбции паров бензола (табл. 1).

Из полученных данных видно, что с увеличением концентрации связующего в формовочной массе растёт толщина сорбционного слоя вокруг твёрдой частицы. Связующий материал сосредотачивается вблизи точек контакта каркасных частиц, увеличивая прочность контакта. Гранулы, полученные с ПВС и высушенные при 20°С, характеризуются достаточно высокой прочностью, возрастающей с увеличением концентрации ПВС в исходной пасте. В то время как прочность гранул с ПАА и КМЦ незначительно отличается при всех концентрациях связующей жидкости и в 2 раза меньше прочности образцов с ПВС. Так, например, прочность гранул с 1% ПВС составляет 0,268 МПа, а с 1% ПАА и КМЦ – 0,160 и 0,126 МПа соответственно. Термообработка гранул при 105 и 250°С приводит к значительному уменьшению прочности. Так как большая часть гидроксильных групп ПВС связана водородными связями,

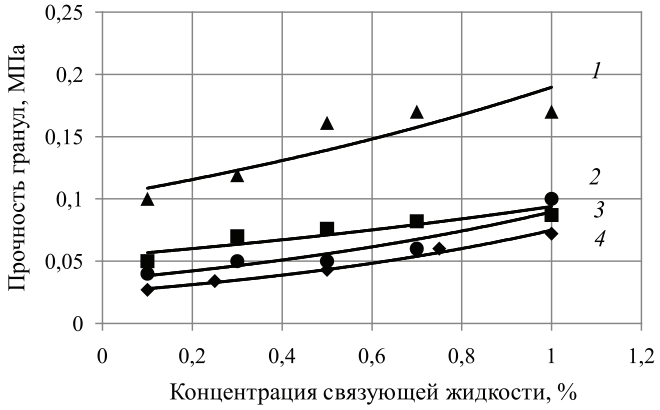
то при нагревании происходит разрушение водородных связей и повышается жесткость и хрупкость ПВС. При 250°С происходит полное разрушение водородных связей, что в конечном итоге резко снижает прочность гранул на 36–41% .



а



б



в

Рис. 1. Зависимость прочности гранул от концентрации связующей жидкости: а – высушенные при 20°С; б – высушенные при 105 °С; в – прокаленные при 250°С; 1 – ПВС; 2 – ПАА; 3 – КМЦ; 4 – МЦ

Из табл. 1 видно, что после термообработки при 105°С объем пор для образцов с КМЦ и ПВС увеличивается всего на 5–6% и только на ~30% для гранул с ПАА.

Гранулы с связующей жидкостью ПАА, МЦ и КМЦ, прокаленные при 250°С, характеризуются невысокими прочностными показателями, при этом разница в объемах пор по сравнению с гранулами, полученными при 20°С, незначительная. Данные зависимости можно объяснить свойствами связующих жидкостей. Температура размягчения КМЦ составляет 170°С, темпе-

ратура разложения ПАА составляет 200 °С, а МЦ – 220 °С, поэтому при более высоких температурах происходит их разложение. Следовательно, при термообработке при 250 °С, КМЦ, МЦи ПАА полностью разлагается, расстояния между частицами увеличивается, при этом прочность уменьшается, пористость возрастает.

Таблица 1

Суммарный объем пор гранул от концентрации связующей жидкости

Температура сушки, °С	Суммарный объем пор гранул от концентрации связующей жидкости, $см^3/г$					
	0 %	0,1 %	0,3 %	0,5 %	0,7 %	1 %
ПАА						
20	0,175	0,157	0,153	0,143	0,140	0,136
105	0,190	0,190	0,189	0,188	0,187	0,186
250	0,195	0,191	0,181	0,179	0,175	0,174
КМЦ						
20	0,175	0,164	0,170	0,161	0,163	0,170
105	0,190	0,180	0,181	0,180	0,187	0,182
250	0,195	0,196	0,204	0,195	0,192	0,186
ПВС						
20	0,175	0,158	0,159	0,160	0,165	0,170
105	0,190	0,170	0,173	0,175	0,176	0,179
250	0,195	0,190	0,195	0,196	0,199	0,200
МЦ						
20	0,175	–	0,267	0,269	0,259	0,241
105	0,190	–	0,122	0,152	0,165	0,173
250	0,195	–	0,340	0,398	0,381	0,353

Следующий этап исследования заключался в возможность получения сорбента методом гранулирования в жидкой среде (ГЖС) и окатыванием на тарельчатом грануляторе.

Сущность метода ГЖС заключается в том, что частицы осадка помещаются в аполярную дисперсионную среду (н-нонан), и затем добавляется полярная связующая жидкость [1]. Полученная трехфазная система перемешивается в течение 5–10 минут со скоростью вращения мешалки 350 об./мин, после чего полученные гранулы отделяются на сите от жидкой фазы. Реализация процесса ГЖС возможна только при соблюдении следующих правил: поверхность твердых частиц должна иметь полярность, противоположную полярности дисперсионной среды; связующая жидкость должна быть однополярной с поверхностью гранулируемых частиц.

В гранулятор наливается дисперсионная среда в объеме 150 мл, затем туда помещается навеска осадка массой 20 г и добавляется 20 мл 1% раствора ПВС. Массовое соотношение компонентов дисперсионная среда:СЖ:осадок равняется 5:1:1. После перемешивание трехфазной системы полученные гранулы отделяются от среды и высушиваются при комнатной температуре. Выход гранул диаметром 2–5 мм составляет около 80%.

Гранулы, высушенные при комнатной температуре и при 105 °С, исследовались на прочность (рис. 2) и суммарный объем пор, представленные в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением размера гранул прочность падает, это объясняется наличием внутренних дефектов. После термообработки прочность гранул возросла в 1,3 раза за счет кристаллизации ПВС, а объем пор снизился от 10 до 80 %.

Способ грануляции окатыванием заключается в том, что навеска порошкообразного материала подается на тарель диаметром 50 см, которая вращается со скоростью 30 об./мин, угол наклона тарели – 60°. Гранулирование происходит в течение 30 минут. В качестве связующей жидкости также использовался 1% ПВС. Массовое соотношение компонентов СЖ:осадок равняется 1:1,7.

Часть полученных гранул высушивалась при температуре 105 °С в течение 2 часов. Гранулы, полученные до и после термообработки, исследовались на суммарный объем пор (табл. 2), прочность на раздавливание в статических условиях (рис. 2) и фракционный состав. Результаты фракционного состава гранул показали, что гранулы получились достаточно крупные. Выход гранул 2–5 мм составляет 55 %.

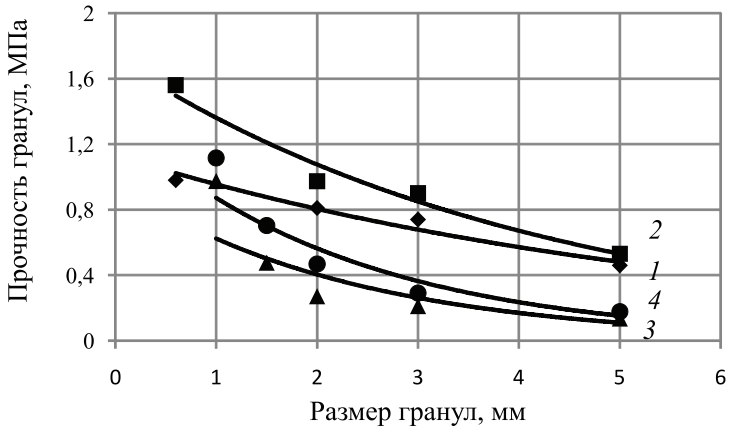


Рис. 2. Прочность гранул, полученных методом окатывания и высушенных при 20°С (1) и 105 °С (2); полученных методом ГЖС и высушенных при 20 °С (3) и 105 °С (4)

Таблица 2

Суммарный объем пор гранул

Размер гранул, мм	> 4	4,0–3,0	3,0–2,0	2,0–1,5	1,5–1,0	1,0–0,6	< 0,6
Метод ГЖС							
Объем пор до термообработки, $см^3/г$	0,171	0,158	0,198	0,242	0,240	0,262	0,257
Объем пор после термообработки, $см^3/г$	0,124	0,139	0,140	0,137	0,146	0,142	0,140
Метод окатывания на тарели							
Объем пор до термообработки, $см^3/г$	0,155	0,245	0,284	0,293	0,291	–	0,188
Объем пор после термообработки, $см^3/г$	0,158	0,236	0,275	0,280	0,277	–	0,168

Из рис. 2 видно, что прочность гранул, полученных методом ГЖС, после высушивания возросла на10–30 %, а для гранул, полученных окатыванием, увеличилась на 10–55 %.

Гранулы, полученные окатыванием, прочнее в 2,5–3 раза по сравнению с гранулами, полученными методом ГЖС. Это объясняется тем, что при окатывании расход ПВС на единицу твердого осадка увеличивается на 21 %, что, в конечном счете, способствует упрочнению гранул. При всех способах гранулирования наблюдается снижение прочности гранул с увеличением их крупности.

После сушки гранул при 105 °С суммарный объем пор незначительно уменьшился. Это объясняется тем, что поливиниловый спирт может кристаллизоваться при термообработке в интервале 80–225 °С.

Увеличение расхода связующей жидкости при окатывании также сказывается на величине объема пор, которая незначительно возросла по сравнению с гранулами, полученным методом ГЖС.

Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод, что для получения сорбента по физико-механическим характеристикамнаиболееприемлемыметодыокатывания и ГЖС.

Выводы

1. Показана возможность вовлечения в производство вторичного сырья и установлена принципиальная возможность получения гранул сорбента из отходов производства методом экструзии, гранулированием в жидкой среде и окатыванием на тарельчатом грануляторе. В качестве связующей жидкости использованы полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза и поливиниловый спирт. Подобрано оптимальное соотношение компонентов осадок:связующая жидкость.

2. Исследованы физико-механические свойства гранул (прочность и объем пор), высушенных при 20 °С и термообработанных при 105 и 250 °С в течение 2 часов с различными связующими, которые показали, что наиболее эффективным связующим является 1 % поливиниловый спирт.

3. Полученные данные свидетельствуют о том, что окатывание на тарели и метод гранулирования в жидкой среде являются наиболее пригодными способами получения сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах / С.А. Бабенко, В.М. Миронов, О.К. Семакина и др.. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – 346 с.

2. Каменчук Я.А. Отработанные нефтяные масла и их регенерация: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2006. – 24 с.

3. Лисецкий В.Н., Брюханцев В.Н., Андрейченко А.А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 164 с.

4. Лукашевич О.Д., Барская И.В., Усова Н.Т. Интенсификация осаждения и утилизации железистых осадков промывных вод скорых фильтров // Вода: технология и экологи. – 2008. – № 2. – С. 30–40.

5. Станкевич К.С., Усова Н.Т., Лукашевич О.Д. Выделение и утилизация отходов водоподготовки томского водозабора // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2010. – № 3. – С. 12–15.

6. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки / Н.Т. Усова, В.А. Кутугин, В.А. Лотов и др. // Известия ТПУ. –2011. –Т. 319, № 3. – С. 36–39.

References

1. Babenko S.A., Mironov V.M., Semakina O.K. idr. Granulirovanie dispersnyh materialov v zhidkihsredah. Tomsk: Izd-vo Instituta optikiatmosfery SO RAN, 2003. 346 p.

2. Kamenchuk Ja.A. Otrabotannye neftjanye masla i ihregeneracija: Avtoref. dis.kand. him. nauk. Tomsk, 2006. 24 p.

3. Liseckij V.N., Brjuhancev V.N., Andrejchenko A.A. Ulavlivanie i utilizacija osadkov vodopodgotovki navodozaborah g. Tomska. Tomsk: Izd-vo NTL, 2003. 164 p.

4. Lukashevich O.D., Barskaja I.V., Usova N.T. Intensifikacija osazhdenija i utilizaci izhelezistyh osadkov promyvnyh vodskoryh fil'trov // Voda: tehnologijajekologija, 2008. no. 2. pp. 30–40.

5. Stankevich K.S., Usova N.T., Lukashevich O.D. Vydelenie i utilizacija othodov vodopodgotovki tomskogo vodozabora // Ispol'zovanie i ohrana prirodnyh resursov v Rossii. 2010. no. 3. pp. 12–15.

6. Usova N.T., Kutugin V.A., Lotov V.A. idr. Kompozicionnye materialy na osnove vysokozhelezistogo shlama vodopodgotovki // Izvestija TPU. 2011. T. 319, no. 3. pp. 36–39.

Рецензенты:

Шваб А.В., д.ф-м.н., профессор кафедры прикладной аэромеханики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Гончаров И.В., д.г-м.н., профессор, заведующий лабораторией пластовых нефтей, ОАО «ТомскНИПИнефть», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 665.775.4

ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМНЫХ МАСТИК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫМИ СМОЛАМИ

[1]Славгородская О.И., [1]Бондалетов В.Г., [1]Тулина Н.Л., [1]Устименко Ю.П., [2]Зомбек П.В.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: slavgorodskayaoi@gmail.com;

[2]ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», Томск

Показана возможность использования нефтеполимерных смол – доступных крупнотоннажных побочных продуктов нефтехимических производств для модификации нефтяного битума. Введение в структуру нефтеполимерной смолы эпоксидных групп позволяет структурировать композицию за счет сшивания образующихся макромолекул. Это позволяет получить новый полимербитумный материал с улучшенными прочностными, адгезионными и гидроизоляционными свойствами. Показано влияние различных параметров на свойства получаемых полимербитумных композиций. Установлено, что использование смеси отвердителей разного типа позволяет получать битумные мастики с высокими физико-механическими и гидроизоляционными свойствами, а также снизить время отверждение до 60 минут. Наиболее высокими эксплуатационными характеристиками обладают мастики, содержащие 7…10% эпоксидированной нефтеполимерной смолы и 3…5% смесевого отвердителя.

Ключевые слова: нефтяной битум, модификация, полимербитумные композиции, нефтеполимерная смола, эпоксидирование

THEOBTAININGOFBITUMENMASTICSMODIFIEDWITHPETROLEUMRESINS

[1]Slavgorodskaya O.I., [1]Bondaletov V.G., [1]Tulina N.L., [1]Ustimenko Y.P., [2]Zombek P.V.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: slavgorodskayaoi@gmail.com;

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk

The possibility of using petroleum resins – cheap by-products of large petrochemical plants – for petroleum bitumen modification was shown. Adding to the petroleum resin structure of epoxy groups can intensify the process of curing by macromolecules crosslinking. This allows getting a new polymeric-bitumen material with improved strength, adhesion and waterproofing properties. The effect of various parameters on the properties of the resulting polymeric-bitumen compositions was shown. It was found out that using a mixture of different hardening agentsallows to produces bituminous mastics with high physical-mechanical and waterproofing properties, and reduce the curing time to 60 minutes. The highestoperational characteristicshave mastic containing 7…10% of epoxidizedpetroleum resin and 3…5% of mixed hardening agent.

Keywords: petroleum bitumen, modification, polymeric-bitumen compositions, petroleum resin, epoxidation

Современная насыщенность рынка кровельных материалов отечественными и импортными аналогами требует от производителей высокой конкурентоспособности выпускаемой продукции по всем показателям. В связи с этим разработка рецептур и технологий получения композиционных битумных материалов с целью создания кровельных и гидроизоляционных материалов с заданными свойствами является актуальной народнохозяйственной задачей [1]. Для улучшения эксплуатационных характеристик битумов их подвергают модификации. Использование, в частности, нефтеполимерных смол (НПС) в качестве модификаторов позволяет не только эффективно утилизировать побочные продукты пиролизных производств этилена и пропилена, но и получать новые битумные материал с улучшенными свойствами [5–6].

Целью данной работы является модификация нефтяных битумов эпоксидированной ароматической нефтеполимерной смолой для получения защитных мастик, обладающих высокими прочностными и гидроизоляционными свойствами.

Материалы и методы исследования

В качестве основного исходного сырья для получения полимербитумных композиций (ПБК) использовали битум марки БН 70/30 ГОСТ 6617-76 с содержанием асфальтенов 30% мас. В качестве модификатора использовали товарную нефтеполимерную смолу типа Пиропласт-2, полученную термической полимеризацией фракции C_9 жидких продуктов пиролиза и модифицированную над уксусной кислотой (ЭНПС) [3]. Эпоксидное число ЭНПС равно 12,5%, что в дальнейшем позволяет осуществить процесс структурирования композиции за счет сшивания образующихся макромолекул. В качестве отвердителя для ПБК были использованы отвердитель горячего отверждения полиангидрид себациновой кислоты торговой марки УП-607, катализатор этерификации тетрабутоксититан $(C_4H_9O)_4Ti$ (ТБТ), а также их смеси в различных соотношениях – 1:0, 2:1,1:1, 1:2, 0:1 (мас.). Применение тетрабутоксититана в качестве отвердителя предположительно позволит снизить температуру структурирования, что очень важно при окраске фасадов, защите от коррозии строительных металлоконструкций, трубопроводов и другого оборудования [2].

ПБК готовили по «холодной» технологии, смешивая в расчетных соотношениях 50%-е растворы нефтяного битума и нефтеполимерной смолы в смесевом растворителе, содержащем ксилол и бутанол

в соотношении 85:15 (мас.). Количество вводимого модификатора (ЭНПС) – от 2,5 до 15%, количество отвердителя варьировалось от 2,5 до 12,5% от массы ЭНПС.

Смешение проводилось следующим образом: на первом этапе раствор битума смешивали с расплавом УП-607, затем к ним добавляли раствор ТБТ, на втором этапе добавляли раствор смолы. Данная технология позволяет исключить неконтролируемое взаимодействие битума, смолы и отвердителя. Приготовленную композицию наносили на алюминиевую подложку с помощью аппликатора и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 150°С в течение 60 минут. Толщина полученных покрытий составила 10…20 мкм.

У полученных покрытий с использованием стандартных методов были измерены эксплуатационные характеристики: прочность при ударе, адгезия, температура размягчения и твердость.

Результаты исследования и их обсуждение

При модификации нефтяных битумов одним из основных компонентов, влияющих на свойства получаемых продуктов, является тип модификатора. В табл. 1 представлены характеристики покрытий, полученных на основе битума, модифицированного исходной НПС, окисленной НПС, а также ПБК, полученных с применением смесевого отвердителя УП-607 + ТБТ (1:1 мас.) после 180 минут отверждения при 150°С.

Таблица 1

Характеристики покрытий на основе исходного и модифицированного битума после 180 минут отверждения при 150°С

ПБК	Прочность при ударе, см	Адгезия, кг/см^2	Температура размягчения по КиШ, °С	Влагопоглощение за 168 часа, %
Битум БН 70/30	14	10	73	3,68
Битум БН 70/30 + 7,5% НПС	18	6	91	0,71
Битум БН 70/30 + 7,5% ЭНПС	24	7	128	0,62
Битум БН 70/30 + 7,5% ЭНПС + 5% отвердителя	40	8	136	0,3

Результаты, представленные в таблице, указывают на то, что использование НПС позволяет улучшить ключевые эксплуатационные характеристики композиционных материалов: прочность при ударе, температура размягчения и влагопоглощение при незначительном снижении величины адгезии, а, следовательно, расширить область их применения. Использование в качестве модификатора эпоксидированных нефтеполимерных смол позволяет добиться более высоких эксплуатационных характеристик, что обусловлено значительно меньшей неконтролируемой окисляемостью покрытий из-за функционализации НПС. Благодаря наличию функциональных групп в битумах и смолах они хорошо совмещаются друг с другом, и поверхность покрытия приобретает гидрофобный характер [4].

Использование отвердителя в процессе получения покрытий позволяет получить частично структурированный материал, что приводит к увеличению значений физико-механических показателей более чем в 2 раза по сравнению с исходным битумом.

Для определения необходимого содержания смесевого отвердителя были измерены температуры размягчения эпоксидированной нефтеполимерной смолы, полученной после 60 минут отверждения при 150°С. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Температура размягчения ЭНПС с различными отвердителями после (150°С, 60 мин отверждения)

Соотношение УП-607:ТБТ	Количество отвердителя, % от массы смолы				
	2,5	5	7,5	10	12,5
1:0	128	125	127	130	134
2:1	139	140	140	142	140
1:1	140	142	142	145	145
1:2	168	Неплавкая			
0:1	Неплавкая				

По величине температуры размягчения можно судить о степени сшивки смолы. Так как при использовании в качестве отвердителя чистого ТБТ и смеси УП и ТБТ в соотношении 1:2 в количестве, превышающем 5%, смолы получаются неплавкими, то можно предположить, что полученное покрытие имеет полностью сшитую струк-

туру. При использовании отвердителей другого состава смолы плавятся, а, следовательно, процесс сшивки идет не до конца. При увеличении содержания отвердителя свыше 5% не происходит значительного увеличения значений температуры размягчения, а следовательно использование больших количеств отвердителя является экономически нецелесообразным.

На рис. 1 представлена зависимость прочности при ударе покрытий на основе ПБК от содержания НПС и типа отвердителя.

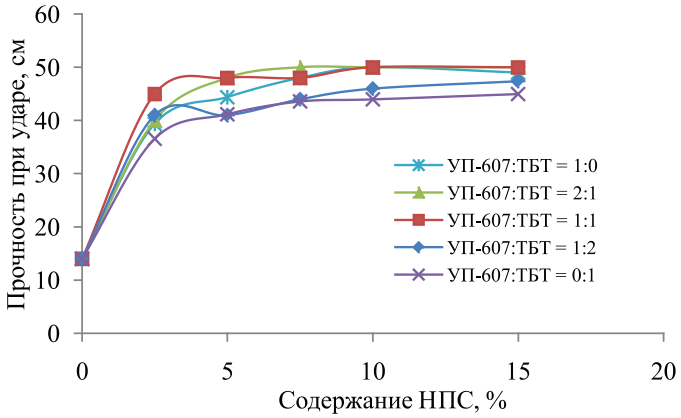


Рис. 1. Зависимость прочности при ударе покрытий на основе ПБК от содержания НПС и от типа отвердителя

Зависимости, представленные на графиках, показывают, что увеличение количества нефтеполимерной смолы приводит к увеличению показателя до 50 см, что более чем в 3 раза превышает значение для покрытий на основе исходного битума.

Оптимальным содержанием модификатора в композиции является 7…10%, так как при этом содержании НПС достигаются максимальные показатели прочности, а при дальнейшем увеличении количества добавки они меняются незначительно. Также можно заметить, что наибольшие значения показателя прочности наблюдаются при использовании отвердителя состава УП-607 + ТБТ (1:1 и 2:1мас.).

Одним из определяющих параметров при эксплуатации ПБК является их температура размягчения. С увеличением содержания НПС (рис. 2) она также увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с температурой размягчения немодифицированного битума. Максимальные значения достигаются при использовании в качестве отвердителя чистого ТБТ, минимальные – при использовании чистого УП-607. Результаты при использовании смесевых отвердителей близки к максимальным.

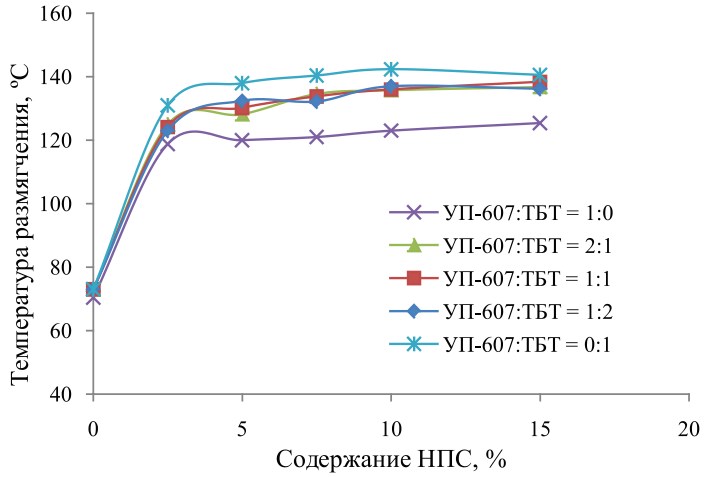


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения покрытий от содержания НПС и от типа отвердителя

Целесообразно использовать смесевой отвердитель состава 1:1, так как при нем достигаются не только достаточно высокие значения температуры размягчения, но и снижается температура отверждения покрытий благодаря наличию отвердителя холодного типа, который эффективен уже при 25 °С. Оптимальное содержание НПС в данном случае составляет 7…10 %.

Зависимость адгезии покрытий от содержания НПС и от типа отвердителя представлена на рис. 3. Анализ данных показывает, что при использовании чистых отвердителей значения адгезии ниже, чем при использовании их смесей.

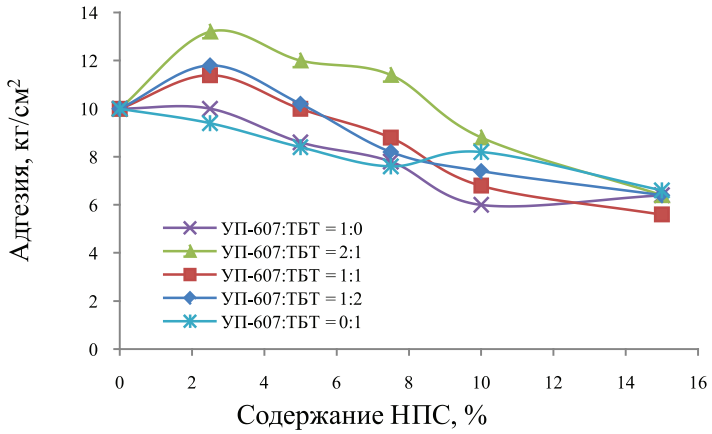


Рис. 3. Зависимость адгезии покрытий от содержания НПС и от типа отвердителя

В целом с увеличением содержания нефтеполимерной смолы в ПБК свыше 2% происходит снижение адгезионных характеристик покрытий. Возможно, это происходит за счет снижения вклада процессов механической адгезии. В процессе формирования пленок при низком содержании модификатора композиция достаточно легко заполняет впадины микрорельефа подложки, что обусловливает хорошее сцепление. А при увеличении содержания смолы и отвердителя идет процесс быстрого нарастания вязкости, и композиции гораздо сложнее проникнуть в неровности рельефа. Достаточную адгезию покрытий к металлу можно получить при содержании ЭНПС 5 – 7 %.

На рис. 4 представлена зависимость твердости покрытий, отвержденных с использованием ТБТ, от времени и от содержания ЭНПС.

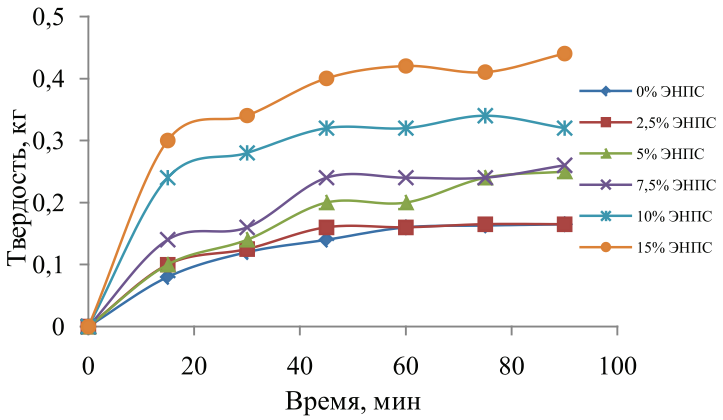


Рис. 4. Зависимость твердости покрытий, отвержденных с использованием ТБТ, от времени и от содержания НПС

Твердость на графике указана для покрытий, отвержденных чистым ТБТ, так как при использовании остальных отвердителей твердость практически не изменяется и составляет 0,2 кг. Подобная смесь отвердителей разного типа позволяет сократить время отверждения композиции со 180 до 60 минут.

Из графика следует, что при горячем отверждении твердость достигает максимальных значений уже через 60 минут, а далее меняется незначительно и даже может снижаться. При увеличении содержания смолы происходит значительное увеличение твердости покрытия от 0,15 до 0,45 кг.

Таким образом, можно сделать вывод, что для получения ПБК с оптимальным набором характеристик наиболее целесообразно использовать смесевой отвердитель с соотношением УП-607:ТБТ, равном 1:2 (мас.) с содержанием, не превышающем 5 %, а содержание ЭНПС не должно превышать 10 %.

Заключение

По результатам исследования можно сделать следующие выводы, что, исходя из технологических и эксплуатационных показателей ПБК, целесообразно использовать смесевой отвердитель с соотношением УП-607:ТБТ, равным 1:2 (мас.). Оптимальный состав композиции следующий: 90…95 % битума, 4…8 % эпоксидированной НПС и 2…4 % отвердителя. Мастики, приготовленные по представленной технологии,могут быть использованы для гидроизоляции и эффективной защиты металлических поверхностей от коррозии.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Борисов С.В. Модифицированные кровельные и гидроизоляционные материалы на основе вторично использованного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 6. – С. 27–31.

2. Колмогорцев А.М. Матричный синтез нанодисперсного диоксида титана из тетрабутоксититана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Челябинск, 2010. – 22 с.

3. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. Эпоксидирование ароматических нефтеполимерных смол системой CH3COOH-H2O2 // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 10, Т.15. – С. 123–126.

4. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Калгин Ю.И. Эпоксидно-битумные полимербетоны// Изв. Вузов. Строительство. – 2000. – № 7–8. – С. 34–39.

5. Bratychak M., GrynyshynO.,ShyshchakO. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products //Ecological Chemistry and Engeneering. – 2007. – № 2, Vol. 14 – P. 325–328.

6. Grynyshyn O, Bratychak M., Krinitskiy V. Petroleum resins for bitumens modifications // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – № 1, Vol.2. – P. 47–53.

References

1. Borisov S.V. Modifitsirovannye krovelhye i gidroizolyatsionnye materialy na osnove vtorichnogo ispolzovannogo syrya // «Neftepererabotkaineftehimiya». 2007. no. 6. pp. 27–31.

2. Kolmogortsev A.M. Matrichnyy sintez nanodispersnogo dioksida titana iz tetrabutoksititana. Avtoref. dis. kand. khim. nauk. Chelyabinsk, 2010. 22 p.

3. Slavgorodskaya O.I., Bondaletov V.G., Fiterer E.P. Epoksidirovanie aromaticheskikh neftepolimernykh smol sistemoy CH_3COOH-H_2O_2 // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. no, 10, T.15. pp. 123–126.

4/ Solomatov V.I., Erofeev V.T., Kalgin Yu.I. Epoksidnobitumnye polimerbetony // Izv. Vuzov. Stroitelstvo. 2000. no. 7–8. pp. 34–39.

5. Bratychak M., Grynyshyn O., Shyshchak O. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products // Ecological Chemistry and Engeneering. 2007. no, 2, Vol. 14 pp. 325–328.

6. Grynyshyn O., Bratychak M., Krinitskiy V. Petroleum resins for bitumens modifications. // Chemistry and Chemical Technology. 2008. no. 1, Vol. 2. P. 47–53.

Рецензенты:

Верещагин В.И., д.т.н., профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Манжай В.Н., д.х.н., с.н.с. Института химии нефти СО РАН, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 547.55

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ

Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: walery_w_b@mail.ru

Изучение кинетики реакции конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде показало, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу ~$N(CH_3)_3^+$, по своей каталитической активности не уступают известной каталитической системе хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия. Экспериментальные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализатора имеют нелинейный характер, что характерно для сложных реакций. На зависимостях наблюдаемой константы скорости от концентрации активных четвертичных аммонийных групп наблюдается максимум: для анионита АВ-17-8 – при мольном отношении катализатор/нитробензол = 1; для анионита Dowex Marathon MSA – при мольном отношении катализатор/нитробензол ≈ 2. Это связано с переходом процесса из кинетической области во внутридиффузионную, в которой скорость контролируется внутренней диффузией продукта с активных центров анионита в раствор.

Ключевые слова: анилин, нитробензол, аниониты высокоосновные, 4-нитрозодифениламин, 4-нитродифениламин, 4-аминодифениламин

KINETICS OF THE ANILINE AND NITROBENZENE CONDENSATION WITH HIGHLY BASIC ANION EXHANGE RESINS

Smirnova N.A., Chajkina A.A., Bochkarev V.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: walery_w_b@mail.ru

Study of condensation reaction kinetics of nitrobenzene with aniline in the alkaline medium show that high-basic anionites, containing quarternary ammonium group, correspond to the known catalytic system of tetramethylammonium chloride – sodium hydroxide by its catalytic activity. Experimental dependences of the observed rate constant to concentration of aniline, sodium hydroxide and the catalyst have nonlinear character, which is typical for complex reactions. Maximum is observed in the dependences of the observed rate constant on concentration of active quarternary ammonium groups: for anionite AB-17-8 – the molar ratio of catalyst/nitrobenzene is 1; for anionite Dowex Marathon MSA – the molar ratio of catalyst/nitrobenzene equals 2. This is connected with transition of the process from the kinetic area in to intra diffusion area, in which the rate is controlled by the internal diffusion of the product with the active centers of the anionite in the solution.

Keywords: aniline, nitrobenzene, strong base anion exchange resins, 4-**nitrozodiphenylamine,** 4-**nitrodiphenylamine,** 4-**aminodiphenylamine**

4-Аминодифениламин (4-АДФА) является промежуточным продуктом при получении его алкилированных производных, используемых в качестве антиозонантов, антиоксидантов и стабилизаторов мономеров и различных полимерных материалов. К настоящему времени разработаны новые способы получения 4-АДФА, сущность которых состоит в конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраалкиламмония с образованием 4-нитродифениламина (4-NO_2ДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-NODФA) и последующим их каталитическим гидрированием до 4-АДФА [1]. Основным недостатком этих способов являются большие потери гидроксида тетразамещенного аммония при его регенерации [3, 6].

Известны способы, в которых вместо дорогого и неустойчивого гидроксида тетраметиламмония (ГТМА) было предложено использовать хлорид тетраметиламмония (ТМАХ) [4], различные соли четвертичных аммонийных оснований [7] в сочетании с сильным основанием, комплексные катализаторы [8], состоящие из гидроксида тетраалкиламмония, гидроксида щелочного металла и соли тетраалкиламмония. Однако при использовании ГТМА и его солей в качестве компонентов комплексного катализатора стадии конденсации накладывает очень жесткие требования к поддержанию температурного режима на отдельных стадиях технологического процесса. Перегрев реакционной массы выше 80°С ведет к существенному ускорению процессов разложения катализатора, образованию побочных продуктов и снижению селективности процессов конденсации и гидрирования.

Бочкарев В.В. с сотрудниками [5] разработали способ получения 4-АДФА взаимодействием анилина и нитробензола в присутствии высокоосновных анионитов с образованием 4-NO_2ДФА и 4-NODФA в качестве промежуточных продуктов. Последующее гидрирование указанных промежуточных продуктов после их выделения или непосредственно в реакционной массе в присутствии катализатора гидрирования приводит к получению 4-АДФА. В работе

[2] показано, что использование полимерного катализатора при синтезе 4-АДФА исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях процесса, повышает эффективность и значительно облегчает проведение процессов фазового разделения реакционной массы, регенерации щелочного раствора.

Цель исследования – определить эффективность гомогенного комплексного катализатора (TMAX–гидроксид натрия) и гетерогенных катализаторов (высокоосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу ~–$N(CH_3)_3^+$) реакции конденсации. Выявить особенности катализа высокоосновными анионитами процесса конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде.

Материалы и методы исследования

Нитробензол, гидроксид натрия использовались марки «х.ч.»; хлорид тетраметиламмония – «for synthesis» (Merck Schuchardt OHG). Анилин очищали перегонкой под вакуумом (~3 кПа) над цинковой пылью непосредственно перед использованием. В качестве катализаторов процесса конденсации нитробензола с анилином использованы комплексный катализатор TMAX–NaOH и сильноосновные аниониты АВ-17-8 ГОСТ 20301-74, Dowex Marathon MSA (Dow Chemical Co).

Методика проведения экспериментов (базовый опыт). В термостатированную при 25 ± 0,1 °С колбу загружали гидроксид натрия 0,03 (0,004...0,08) моля в виде 40 %-го водного раствора, анилин 0,057 (0,019...0,08) моля. Эту смесь растворяли в 20 $см^3$ диметилсульфоксида (ДМСО) при перемешивании. После растворения щелочи в ДМСО в колбу добавляли TMAX 0,0125 моля или 12,5 (5...25) $см^3$ анионита в ОН-форме и нитробензол 0,0095 моля. Реакцию проводили в течение 6 ч. На протяжении всего опыта отбирали пробы и производили спектрофотометрический анализ реакционного раствора на содержание нитробензола и продуктов реакции.

Реакция анилина с нитробензолом в условиях 4...10-кратного избытка анилина подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Наблюдаемую константу скорости определяли по тангенсу угла наклона зависимости $\ln\left(\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D}\right)$ от времени, где D_∞, D_0 и D – предельное, начальное и текущее значение оптической плотности реакционного раствора при 580 нм. Спектры поглощения анилина, нитробензола, 4-NO_2ДФА, 4-NOДФА и проб реакционного раствора записывали с помощью спектрофотометра Evolution 201 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см в диапазоне длин волн 220...600 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

При смешении анилина с нитробензолом в присутствии щелочи и катализатора наблюдалось окрашивание раствора в интенсивный красно-бурый цвет. Это обусловлено появлением в реакционном растворе основных продуктов реакции – солей 4-NO_2ДФА и 4-NOДФА. Выход основных продуктов и селективность процесса зависит от многих факторов, и прежде всего от мольного соотношения анилина, щелочного агента и катализатора к нитробензолу, природы щелочного агента и катализатора, присутствия в реакционной массе воды, растворителей [1, 2, 8, 9]. С целью выяснения особенностей катализа высокоосновными анионитами процесса конденсации анилина с нитробензолом в настоящей работе нами была изучена кинетика этой реакции.

Особенностью гетерогенно-каталитических процессов в жидкой фазе является необходимость переноса реагентов из жидкой фазы к поверхности гетерогенного катализатора или продуктов реакции с поверхности катализатора в объем жидкой фазы. В зависимости от относительной скорости химической реакции, адсорбции и массопередачи существуют несколько областей протекания гетерогенно-каталитических процессов, различающихся кинетическими закономерностями и селективностью.

Как показали проведенные нами эксперименты с использованием высокоосновных анионитов, при числе оборотов мешалки более 100 об/мин скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания. Это свидетельствует о том, что внешняя диффузия не оказывает существенного влияния на скорость гетерогенно-каталитической реакции. Во всех дальнейших экспериментах скорость оборотов мешалки поддерживалась в диапазоне 150...250 об/мин.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости величины наблюдаемой константы скорости от концентрации анилина и гидроксида натрия.

Обе представленные зависимости носят нелинейный характер, что характерно для сложных реакций. Следует отметить, что наблюдаемая константа скорости (см. рис. 1) в случае использования анионита Dowex Marathon MSA несколько выше, чем для АВ-17-8. Это, скорее всего, обусловлено более низкой динамической обменной емкостью анионита АВ-17-8 (0,695 г-экв/л) по сравнению с анионитом Dowex Marathon MSA (0,890 г-экв/л).

С целью определения эффективности использования анионита в качестве катализатора процесса конденсации анилина с нитробензолом нами были проведены сравнительные кинетические исследования процесса конденсации при использовании высокоосновных анионитов в ОН-форме и каталитической системы TMAX – NaOH.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации активных четвертичных аммонийных групп. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при одинаковых концентрациях активных четвертичных аммонийных групп анионит АВ-17-8 в ОН-форме по своей каталитической активности в исследуемой реакции ненамного уступает известной каталитической системе TMAX – NaOH. Активность макропористого анионита Dowex Marathon MSA при тех же условиях несколько выше активности гомогенного катализатора. При низких концентрациях катализатора (групп $\sim N(CH_3)_3^+$) активность АВ-17-8 и Dowex Marathon MSA практически одинакова. При дальнейшем увеличении концентрации катализатора на зависимостях наблюдаемой константы скорости наблюдается максимум: для АВ-17-8 – при мольном отношении катализатор/нитробензол = 1; для Dowex Marathon MSA – при мольном отношении катализатор/нитробензол ≈ 2.

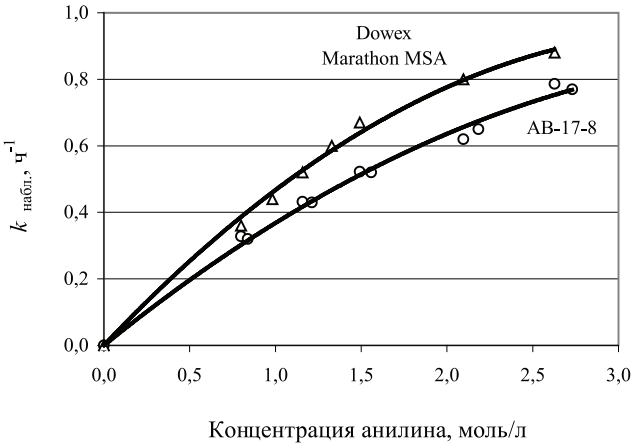


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости от начальной концентрации анилина. (Количество катализатора – 12,5 см³; количество гидроксида натрия – 0,0008 моля)

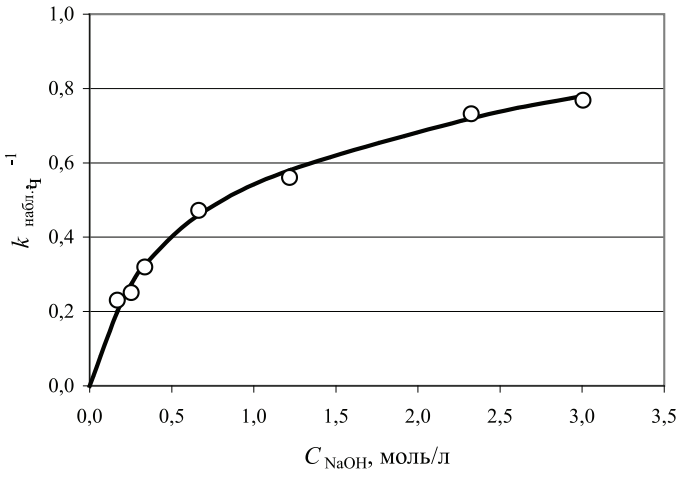


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации гидроксида натрия. (Количество катализатора АВ-17-8 – 12,5 см³; количество анилина – 0,019 моля)

Данный факт можно объяснить следующим образом. С одной стороны – катализатор активирует молекулу анилина и таким образом должен ускорять процесс конденсации. С другой стороны – продукты конденсации 4-NO_2ДФА и 4-NОДФА в виде анионов могут сорбироваться на активных центрах катализатора и увеличение количества катализатора (свыше эквимолярного по отношению к нитробензолу) должно приводить к снижению концентрации адсорбированных продуктов реакции и соответственно скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора в раствор. Для макропористого анионита Dowex Marathon MSA этот фактор менее значим, чем для гелевого анионита АВ-17-8. Все это позволяет полагать, что скорость процес-

са конденсации анилина с нитробензолом с использованием в качестве катализатора высокоосновных анионитов контролируется как кинетическими, так и внутридиффузионными факторами. Анализ экспериментальных данных показывает, что при использовании анионитов процесс контролируется внутренней диффузией продукта при мольном отношении катализатор/нитробензол > 1 для АВ-17-8 и мольном отношении катализатор/нитробензол > 2 для Dowex Marathon MSA. При практической реализации процесса конденсации анилина с нитробензолом рекомендуется использовать мольное отношение катализатор/нитробензол = 1.

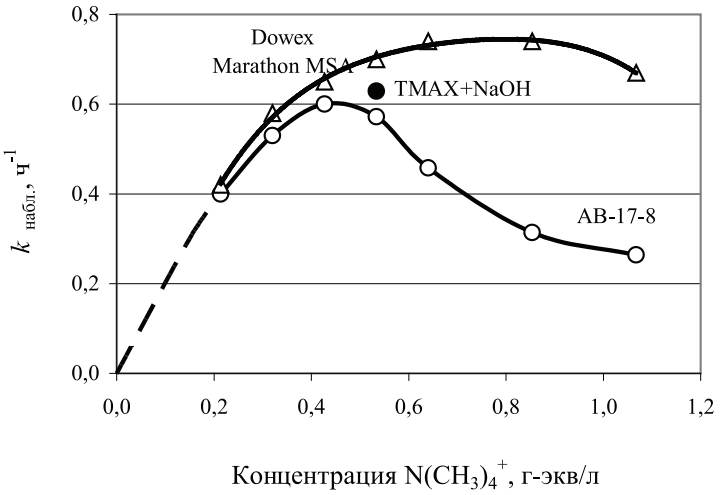


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации четвертичных аммонийных групп. (Количество гидроксида натрия – 0,003 моля; количество анилина – 0,019 моля)

На основании имеющихся литературных данных по механизму реакции конденсации анилина с нитробензолом [9] мы можем предложить следующую схему процесса конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии сильноосновных анионитов (Q^+OH^-):

$$C_6H_5NH_2 + Q^+OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C_6H_5NH^-Q^+ + H_2O; \quad (1)$$

$$C_6H_5NH^-Q^+ + C_6H_5NO_2 \xrightarrow{k_2} Q^+C_6H_5N = C_6H_4 = N - O^- + H_2O; \quad (2)$$

$$Q^+C_6H_5N = C_6H_4 = N - O^- + NaOH \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} Q^+OH^- + Na^+C_6H_5N = C_6H_4 = N - O^-; \quad (3)$$

$$C_6H_5NH^-Q^+ + NaOH \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} C_6H_5NH^-Na^+ + Q^+OH^-, \quad (4)$$

где $Q^+C_6H_5N = C_6H_4 = N - O^-$ – сорбированный на активных центрах анионита анион 4-NОДФА; $Na^+C_6H_5N = C_6H_4 = N - O^-$ – анион 4-NОДФА в виде натриевой соли в растворе.

Предполагая, что стадии ионного обмена (1), (3), (4) протекают достаточно быстро и стадией, определяющей скорость процесса в целом, является реакция (2), выражение для скорости накопления продуктов конденсации в растворе (кинетическая область) будет следующее:

$$r_{NaP} = \frac{k_2 K_3 [PhNH_2] \cdot [NB] \cdot [NaOH] \cdot [Q^+OH^-]}{K_1 K_4 [H_2O] \cdot [Q^+OH^-] + K_4 [PhNH_2] \cdot [Q^+OH^-] + [PhNH_2] \cdot [NaOH]},$$

где $PhNH_2$, NB – анилин и нитробензол соответственно; r_{NaP} – скорость накопления продуктов конденсации в реакционном растворе.

Наличие знаменателя в вышеприведенном уравнении определяет нелинейные зависимости величины $k_{набл}$ от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализато-

ра. По зависимостям $1/k_{набл}1/$ от обратных концентраций катализатора (при мольном отношении катализатор/нитробензол < 1) и гидроксида натрия были определены значения $k_2 \times K_3 = 2{,}7 \pm 0{,}2$ л/(моль×ч); $K_4 = 1{,}94 \pm 0{,}08$; $K_1 = 0{,}53 \pm 0{,}06$ для анионита АВ-17-8 и $k_2 \times K_3 = 4{,}2 \pm 0{,}1$ л/(моль×ч) для анионита Dowex Marathon MSA.

Выводы

1. Установлено, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу $\sim N(CH_3)_3^+$, по своей каталитической активности в реакции конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде не уступают известной каталитической системе хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия.

2. На экспериментальных зависимостях наблюдаемой константы скорости от концентрации активных четвертичных аммонийных групп наблюдается максимум: для анионита АВ-17-8 – при мольном отношении катализатор/нитробензол = 1; для анионита Dowex Marathon MSA – при мольном отношении катализатор/нитробензол ≈ 2. Это связано с переходом процесса из кинетической области во внутридиффузионную, в которой скорость контролируется внутренней диффузией продукта с активных центров анионита в раствор. При практической реализации процесса конденсации анилина с нитробензолом рекомендуется использовать мольное отношение катализатор/нитробензол = 1.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. Перспективные методы получения 4-аминодифениламина и промежуточных продуктов его синтеза // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 146-152.

2. Бочкарёв В.В., Сорока Л.С. Катализ реакции конденсации анилина с нитробензолом высокоосновными анионитами // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 3. – С. 96–101.

3. Патент РФ № 2225387 С2, 10.03.2004.

4. Патент РФ № 2265590 С1, 10.12.2005.

5. Патент РФ № 2369595, 10.10.2009.

6. Патент США № 5739403 А, 14.04.1998.

7. Патент США № 6583320 В2, 24.06.2003.

8. Патент США № 7235694 В2, 26.06. 2007.

9. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J. K. Direct Coupling of Aniline and Nitrobenzene: A New Example of Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114, № 23. – P. 9237–9238.

References

1. Bochkarev V.V., Soroka L.S., Chajkina A.A. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2010, Vol. 317, no 3, pp. 146–152.

2. Bochkarev V.V., Soroka L.S. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2010, Vol. 316, no 3, pp. 96–101.

3. Patent Russia 2225387 C2, 10.03.2004.

4. Patent Russia 2265590 C1, 10.12.2005.

5. Patent Russia 2369595, 10.10.2009.

6. Patent USA 5739403 A, 14.04.1998.

7. Patent USA 6583320 B2, 24.06.2003.

8. Patent USA 7235694 B2, 26.06. 2007.

9. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992. Vol. 114, no 23, pp. 9237–9238.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 547.918 : 54.057

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО ФЕНОЛГЛИКОЗИДА САЛИЦИЛОИЛ-САЛИЦИНА И ЕГО АНАЛОГА САЛИЦИЛОИЛ-САЛИРЕПИНА

Степанова Е.В., Белянин М.Л.

ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: eline_m@mail.ru

В данной работе впервые осуществлен первый химический синтез природного фенолгликозида салицилоил-салицина, представляющего из себя сложный эфир салицина и салициловой кислоты, являющегося одним из наиболее перспективных соединений для изучения биологической активности. Также впервые был синтезирован фенолгликозид похожей структуры, салицилоил-салирепин, содержащий остаток салирепина и салициловой кислоты, ранее не описанный в литературе и не обнаруженный в растениях. Был проведен фитохимический анализ растения *Populus tremula* (осина обыкновенная) на наличие данных соединений. Было подтверждено наличие салицилоил-салицина, а также впервые обнаружен салицилоил-салирепин, ранее не найденный в природе. Нами впервые был получен природный фенолгликозид салицилоил-салицин 7, а также его аналог, салицилоил-салирепин 6, обладающий потенциальной биологической активностью. Количественное определение гликозида 6 в экстракте коры осины было проведено методом ВЭЖХ с использованием в качестве внутреннего стандарта резорцина. Содержание гликозида 6 составило 9 ± 3 % в экстракте коры осины или в среднем 0,41 % в пересчете на воздушно-сухую кору.

Ключевые слова: природные гликозиды, ацилпроизводные фенолгликозидов, гликозилирование, салицилоил-салицин, салицилоил-салирепин

TOTAL SYNTHESIS OF NATURAL PHENOLGLYCOSIDE SALICYLOYL-SALICINE AND ITS ANALOG SALICYLOY-SALIREPIN

Stepanova E.V., Belyanin M.L.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: eline_m@mail.ru

Phenolglycosides of the family *Salicaceae* is widespread and diverse class of compounds. These substances are of great interest for medicinal chemistry and phytochemisry due to their biological activity. We report the first total chemical synthesis of natural phenolglycoside salicyloyl-salicin, consist of salicin- and salicylic acid moiety. The resulted substance is identical to natural sample according to its physico-chemical properties described in literature. We have also obtained by synthetic means phenolglycoside of similar structure – salicyloyl-salirepin, consist of salirepin- and salicylic acid moiety. Salicyloyl-salirepin had not been report in literature to date and had not been found in natural sources. We report phytochemical study of chemical constituent of *Populus tremula* on the presence of these glycosides. We confirm the presence of salicyloyl-salicin and also report the first detection of salicyloyl-salirepin in the bark of *Populus tremula*. Thus, we first obtained was natural fenolglikozid salicyloyl-7 salicin and its analog, salicyloyl-6 salirepin having potential biological activity. Quantitative determination of glycoside 6 aspen bark extract was conducted by HPLC using an internal standard resorcinol. 6 glycoside content was 9 ± 3 % aspen bark extract or 0,41 % on average based on the air-dried bark.

Keywords: natural glycosides, acyl-derivative of phenolglycosides, glycosylation, salicyloyl-salicin, salicyloyl-salirepin

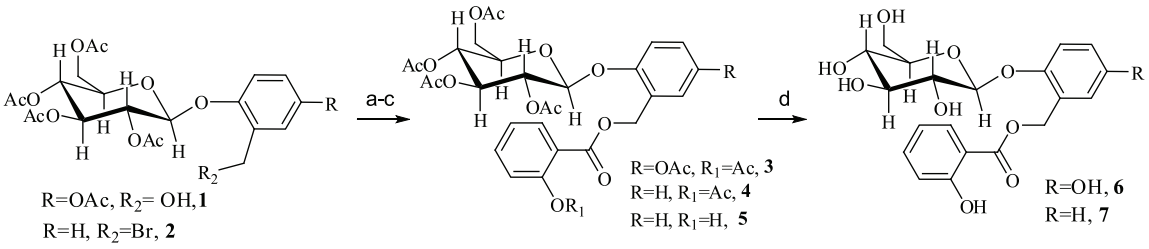
Фенолгликозиды широко распространены в растениях семейства *Salicaceae* (Ивовые). Фитопрепараты, изготовленные из различных частей растений семейства Ивовые [3], хорошо зарекомендовали себя при лечении целой гаммы заболеваний, таких как болезни легких, натуральная оспа, артрит, в народной медицине они используются как эффективные жаропонижающие и противовоспалительные средства [5]. Одним из наиболее распространенных соединений в растениях семейства Ивовые наряду с салицином и салирепозидом (2-(β-D-глюкопиранозилокси)-5-гидроксибензилбензоат) является салициоил-салицин [8, 1]. Это соединение интересно с медицинской точки зрения, так как содержит остаток салициловой кислоты, которая, в свою очередь, обладает широким спектром биологической активности [6,7].

Таким образом, **цель данного исследования** заключается в разработке методик синтеза природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его гидроксилированного аналога – салицилоил-салирепина, а также выявление данных соединений в составе экстрактивных веществ коры осины.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез осуществлялся следующим образом (схема). Гликозид **1** был получен согласно методике, описанной ранее [6], при гликозилировании ацетил-гентизинового альдегида с последующим восстановлением альдегидной группы до спиртовой. Гликозид **2** был получен при гликозилировании *орто*-крезола с последующим бромированием [2]. Свободная спиртовая группа гликозида **1** ацилировалась хлорангидридом

ацетилсалициловой кислоты с получением гликозида **3**. В случае гликозида **2** использовалась ацетилсалициловая кислота с получением соединения **4** или салициловая кислота с получением гликозида **5**. Примечательно, что последняя реакция была ранее осуществлена еще в 1959 в лаборатории Земплена [4]. Однако мы обнаружили несовпадение температуры плавления нашего соединения (93–94°C) и соединения, полученного Земпленым (163°C). Структура нашего образца **5** была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии, а чистота также подтверждена методами ВЭЖХ и ГХ-МС, в то время как в работе [4] приводится только элементный анализ поэтому, целесообразно полагать, что физико-химические характеристики нашего образца представлены более точно.



Синтез салицилоил-салицина и салицилоил-салирепина[a].
[a] Реагенты и условия: (a) ацетил салицилоилхлорид, пиридин, $CHCl_3$, 24ч, RT; (b) ацетилсалициловая кислота, $NaHCO_3$, ДМФА, 24ч, RT; (c) салициловая кислота, $NaHCO_3$, ДМФА, 24 ч, RT; (d) 36% HCl, $CHCl_3$, EtOH, 30°C, 8 ч

Кроме того, недостатком методики Земплена является то, что ему так и не удалось получить целевой гликозид салицилоил-салицин **7**, так как при снятии защитных групп отщеплялся также остаток салициловой кислоты. Нам же успешно удалось провести селективное снятие ацетильных групп без существенного гидролиза сложноэфирной салицилоильной связи, и гликозид **7** был получен с довольно высоким выходом (75%). Также путем снятия ацетильных групп в присутствии салицилоильной из полного ацетата **3** был получен салицилоил-салирепин **6** (выход 65%).

Исследование состава коры осины методами хроматомассспектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и ТСХ в сравнении со стандартными образцами фенолгликозидов **6, 7** показало наличие салицилоил-салицина и салицилоил-салирепина (рис. 1–3).

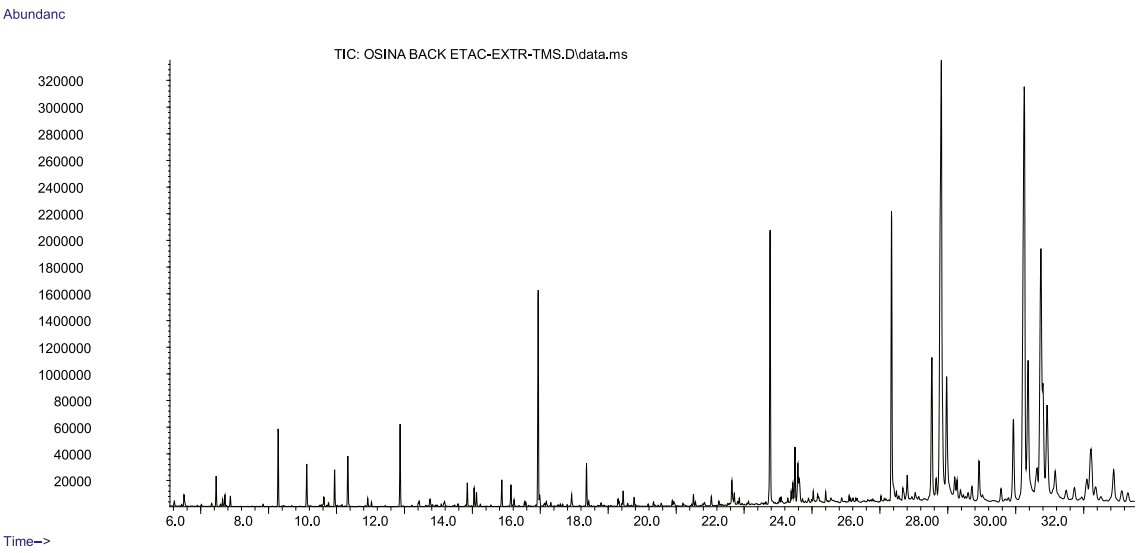


Рис. 1. Хроматограмма экстракта коры осины (в виде ТМС-производных) по общему ионному току

Адекватного хроматографического разделения салирепозида (одного из основных фенолгликозидов коры осины) и салицилоил-салицина **7** удалось достичь только при использовании ацетилированных производных (рис. 3). При разделении этой пары

фенолгликозидов в виде ТМС-производных наблюдалось очень близкое время удерживания – 27.757 мин (салицилоил-салицин **7**) и 27.782 мин (салирепозид), что не позволило достоверно судить о наличии гликозида **7**.

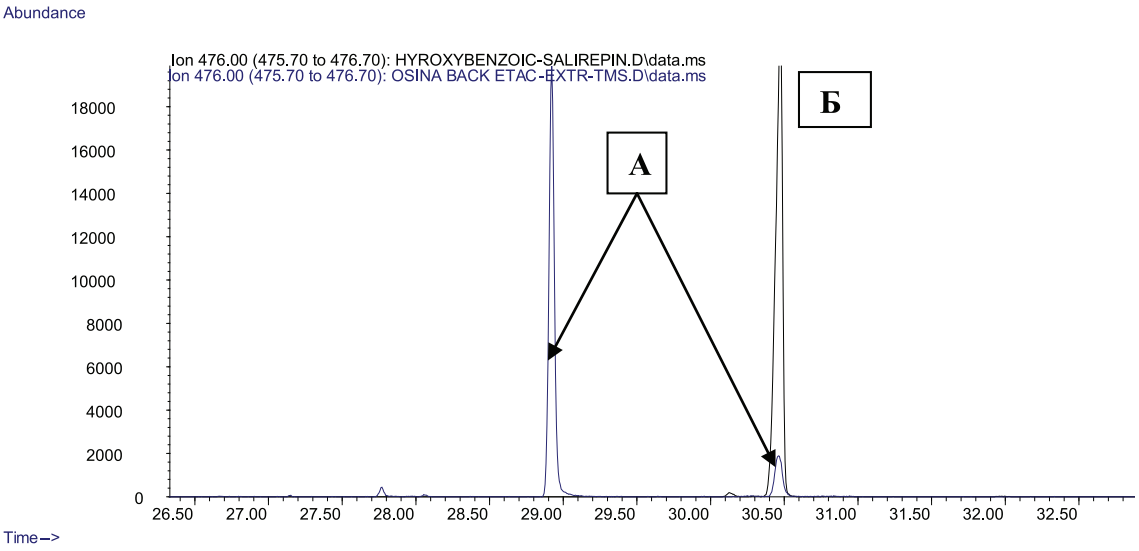


Рис. 2. Совмещенные хроматограммы экстракта коры осины (в виде ТМС-производных) по 476 иону (А) и ТМС-производное салицилоил-салирепина по 476 иону (Б)

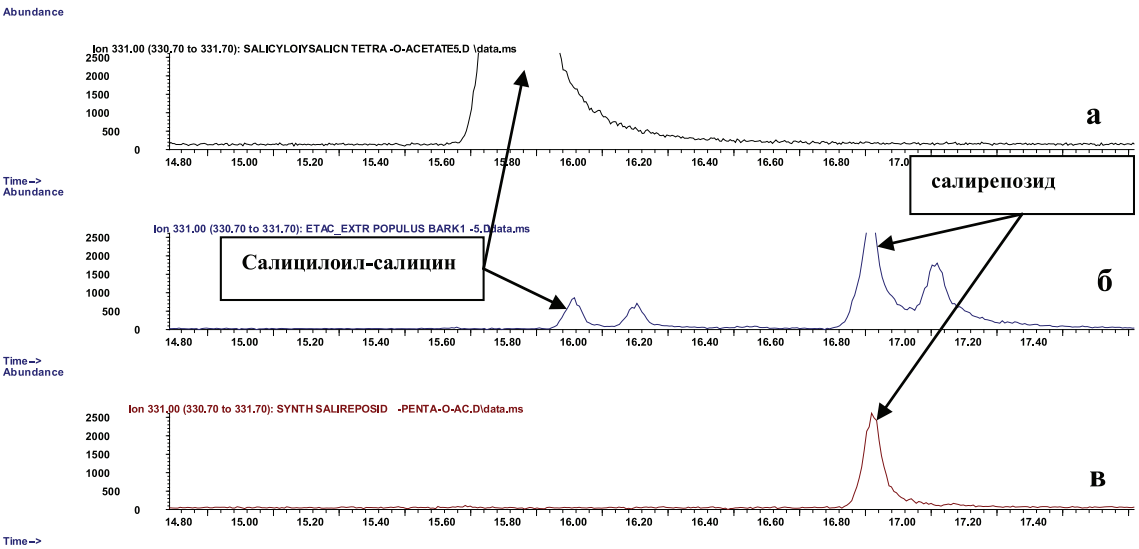


Рис. 3. а – хроматограмма стандарта – пента-О-ацетил-салицилоил-салицина по 331 иону; б – хроматограмма ацетилированного экстракта осины по 331 иону; в – хроматограмма пента-О-ацетилсалирепозида по 331 иону

Таким образом, нами впервые был получен природный фенолгликозид салицилоил-салицин **7**, а также его аналог, салицилоил-салирепин **6**, обладающий потенциальной биологической активностью. Количественное определение гликозида **6** в экстракте коры осины было проведено методом ВЭЖХ с использованием в качестве внутреннего стандарта резорцина. Содержание гликозида **6** составило 9 ± 3 % в экстракте коры осины или в среднем 0,41 % в пересчете на воздушно-сухую кору.

Фенолгликозид **6** впервые обнаружен в коре осины. До настоящего момента это первый факт существования соединения такой структуры в растительных организмах.

Материалы и методы исследования

1. Приборы и оборудование

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ

на пластинках Silufol-UV 254 и Kieselgel 60 F254. Детектирование пятен проводили в фильтрованном УФ-свете. В качестве элюента использовалась система бензол:этанол (10:1), хлороформ:этанол (4:1). ВЭЖХ – анализ проводился на жидкостном хроматографе Agilent Compact LC с колонкой 150×4.6 с неподвижной фазой Exlips Plus C-18 (5 мкм). Анализ проводили посредством градиентного элюирования смесью ацетонитрил–вода с добавлением 0,1% трифторуксусной кислоты как модификатора подвижной фазы. Условия градиента: 0% ацетонитрила при 0, 40 мин – до 20% ацетонитрила, 70 мин – до 40% ацетонитрила при скорости потока 1 мл/мин (А), и 0% ацетонитрила при 0, 20 мин – до 100% (Б). Проба в объеме 20 мкл. Детектирование осуществляли при 220 и 276 нм (салицилоил-салицин).

Газовую хроматографию с масс-детектированием проводили с использованием квадрупольного масс – детектора Agilent 5975 C и газового хроматографа Agilent 7890A. Энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 230°C, квадруполя 150°C, испарителя – 280°C, интерфейса 290°C. Объем вводимой пробы 1 мкл при делении потока 1:5. Капиллярная колонка HP-1 MS 30 м×0,25 мм×0,25 мкм (Agilent). Диапазон сканирования масс – 33–600 а.е.м. Программирование температуры: 2 мин при 70°C, 70–315°C (10°C/мин), 15 мин при 315°C. Газ носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин. Дериватизацию осуществляли силилированием гексаметилдисилазаном в пиридине в присутствии трифторуксусной кислоты (получение ТМС-производных) и ацетилированием в пиридине (получение полностью ацетилированных производных) по известным методикам [10].

Температуру плавления веществ определялив капиллярес использованиемMP50Melting point system (Mettler toledo). УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-102. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum BX II в таблетках бромистого калия. ^{1}H и ^{13}C – ЯМР спектры снимали на приборе Bruker-300 MMX (300 и 80 МГц).

2. Растительный материал: кора *Populus tremula* была собрана в окрестностях г. Томска в мае 2011 г.

3. Выделение суммарной фракции фенолгликозидов. Воздушно-сухую кору осины (50 г) измельчали до кусков размером 5–8 мм и экстрагировали кипящим 70% водным этанолом (3×200 мл) в течение 30 минут. После удаления основного количества этанола под уменьшенным давлением при 60°C остаток был суспендирован в 100 мл воды, экстрагирован однократно гексаном (50 мл) и этилацетатом (6×50 мл). После удаления этилацетата было получено 2,3 г остатка (4,6%).

4. 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)-5-ацетилоксибензил (2-ацетокси)бензоат (гексаацетат салицилоил-салирепина) (3). К 0,2 моль гликозида **1**, растворенного в 1 мл сухого хлороформа, добавляли 0,22 ммоль ацетилсалицилоилхлорида и 0,26 ммоль пиридина. Реакционную массу выдерживали при н. у. в течение 24 ч, после чего добавляли 20 мл $CHCl_3$, промывали раствор 0,1 М H_2SO_4, насыщенным раствором Na_2CO_3, водой, сушили над Na_2SO_4 и отгоняли $CHCl_3$ под вакуумом. Остаток кристаллизовали из этилового спирта. Выход 50%. Т.пл. 103–104°C. УФ λ_{max} (EtOH)/нм: 275. ИК (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 1748; 1641; 1604; 1498; 1369; 1214; 1190; 1034; 906; ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 MHz) δ: 2,02; 2,04; 2,07; 2,010; 2,17; 2,28 с (6×3H, $COCH_3$); 3,81–3,85 м (1H, H-5'); 4,14 дд (1H, J = 2,1; 12,3 Гц, H-6'b); 4,24 дд (1H, J = 5,4; 12,3 Гц, H-6'a); 5,00 м (1H, H-1'); 5,13–5,18 м (1H, H-4); 5,23–5,36 м (4H, H-2', H-3', 2xH-7); 6,97 дд (1H, J = 2,7; 8,1 Гц, H-3); 7,08–7,13 м (3H, H-2, H-5, H-13); 7,30 т (1H, J = 7,5 Гц, H-11); 7,55 т (1H, J = 6,9 Гц H-12); 8,04 д (1H, J = 7,8 Гц, H-14), ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 75,5 MHz) δ: 20,6; 20,09 (6×CH_3, COCH3); 61,2 (CH_2, C6'); 61,9 (CH_2, C-7); 68,3 (CH, C-4'); 71,0 (CH, C-2'); 72,1 (CH, C-3'); 72,6 (CH, C-5'); 99,8 (CH, C-1'); 117,5 (CH, C-2); 122,4 (2xCH, C-3, C-5); 122,8 (C, C-9); 123,9 (CH,C-13); 126,1 (CH, C-11); 128,0 (C, C-6); 131,9 (CH, C-14); 134,0 (CH, C-12); 146,1 (C, C-4); 150,2 (C, C-10); 151,4 (C, C-1); 164,0 (C = O, C-8), 169,3; 169,4; 169,6; 169,7; 170,2; 170,5 (6×C = O, COCH3).

5. Ацилирование гликозида 2. Общая методика. К 0,150 г (0,29 ммоль) гликозида **2**, добавляли 0,35 ммоль соответствующей кислоты, 0,35 ммоль гидрокарбоната натрия и 1 мл ДМФА. Перемешивали при 20°C 24 ч., после чего реакционную массу выливали в 5 мл воды и перемешивали до образования осадка. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилового спирта.

5.1 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)-бензил 2-ацетоксибензоат (пентаацетат салицилоил-салицина) (4) был получен из ацетилсалициловой кислоты. Выход 65%, Т.пл. 81–82°C. УФ λ_{max} (EtOH)/нм: 273. ИК (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 30445; 1755; 1608; 1376; 1235; 1072; 1045; 909; 756. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц) δ: 2,03; 2,04; 2,06; 2,09; 2,11 с (5×3H, $COCH_3$); 3,83 м (1H, H-5'); 4,15 дд (1H, J = 1,9, 12,3 Гц, H-6'b); 4,25 дд (1H, J = 5,7; 12,3 Гц, H-6'a); 5,01–5,20 м (3H, H-1', H-4', H-7b); 5,25–5,30 м (3H, H-2', H-3', H-7a); 7,00 д (1H, J = 9,0 Гц, H-11); 7,03 м (2H, H-2,

H-4); 7,28 м (2H, H-3, H-13); 7,35 д (1H, J = 7,8 Гц H-5); 7,52 тд (1H, J = 1,5, 7,6 Гц, H-12); 8,05 дд (1H, J = 7,8, 1,5 Гц, H-14). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75,5 МГц) δ: 20,6 (5×CH_3, COCH3); 61,6 (CH_2, C6'); 61,8 (CH_2, C-7); 68,2 (CH, C-4'); 70,9 (CH, C-2'); 71,9 (CH, C-3'); 72,6 (CH, C-5'); 99,3 (CH, C-1'); 116,1 (CH, C-2); 123,6 (CH, C-4); 123,7 (C, C-9); 123,8 (CH,C-13); 126,0 (CH, C-11); 129,5 (C, C-3); 129,7 (CH, C-5); 130,8 (C, C-6); 131,9 (CH, C-14); 133,9 (CH, C-12); 150,8 (C, C-10); 154,9 (C, C-1); 164,2 (C = O, C-8), 169,3; 170,1; 170,5 (4×C = O, COCH3).

5.2 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)-бензил 2-гидроксибензоат (тетраацетатл салицилоил-салицина) (5) был получен из салициловой кислоты. Выход 60%, Т.пл. 93–94°С лит. 163 [8]. УФ λ_{max} (EtOH)/нм: 235; 276; 302. ИК (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 1754; 1681; 1487; 1236; 1083; 1047; 908; 762. ^{1}H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц) δ: 2,03; 2,05; 2,06; 2,07 с (4×3H, $COCH_3$); 3,85 м (1H, м, H-5'); 4,14 дд (1H, J = 2,1, 12,0 Гц, H-6'b); 4,25 дд (1H, J = 5,1, 12,3 Гц, H-6'a); 5,11 м (2H, H-4', H-2'); 5,28 м (3H, CH_2,H-7 H-3'); 5,41 д (1H, J = 12,9 Гц, H-1'); 6,86 м (1H, H-13); 6,96 д (1H, J = 8,1 Гц, H-11); 7,08 м (2H, H-2, H-4); 7,30 м (1H, H-3); 7,42 м (2H, H-5, H-12); 7,87 д (1H, J = 6,9 Гц, H-14). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75,5 МГц) δ: 20,5 (4×CH_3, COCH3); 61,7 (2xCH_2, C6', C-7); 68,2 (CH, C-4'); 70,9 (CH, C-2'); 72,0 (CH, C-3'); 72,5 (CH, C-5'); 99,1 (CH, C-1'); 112,3 (C, C-9); 115,6 (CH, C-2); 117,5 (CH,C-13); 119,1 (CH, C-11); 123,5 (CH, C-4); 125,5 (C, C-6); 129,4 (CH, C-5); 129,7 (CH, C-3); 129,9 (CH, C-14); 135,8 (CH, C-12); 154,4 (C, C-1); 161,6 (C, C-10); 169,2 (C = O, C-8), 169,3; 169,7; 170,2; 170,5 (4×C = O, COCH3).

6. Селективное снятие ацетильных групп. Общая методика. К 0,15 ммоль гликозида, растворенного в смеси этанол-хлороформ в пропорции 1,5–0,5 мл было добавлено 0,5 мл 36% HCl. Реакционная масса выдерживалась при 30°С 8 ч (контроль ВЭЖХ), смесь растворителей выпаривалась под вакуумом (температура бани не более 50°С). Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии при градиентном элюировании $CHCl_3$-EtOH (от 15:1 до 8:1). Кристаллизовали из спирта или ацетона.

6.1. 2-(β-D-глюкопиранозилокси)-5-гидрокси-бензил 2-гидроксибензоат (салицилоил-салирепин) (6). Выход 65%, Т.пл 164–168°С. UV λ_{max} (EtOH)/nm: 298. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3480; 3350; 2920; 1670; 1610; 1490; 1210; 1080; 1050; 755. ^{1}H ЯМР (DMSO-$_{d\text{-}6}$, 300 МГц) δ, м.д.: 3,22 м (1H, H-4'); 3,68 м (1H, H-6'a); 4,63 м (1H, H-1'); 5,41 м (2H, H-7); 6,68 дд (1H, J = 2,7; 8,4 Гц, H-3); 6,76–6,81 м (2H, H-2, H-5,); 6,94 м (2H, H-11, H-13); 7,51 т (1H, J = 7,5 Гц H-12); 7,83 д (1H, J = 7,8 Гц, H-14). В спектре отсутствуют сигналы H-2', H-3', H-5', H-6'b, т.к. перекрываются сигналом растворителя^{13}C NMR (DMSO-$_{d\text{-}6}$, 75,5 MHz) δ: 60,9 (CH_2, C6'); 61,9 (CH_2, C-7); 69,9 (CH, C-4'); 73,4 (CH, C-2'); 76,5 (CH, C-3'); 77,0 (CH, C-5'); 102,9 (CH, C-1'); 113,0 (CH, C-9); 114,8 (C-5); 115,4 (CH, C-3); 117,3 (CH, C-13); 117,9 (CH, C-2); 119,5 (CH, C-11); 126,0 (C, C-6); 130,1 (CH, C-14); 135,8 (CH, C-12); 148,0 (C, C-1); 152,2 (C, C-4); 160,0 (C, C-10); 168,5 (C = O, C-8).

6.2. 2-(β-D-глюкопиранозилокси) – бензил 2-гидроксибензоат (салицилоил-салицин) (7). Выход 75%, Т.пл 164–165°С. UV λ_{max} (EtOH)/nm: 276, 299 (277, 305 лит [3]). IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3391; 2926; 1672; 1615; 1301; 1250; 1084; 756. ^{1}H ЯМР (DMSO-$_{d\text{-}6}$, 300 МГц) δ: 3,16 м (1H, H-4'); 3,23 м (2H, H-2', 4'); 3,46 м (2H, H-6'a, H-5'); 3,68 м (1H, H-6'b); 4,86 м (1H, H-1'); 5,46 м (2H, H-7); 6,91 м (2H, H-11, H-13); 7,03 т (1H, J = 7,4 Гц, H-4); 7,18 д (1H, J = 8,1, Гц, H-2); 7,31 т (1H, J = 7,2; 8,1 Гц H-3); 7,42 д (1H, J = 7,2 Гц, H-5); 7,50 м (1H, H-12); 7,81 д (1H, J = 8,1, Гц, H-14). ^{13}C NMR (DMSO-$_{d\text{-}6}$, 75,5 MHz) δ: 60,7 (CH_2, C-6'); 62,1 (CH, C-7); 69,6 (CH, C-4'); 73,2 (CH, C-2'); 76,4 (CH, C-3'); 77,1 (CH, C-5'); 101,1 (CH, C-1'); 113,1 (C, C-9); 115,2 (CH, C-2); 117,3 (CH, C-11); 119,5 (CH, C-13); 121,9 (CH, C-4); 124,5 (C, C-6); 129,0 (CH, C-5); 129,7 (CH, C-3); 130,2 (CH, C-14); 135,7 (CH, C-12); 155,3 (C, C-1); 160,0 (C, C-10); 168,6 (C, COO, C-8).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы/References

1. Abreu I.N., Ahnlund M., Moritz T., Albrectsen B.R. *J Chem Ecol* 2011 37, pp. 857–870.
2. Belyanin M.L., E.V. Stepanova V.D. Ogorodnikov *Carb. Res*. 2012, 363, pp. 66–72.
3. Boeckler G.A., Gershenzon J., Unsicker S.B. *Phytochem,* 2011, 72, 13, pp. 1497–1509.
4. Briggs J.C., Haines, A.H., Taylor, R.J.K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 1992, 15, pp 1039-1041.
5. Chen P.D. *Chinease Traditional and Herbal Drugs*, 2006, 37, 1607–1608.
6. Collier H.O.J. *Nature* 1971, 232, pp. 17–19.
7. Flower R.J. *Pharm. Rev*. 1974 26 (1), pp. 33–67.
8. Kammerer B., Kahlich R., Biegert C., Gleiter, CH., Heide, L. *Phytochem. Analysis*. 2005, 16, pp. 470–478.
9. Zemplen G., Bognar R., Pongor G. *Acta Chim. Hung. Tomus*. 1959, 19, pp. 285–293.
10. Wilson, W.E., Johnson, S. A., Perkins, W.H., Ripley, J.E. *Anal. Chem.*, 1967, 39 (1), pp. 40–44.

Рецензенты:

Иванчина Э.Д., д.т.н., профессор кафедры ХТТиХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.т.н., доцент кафедры ХТТиХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 547.918 : 54.057

ДИАЗОТИРОВАНИЕ-ИОДИРОВАНИЕ АМИНОПИРИДИНОВ В НЕВОДНЫХ СЛАБОКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

[1]Третьяков А.Н., [1]Краснокутская Е.А., [1]Лесина Ю.А., [2]Огородников В.Д.

[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: eak@tpu.ru;

[2]ФГБНУ «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, Томск

Предлагается удобный одностадийный метод синтеза иодпиридинов и иодбензтиазолов через последовательное диазотирование-иодирование аминопиридинов и аминобензтиазолов под действием системы $H_3PO_4/NaNO_2/KI$ в трет-бутаноле, обеспечивающий в целом высокие выходы труднодоступных гетероарилиодидов. Было показано, что метанол и этанол малопригодны для диазотитрования-иодирования (низкая конверсия исходного аминопиридина 1, образование нежелательных продуктов восстановления). Наилучшие результаты были получены при использовании трет-бутилового спирта в качестве растворителя реакции диазотирования-иодирования аминопиридина 1, выход желаемого 5-бром-2-иодпиридина (1а) составил 32% (данные ГХ-МС), однако 5-бромпиридин-2-ил-4-метилбензолсульфонат (1б), продукт побочного взаимодействия с п-толуолсульфокислотой, по-прежнему оставался преобладающим.Таким образом, нами показано, что труднодоступные иодпиридины и иодбензтиазолы могут быть с успехом получены реакцией диазотирования-иодирования соответствующих аминогетероциклов в слабокислотных неводных средах под действием системы $H_3PO_4/NaNO_2/KI$/ трет-бутанол.

Ключевые слова: диазотирование, иодирование, гетероциклы, аминогетероциклы

DIAZOTIZATION-IODINATION OF AMINOPYRIDINES IN NONAQUEONS WEAKLY ACIDIC MEDIUMS

[1]Tretjakov A.N., [1]Krasnokutskaya E.A., [1]Lesina Y.A., [2]Ogorodnikov V.D.

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: eak@tpu.ru;

[2]Institute of Petroleun Chemistry, Tomsk

A simple one-step synthesis of iodopyridines and iodobenzothiazoles via the diazotization-iodination of available aminopyridines and aminobenzothiazoles by $NaNO_2/H_3PO_4/KI$ system in t-BuOH was developed. This method provides good yields in general of hard-to-reach iodoheterocycles. It was shown that the methanol and ethanol are unsuitable for diazotitrovaniya-iodination (low conversion of starting aminopyridine 1, the formation of undesirable reduction products). Best results were obtained using tert – butyl alcohol as the reaction solvent diazotization-iodination of aminopyridine 1, yield the desired 5-bromo-2-iodopyridine (1a) 32% (by GC-MS), but 5-bromopyridine-2-yl 4-methylbenzenesulfonate (1b), a side product of interaction with p-toluenesulfonic acid, still remains predominant. Thus, we have shown that the hard-iodopyridine and iodbenztiazoly can be successfully prepared by the reaction of diazotization-iodination of the corresponding aminoheterocycle in slightly acidic non-aqueous media under the influence of $H_3PO_4/NaNO_2/KI$ / tert – butanol.

Keywords: diazotization, iodination, heterocycles, aminoheterocycles

Иодпиридины представляют большой синтетический интерес в качестве исходных продуктов во многих превращениях [7–6]. Однако методы их синтеза ограничены в связи с известной инертностью пиридинов в реакциях электрофильного замещения. Чаще всего используется прямое ипсо-замещение брома или хлора в соответствующих пиридинах на йод [3], иододебромирование через предварительное металлирование [2–9]. Диазотирование в растворах минеральных кислот, как правило, малопригодно для аминопиридинов; проведение этой реакции в неводных средах требует использования токсичных алкилнитритов, зачастую медных катализаторов, но и эти условия далеко не всегда обеспечивают удовлетворительные выходы иодпиридинов [4]. Недавно нами показано, что анилины успешно превращаются в арилиодиды под действием системы *p*-TsOH/$NaNO_2$/KI в ацетонитриле [5]. Реакция гладко протекает с 3-аминопиридинами, однако 2- и 4-аминопиридины образуют N-ацил- и тозильные производные – продукты взаимодействия с ацетонитрилом и п-толуолсульфокислотой.

Таким образом, **цель данной работы** – поиск условий для синтеза труднодоступных иодпиридинов через диазотирование – иодирование аминопиридинов.

Результаты исследования и их обсуждение

В качестве модельного субстрата был выбран 2-амино-5-бромпиридин (**1**). В качестве альтернативных растворителей исследовались метанол, этанол, трет-бутанол, кислотных компонентов реакции – трифторметансульфокислота, фосфорная кислота.

Было показано, что метанол и этанол малопригодны для диазотитрования-иодирования (низкая конверсия исходного аминопиридина **1**, образование нежелательных продуктов восстановления). Наилучшие результаты были получены при использовании трет-бутилового спирта в качестве рас-

творителя реакции диазотирования-иодирования аминопиридина **1,** выход желаемого 5-бром-2-иодпиридина (**1а**) составил 32% (данные ГХ-МС), однако 5-бромпиридин-2-ил-4-метилбензолсульфонат (**1б**), продукт побочного взаимодействия с п-толуолсульфокислотой, по-прежнему оставался преобладающим.

Основным недостатком при использовании трифторметансульфокислоты в качестве альтернативы п-толуолсульфокислоте при диазотировании-иодировании аминопиридина **1** оказалось протекание побочного алкилирования (схема 1) с образованием 5-бром-N-(трет-бутил) пиридин-2-амина (**1в**).

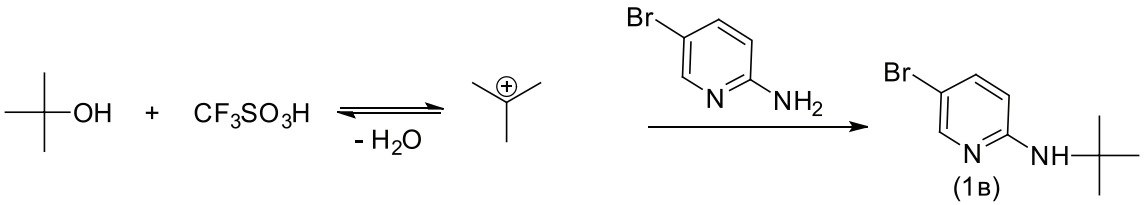


Схема 1

Мы показали, что аминопиридин **1** под действием системы $NaNO_2/KI/H_3PO_4$ в трет-бутаноле в течение 5 ч при 40°С превращается в соответствующее иодпризводное **1а** с препаративным выходом 58%. Было найдено наиболее оптимальное мольное соотношение реагентов: субстрат: $NaNO_2$:KI:H_3PO_4 1:2,5:3:5.

Найденные условия мы использовали для диазотирования-иодирования ряда аминопридинов (**1 – 9**) и некоторых аминобензтиазолов (**10–12**) (схема 2, таблица).

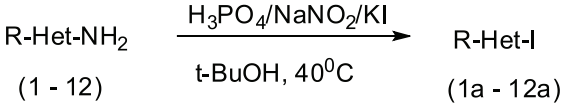


Схема 2

Было показано, что во всех случаях достигается полная конверсия исходных аминогетероциклов (**1–12**). 2-, 4-Аминопиридины (**2**, **5**) и аминопиколины (**8**, **9**) продемонстрировали низкую реакционную способность в исследуемом процессе (таблица). При этом в случае аминопиридинов (**2**, **5**, **8**) основными продуктами оказались соответствующие гидроксипиридины, зафиксированные методами ГХ-МС и ВЭЖХ. Полученные результаты согласуются с известными литературными данными о диазотировании этих соединений [1]: в водных растворах минеральных кислот в результате диазотирования-иодирования 2-, 4-аминопиридинов преимущественно образуются соответствующие гидроксипроизводные.

Тем не менее следует указать, что выходы иодпиридинов **2а**, **5а** превышают таковые, полученные ранее при использовании системы *p*-TsOH/$NaNO_2$/KI в ацетонитриле [5], а 2,5-дииод-4-метилпиридин (**9а**) синтезирован впервые. Диазотиорвание-иодирование галогенсодержащих 2-аминопиридинов (**1**, **6**, **7**) происходит достаточно быстро, хотя и в этом случае зафиксировано побочное образование соответствующих гидроксипиридинов (таблица).

3-Аминопиридины (**3**, **4**) под действием $H_3PO_4/NaNO_2$/KI в трет-бутаноле превращались в соответствующие иодпиридины (**3а**, **4а**) с более высокими выходами, чем это было достигнуто ранее при использовании других диазотирующих систем [5].

Диазотирование-иодирование аминобензтиазолов (**10**–**12**) в описываемых условиях обеспечило практически количественные выходы иодбензтиазолов (**10а**–**12а**), в том числе ранее не известных (**11а**, **12а**).

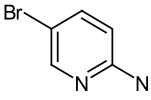
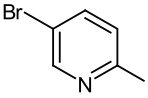
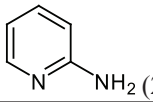
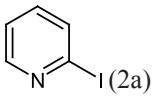
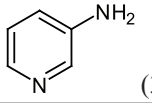
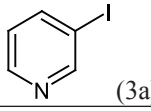
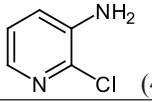
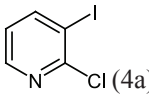
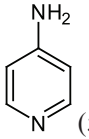
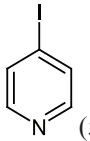
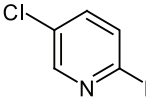
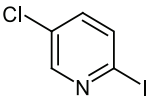
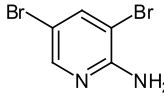
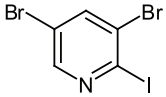
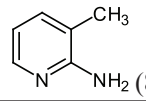
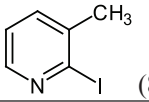
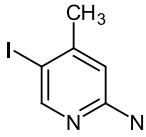
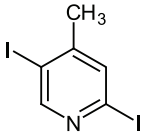
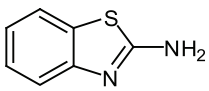
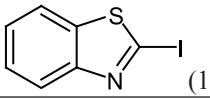
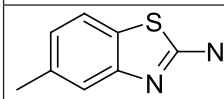
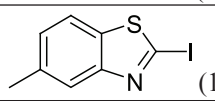
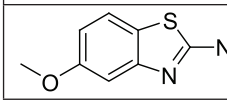
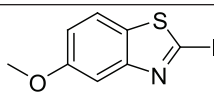
Таким образом, нами показано, что труднодоступные иодпиридины и иодбензтиазолы могут быть с успехом получены реакцией диазотирования-иодирования соответствующих аминогетероциклов в слабокислотных неводных средах под действием системы $H_3PO_4/NaNO_2$/KI/ трет-бутанол.

Материалы и методы исследования

1. Приборы и оборудование

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C записывали на спектрометре Bruker AC-300 (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС, растворитель указан в тексте. Анализ ГХ-МС проводили на газовом хроматографе Agilent с квадроупольным масс-детектором (ЭУ, 70 эВ), газноситель – гелий. Анализ ВЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе Agilent с УФ-детектором, длина волны 280 нм. Колонка EclipsePlusC18, 5 нм, 4,6×150 мм. Элюенты: вода: 0,1% CF_3COOH (А), ацетонитрил: 0,1% CF_3COOH (В). Градиент: 0–15 мин 100% А, 15–20 мин. до 10% В, 20–30 мин до 100% В. Температура плавления определялась на приборе Boetius. Пробы смешения полученных соединений с известными образцами депрессии температуры плавления не дают.

Диазотирование-иодирование аминопиридинов (**1–9**)
и аминобензтиазолов (**10–12**) системой $H_3PO_4/NaNO_2/KI$ в трет-бутаноле при 40°С,
мольное соотношение субстрат:$NaNO_2$:KI:H_3PO_4 1:2,5:3:5

Субстрат	Время, ч.	Продукт	Выход, %	$T_{пл}$ ($T_{пл}$лит.), °С
 (1)	5	 (1a)	52	112
 (2)	24	 (2a)	35	Масло
 (3)	2	 (3a)	71	50–51 (52–53[8])
 (4)	1	 (4a)	80	93 (93,5–95 [8])
 (5)	24	 (5a)	30	101–102 (98 –100 [9])
 (6)	1,5	 (6a)	57	82–84
 (7)	6	 (7a)	52	72–74
 (8)	23	 (8a)	34	Масло
 (9)	24	 (9a)	60	94
 (10)	3	 (10a)	96	80–81 (79–80 [8])
 (11)	1	 (11a)	97	99–101
 (12)	1	 (12a)	78	115–116

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Детектирование пятен проводили УФ-светом. Очистку продуктов осуществляли с помощью флеш-хроматографии на колонках 15×1 см, сорбент Silicagel L (40/100 μ), элюент – гексан.

2. Общая методика диазотирования-иодирования гетероциклических аминов (1–**12**)**:** к раствору 2 ммоль гетероциклического амина в 8 мл трет-бутанола добавляли 10 ммоль фосфорной кислоты при комнатной температуре и по каплям раствор 5 ммоль $NaNO_2$ и 6 ммоль KI в 1 мл воды. Реакционная смесь нагревалась до 40°С и выдерживалась при данной температуре и перемешивании до полного исчезновения исходного субстрата (ТСХ). По завершении реакции смесь разбавлялась 50 мл воды, обрабатывалась 10% раствором Na_2SO_3,

и 10% раствором Na_2CO_3 до pH = 9. Осадок отфильтровывали и промывали водой, жидкие продукты экстрагировали метиленхлоридом. Полученные продукты очищали флеш-хроматографией на силикагеле, элюент – гексан. Время реакции и выходы продуктов указаны в таблице.

5-бром-2-иод пиридин (1а). Выход 52%, $T_{пл}$ 112°C. ^{1}H ЯМР (300МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 7,5 (д, *J* = 2,8, 1H), 7,6 (д, *J* = 8,4, 1H), 8,5 (д, *J* = 2,8, 1H). ^{13}C ЯМР (75МГц, $CDCl_3$): δ 115; 121; 136; 140; 152. МС m/z: 283 (M+, 71), 256 (2), 208 (1), 176 (2), 156 (100), 127 (20), 106 (5), 76 (54), 50 (32).

2-иодпиридин (2а). Выход 35%, масло. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 7,2–7,3 (м, 2H), 7,7 (д, *J* = 7,5, 1H), 8,4 (д, *J* = 3, 1H). ^{13}C ЯМР (75МГц, $CDCl_3$): δ 118; 123; 135; 138; 151. МС m/z: 205 (M+, 90), 177 (1), 152 (2), 139 (1), 127 (16), 102 (2), 78 (100), 51 (31), 39 (4).

4-иодпиридин (5а). Выход 30%, $T_{пл}$ 101–103°C. ^{1}H ЯМР (300МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 6,5 (д, *J* = 6, 2H), 8,2 (д, *J* = 2, 2H). ^{13}C ЯМР (75МГц, $CDCl_3$): δ 110; 150; 153. МС m/z: 205 (M+, 100), 177 (4), 152 (3), 127 (12), 102 (5), 78 (46), 51 (27), 37 (2).

2-иод-5-хлорпиридин (6а). Выход 57%, $T_{пл}$ 82–84°C. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 7,2–7,3 (м, 1H), 7,6 (д, *J* = 8,4, 1H), 8,3 (д, *J* = 2,7, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 114; 133; 136; 138; 150. МС m/z: 239 (M+, 88), 211 (1), 208 (1), 176 (2), 152 (2), 127 (15), 112 (100), 86 (8), 76 (46), 62 (3), 50 (13), 38 (2).

3,5-дибром-2-иодпиридин (7а). Выход 52%, $T_{пл}$ 72–74°C. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ 8,0 (д, *J* = 2,1, 1H), 8,4 (д, *J* = 2,1, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 120; 122; 130; 142; 149. МС m/z: 363 (M+, 88), 256 (1), 235 (100), 208 (3), 176 (5), 156 (31), 127 (27), 106 (6), 76 (47), 49 (12).

2-иод-3-метилпиридин (8а). Выход 34%, масло. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 2,4 (с, 3H) 7,1–7,2 (м, 2H), 7,4 (д, *J* = 7,5, 1H), 8,1 (д, *J* = 4,2, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 26; 123; 125; 137; 139; 148. МС m/z: 219 (M+, 86), 177 (1), 153 (2), 127 (21), 92 (100), 65 (50), 39 (12).

2,5-дииод-3-метилпиридин (9а). Выход 60%, $T_{пл}$ 94°C. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 2,3 (с, 3H), 7,6 (с, 1H), 8,6 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 27; 101; 117; 136; 152; 157. МС m/z: 345 (M+, 100), 254 (1), 218 (94), 191 (6), 152 (2), 127 (14), 91 (45), 64 (26), 39 (6).

2-иод-5-метилбензтиазол (11а). Выход 97%, $T_{пл}$ 99–101°C. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 2,5 (с, 3H) 7,3 (д, *J* = 8,4, 1H), 7,8 (д, *J* = 6,3, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 21; 109; 120; 121; 128; 135; 139; 152. МС m/z: 275 (M+, 100), 234 (2), 219 (1), 189 (1), 165 (1), 148 (19), 138 (5), 133 (3), 127 (4), 107 (5), 93 (1), 88 (1), 81 (2), 74 (3), 69 (4), 63 (15), 57 (5), 50 (3).

2-иод-5-метоксибензтиазол (12а). Выход 78%, $T_{пл}$ 115–116°C. ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 3,8 (с, 3H) 7,0 (д, *J* = 7,5, 1H), 7,9 (д, *J* = 9, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ 56; 104; 107; 116; 122; 140; 149; 158. МС m/z: 291 (M+, 100), 276 (48), 249 (15), 171 (3), 149 (5), 121 (15), 94 (5), 69 (7), 45 (2).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. –М.: Мир, 2009. – 728 с.
2. Bulot J.J., Aboujaoude E.E., Collignon N., Savignac P. // Phosphorus & Sulfur. – 1984. – № 21. – P. 197–204.
3. Corcoran R.C., Bang S.H. Iodopyridines from bromo- and chloropyridines // Tetrahedron Lett. – 1990. – Vol. 31, № 47. – P. 6757–6758.
4. Daab J. C., Bracher F. Total Syntheses of the Alkaloids Ipalbidinium and Clathryimine B // Monatshefte four Chemie. – 2003. – Vol. 134. – P. 573–583.
5. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // Synthesis. – 2007. – № 1. – P. 81–84;
6. Kuethe J.T., Wong A., Davies W.I. Synthesis of disubstitutedimidazo[4,5-b]pyridine-2-ones // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69, № 22. – P. 7752–7754.
7. Song J., Yee K.N. A concise synthese of fusaric acid // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66, № 2. – P. 605–608.
8. Takahashi T., Li Y., Stepnicka P., Kitamura M., Liu Y., Nakajima K., Kotora M. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124, № 4. – P. 576–582.
9. Trecourt F., Breton G., Bonnet V., Mongin F., Marsais F. // Tetrahedron. – 2000. – Vol. 56, № 10. – P. 1349–1360.
10. Trecourt F., Breton G., Bonnet V., Mongin F., Massais F., Queguine G. Tetrahedron. – 2000. – № 56. – P. 1349–1360.

References

1. Joule J.A., Mills K. Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy [Heterocyclic Chemistry] Moscow, Mir, 2009. 728 p.
2. Bulot J.J., Aboujaoude E.E., Collignon N., Savignac P. // Phosphorus & Sulfur. 1984. no. 21. pp. 197–204.
3. Corcoran R.C., Bang S.H. Iodopyridines from bromo- and chloropyridines // Tetrahedron Lett. 1990. Vol. 31, no. 47. pp. 6757–6758.
4. Daab J. C., Bracher F. Total Syntheses of the Alkaloids Ipalbidinium and Clathryimine B // Monatshefte four Chemie // 2003. Vol. 134, pp. 573–583.
5. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // Synthesis. 2007. no. 1, pp. 81–84/
6. Kuethe J.T., Wong A., Davies W.I. Synthesis of disubstitutedimidazo[4,5-*b*]pyridine-2-ones // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69, no. 22. pp. 7752–7754.
7. Song J., Yee K.N. A concise synthese of fusaric acid // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66, no. 2. pp. 605–608.
8. Takahashi T., Li Y., Stepnicka P., Kitamura M., Liu Y., Nakajima K., Kotora M. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, no. 4. pp. 576–582.
9. Trecourt F., Breton G., Bonnet V., Mongin F., Marsais F. // Tetrahedron. 2000. Vol. 56, no. 10. pp. 1349–1360.
10. Trecourt F., Breton G., Bonnet V., Mongin F., Massais F., Queguine G. Tetrahedron. 2000. no. 56, pp. 1349 1360.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 553.06:504.05

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СКОПЛЕНИЙ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ КАК КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ ПРИЗНАК ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Усманова Т.В., Рихванов Л.П.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: usmanova@tpu.ru

Целью исследований являлось усовершенствование предложенной нами ранее классификации техногенных месторождений в связи с полученными нами новыми данными. В процессе работы проанализированы данные о составе отходов различного производства, на их основе и данных о составе исходного добываемого или перерабатываемого сырья, а также используемых технологий его переработки показаны возможные причины образования скоплений ценных компонентов в отходах. Полученные результаты использованы для обоснования выделения различных типов техногенных месторождений. Разработанная нами классификация техногенных месторождений позволит на стадии предварительного изучения техногенных объектов сделать анализ возможностей накопления в отходах производства ценных компонентов и в зависимости от этого оценить перспективность данных объектов на предмет возможности получения из них ценной продукции.

Ключевые слова: ценные компоненты, техногенные месторождения, классификация, отходы производства

THE CONDITIONS OF FORMATION OF CLUSTERS OF SIGNIFICANT COMPONENTS AS A CLASSIFIED SIGN OF TECHNOGENIC DEPOSITS

Usmanova T.V., Rikhvanov L.P.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: usmanova@tpu.ru

The purpose of the research was to improve our earlier proposed classification of technogenic deposits in connection with the new data received. In the process of data analysis on the composition of various waste products based on these data and the composition of raw extracted or processed feedstock as well as technology used for its processing, the possible causes for the accumulation formation of valuable components in the waste are shown. The results obtained are used for distinguishing different types of technogenic deposits. The classification of technogenic deposits developed by us would allow for making the analysis of possible accumulation of valuable components in the production waste at the stage of preliminary study of technogenic formations and, depending on it, evaluating the prospects of these facilities for the possibility of valuable products production from them.

Keywords: valuable components, technogenic deposits, classification, waste products

Большинство предложенных на настоящий момент классификаций техногенных минеральных объектов носит общий характер (Трубецкой, Уманец, Никитин, 1987 г., 1989 г.; Наркелюн, 1996 г. и др.), они в основном направлены на пересмотр отходов как техногенного минерального сырья в отдельных горнодобывающих районах. При этом, как правило, не учитываются условия, при которых происходит накопление ценных компонентов, позволяющие рассматривать отходы производства как техногенные месторождения. Но при выборе способа переработки техногенного сырья необходимо учитывать механизм образования скоплений ценных компонентов в такого рода объектах.

Целью исследования являлось усовершенствование предложенной нами ранее классификации техногенных месторождений [11], которая была создана с учетом причин образования в отходах различных производств ценных компонентов.

Материал и методы исследования

Исходными материалами являлись результаты исследований, которые были получены авторами при изучении отходов различных производств, а также результаты других исследователей, позволившие обосновать образование скоплений ценных компонентов в отходах производства как классификационный признак техногенных месторождений. Для достижения поставленной цели использовались методы системного анализа, построение классификации и другие методы, используемые в науке.

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице представлена классификация техногенных месторождений, в которой основным классификационным признаком являются условия накопления ценных компонентов в отходах различных производств.

Классическими образцами объектов первого типа являются месторождения пятиэлементной рудной формации Центральной Европы (Co–Ni–Bi–Ag–U месторождения), из руд которых уже в 15–16 веках добывалось серебро, а другие компоненты, в том числе богатые урановые руды, уходили в отвал. С момента открытия в 1896 году явления радиоактивности эти отвалы стали использовать как источники радия – продукта распада U^{238}, один грамм которого оценивался в 1 миллион золотых рублей, а после 1939 года, когда было открыто явление деления U^{235} и началась борьба за ядерное преимущество, из этих же отвалов добывался уран.

Возможные причины возникновения (генезис) техногенных месторождений

Тип	Причина возникновения
1	Потери ценных компонентов, неизвестных науке в период отработки месторождения, в продуктах горно-металлургического передела
2	Потери ценных компонентов вследствие несовершенства существующих на момент отработки технологий их извлечения
3	Потери ценных компонентов из-за недостаточной степени изученности руд и продуктов их переработки на содержание ценных компонентов
4	Потери в технологических цепях химических, металлургических и других производств, когда используемые в технологии ценные компоненты накапливаются в шламах, отстойниках, сбросных водах и так далее
5	Потери ценных компонентов, образующихся в результате ядерных превращений и захораниваемых в отходах производств ядерно-топливного цикла
6	Потери ценных компонентов при проведении технологических процессов (плавка и т.д.) в зданиях и помещениях
7	Потери ценных компонентов в свалках промышленных и бытовых отходов
8	Потери ценных компонентов вдоль путей транспортировки, в районах перегрузки и хранения сырья и готовой продукции
9	Сточные шахтные и карьерные воды; подтоварные воды, извлекаемые при добыче углеводородного сырья
10	Накопление отходов добычи, обогащения и переработки, для которых не были найдены эффективные направления использования

Наиболее ярким примером объектов второго типа являются отвалы, прежде всего так называемые эфеля, золоторудных и других благороднометалльных россыпей. По современным оценкам и многочисленным литературным данным, современные старательские артели, использующие традиционные промывочные приборы, теряют от 20 до 50% золота [2]. Одним из первых, кто обратил внимание на этот факт, был основатель сибирской геологической школы В.А. Обручев [6].

Приблизительная оценка прогнозных ресурсов Auво всех элементах техногенных объектов в целом по стране составляет порядка 5000 т, что эквивалентно в лучшем случае половине всего добытого из россыпей золота [3].

К объектам третьего типа можно отнести многочисленные отвалы, хвосты переработки, золы и шлаки, илы отстойников самых разнообразных месторождений Сибири, содержащих ценные компоненты в промышленно значимых концентрациях, о чем на момент добычи и переработки руды отсутствовала информация. Примером такого рода месторождений можно считать золошлаковые отходы, образованные при сжигании угля, добытого на Бородинском разрезе, в которых были обнаружены повышенные концентрации Zn и Sr, превышающие минимально промышленные значения в золах углей соответственно в 2,5 и 2,7 раза [15]. В золошлаковых отходах, образующихся в промышленной котельной шахты «Хакасская» обнаружены повышенные концентрации Be – в 4, V – в 16, Y – в 10, Nb и Bi – в 6 раз превышающие минимальные промышленно значимые для зол углей и Ba – в 2,5 раза превышающие кларк для золы углей по Я.Э. Юдовичу [15]. Вопросы комплексной переработки золошлаковых отходов рассматривал А.З. Юровский [19].

Нами проводились исследования особенностей химического состава лежалых отходов некоторых горнопромышленных предприятий Хакасии, с этой целью студентами под руководством профессора кафедры ГЭГХ ТПУ С.И. Арбузова были опробованы хвостохранилища месторождений Сорское, Киялых-Узень, Юлия.

В результате проведенных исследований были получены данные, что в хвостах Сорского ГОКа, перерабатывающего медно-молибденовые руды, обнаружены высокие концентрации Mo,Cu, Pb, Ag, что говорит о том, что на данном объекте имеют место потери как основных, так и сопутствующих компонентов руд, а сами хвосты могут являться объектом переработки [17].

В хвостах переработки руд бывшего медно-молибденового месторождения Киялых-Узень обнаружены повышенные концентрации Mo Cu, Ag,Sb,Zn, As, Sn, Cr, что говорит как о несовершенстве существовавшей технологии извлечения основных компонентов из руд месторождения, применяемой на обогатительной фабрике, так и недостаточной степени изученности элементного состава руд месторождения Киялых-Узень [17].

В материале старого хвостохранилища обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и свинцовые руды, в настоящий момент уже не разрабатываемого место-

рождения Юлия, обнаружены повышенные концентрации ряда элементов, представляющих как основные рудные, так и сопутствующие компоненты, и эти образования могут представлять интерес для извлечения методами выщелачивания золота и серебра.

Примером четвертого типа месторождений могут являться отстойники шламонакопителей производств, использующих процессы хромирования, никелирования, золочения и так далее, когда в шламах или вентиляционной пыли происходит накопление Cr, Ni, Au и других компонентов.

Примером объектов пятого типа нашей классификации являются жидкие радиоактивные отходы, образующиеся на радиохимических заводах при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ), и в которых происходит накопление продуктов деления ядер урана. На это мы обратили внимание после знакомства с геохимическими и минералогическими особенностями месторождения Окло, являющегося природным ядерным реактором [10]. Среди них особый интерес представляют благородные элементы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Au) [16]. Количество металлов платиновой группы (МПГ) в ОЯТ зависит от вида топлива, глубины его выгорания в реакторе и продолжительности последующей выдержки, наибольших величин оно достигает в топливе реакторов на быстрых нейтронах [9]. Эти отходы могут рассматриваться как источник платиноидов в будущем.

К шестому типу нашей классификации можно отнести конструкции зданий и сооружений, в которых осуществлялся аффинаж драгоценных металлов, например, золотоплавильные или золото-аффинажные заводы, а также почвогрунты прилегающих к ним территорий. Примером такого типа объектов является район старого аффинажного завода в г. Новосибирске, который был закрыт в 1994 г. *После проведения экспертизы на предприятии обнаружено, что за 53 года с газом, с проливами металла в стены и грунт въелось неучтенного золота – 630 кг и серебра – 4,5 тонны* [4].

Примером седьмого типа могут являться как старые (в том числе несанкционированные) свалки промышленных предприятий, так и полигоны бытовых отходов. Например, за счет рекуперации при производстве 1 т алюминия из бытовых отходов можно сэкономить около 5 т бокситов, а при производстве 1 т меди – почти 130 т медной руды [13].

К восьмому типу объектов могут быть отнесены почвогрунты вдоль путей транспортировки сырья и готовой продукции с промышленно значимыми содержаниями ценных элементов. К примеру, Ю.А. Макаровой с соавторами были проведены исследования почв и грунтов территории Верхне-Пышминского промышленного узла (Средний Урал), включающего ныне недействующий подземный рудник, обогатительную фабрику, шламохранилище, комбинат «Уралэлектромедь». Среди выявленных в вертикальном профиле почв тяжелых металлов превышение ПДК фиксируется у Cu, Zn, Pb, As, Cr, Ni, Sb. Были получены данные, что максимальные их концентрации приурочены к местам складирования и транспортировки сырья и продукции [5].

На основе полученных данных Ю.А. Макаровой был проведен подсчет прогнозных ресурсов цветных металлов в грунтах комбината. Выполненный расчет дал основание поставить вопрос о вероятном использовании техногенных грунтов территории комбината в качестве сырья для извлечения цветных металлов.

К этому типу объектов также могут быть отнесены скопления нефтепродуктов с извлекаемыми объёмами в сотни, тысячи и более кубометров, формирующиеся в почвогрунтах и приповерхностных горизонтах в районе нефтебаз, нефтехранилищ, нефтеперерабатывающих заводов, находящихся в эксплуатации достаточно длительный срок (20, 30 и более лет) за счёт постоянных утечек, происходящих (или, по крайней мере, происходивших ранее) практически на всех стадиях производства. Помимо очевидной экологической опасности эти залежи в некоторых случаях представляют и определённый коммерческий интерес, поскольку в благоприятных условиях большая часть продукта – бензина (смеси бензинов) или керосина может быть извлечена и переработана [18].

К девятому типу техногенных объектов могут быть отнесены подтоварные воды нефтяных месторождений, извлекающиеся на поверхность попутно при добыче нефти.

С.В. Алексеевым и др. [1] были получены данные о том, что, к примеру, эксплуатационные запасы высококонцентрированных рассолов Иркутской области и Западной Якутии являются достаточной базой для организации промышленного производства лития и других ценных компонентов с низкой себестоимостью. Важным преимуществом пластовых вод как сырьевого источника редких элементов является экологическая чистота добычи и производства продукции, исключающая нарушение состояния окружающей природной среды, дробление и измельчение огромных масс горных пород и применение сложных схем их обогащения.

Другим примером такого рода объектов могут являться шахтные, карьерные, под-

отвальные воды горнорудных предприятий. Исследования подотвальных вод месторождений Южного Урала показали, что в них водах встречаются редкие, редкоземельные элементы; большинство из них содержатся в концентрациях, во много раз превышающих региональный кларк [8]. Таким образом, они представляют собой минеральное сырье, и в то же время высокие концентрации металлов предопределяют высокую токсичность таких вод, что говорит о необходимости их извлечения.

К десятому типу техногенных объектов могут быть отнесены отвалы вскрышных пород, отходы обогащения и металлургического передела, золошлаковые отходы и так далее, для которых пока еще не были найдены эффективные области использования.

Например, золошлаковые отходы золоотвала Назаровского разреза могут рассматриваться на предмет их использования в сельском хозяйстве вследствие повышенного содержания в них таких элементов, как Ca и Mn, а повышенное содержание в них бария может быть использовано в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями [15]. Еще одним примером месторождений этого типа является обедненный гексафторид урана UF_6 (ОГФУ), накапливающийся на предприятиях ядерно-топливного цикла, который составляет около 85 % от общего объема перерабатываемого сырья. В 2009 г. в Зеленогорске была пущена первая в России промышленная установка по переработке ОГФУ W-ЭХЗ, позволяющая переводить его в более удобную для длительного хранения закись-окись урана и получать фтороводородную кислоту, востребованную во многих отраслях промышленности. Только за 1-е полугодие 2011 г. было произведено и отгружено 2 355 тонн кислоты, кроме того, было произведено более 100 тонн нового продукта – безводного фтористого водорода [7]. Получаемый фтористый водород может быть использован при переработке коллективных ильменито-циркониевых концентратов [12].

Выводы

Разработанная нами генетическая классификация техногенных источников минерального сырья позволит на стадии их предварительного изучения сделать анализ о возможных путях накопления в отходах производства ценных компонентов и в зависимости от этого выбрать методику их геолого-экономической оценки, а также выявить перспективность данных объектов на предмет возможности получения из них ценной продукции.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Литиеносные подземные воды Иркутской области и западной Якутии / С.В. Алексеев, Л.П. Алексеева, А.Г. Вахромеев и др. // Горный журнал. – 2012. – № 2. – С. 8–13.

2. Афанасенко С.И.,Лазариди А.Н. Золотая жила техногенных отвалов // Мат-лы 14 Междунар. совещ. «Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения». – Новосибирск: «Апельсин», 2010. – С. 64–68.

3. Беневольский Б.И., Кривцов А.И., Романчук А.И. Два аспекта проблемы утилизации горно-промышленных отходов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2011. – № 1. – С. 37–41.

4. Игнатова Т.Н. Элементный состав организма человека и его связь с факторами среды обитания: дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Томск, 2010. – 228 с.

5. Макарова Ю.А. Техногенез геологической среды Верхне-Пышминского промышленного узла (Средний Урал): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук – Екатеринбург, 2004. – 20 с.;

6. Обручев В.А. Запасы золота в отвалах приисков и возможность их извлечения // Изв. АН СССР. Сер.геологическая. – 1942. – № 3. – С. 48–57.

7. Прессцентр ОАО «ТВЭЛ» [электронный ресурс].– Режим доступа: http://www.tvel.ru/wps/wcm/connect/tvel/tvelsite/presscentre/news/aef18d00477a351bbc28fe9e1277e356 (дата обращения 12.10.12).

8. Сульфидсодержащие отвалы и хвостохранилища – опасные техногенные загрязнители окружающей среды горнорудных районов Башкортостана / В.Н. Пучков, Д.Н. Салихов, Р.Ф. Абдрахманов и др. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2007. – № 3. – С. 238–247.

9. Ренард Э.В., Величко А.В. Труднорастворимые остатки и осадки водно-экстракционной технологии регенерации отработавшего топлива АЭС (Пурекс-процесс) как стратегический источник техногенных (осколочных) благородных металлов // Атомная техника за рубежом. – 1993. – № 9. – С. 3–9.

10. Рихванов Л.П., Готье-Ляфей Ф., Раскошная Т.В. Что подсказывает природа человеку на примере изучения естественных ядерных реакторов в Африке // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы 2 Международной конференции. – Томск: Изд-во «Тандем-Арт», 2004. – С. 506–511.

11. Рихванов Л.П., Филинова (Усманова) Т.В. К проблеме техногенных месторождений Сибири // Материалы региональной конференции геологов Сибири, Дальнего Востока и северо-востока России. – Томск, 2000. – Т. 2. – С. 61–63.;

12. Комплексная переработка коллективных рудных концентратов, выделяемых из песков россыпных ильменит-цирконовых месторождений / А.И. Соловьев, В.М. Малютина, Л.П. Рихванов, Т.В. Усманова, С.А. Бабенко // Горный журнал. Спец. выпуск. Цветныеметаллы. – 2006. – № 4. – С. 52–56.

13. Теоретические основы биогеохимической экспертизы окружающей среды. – Владивосток; Хабаровск: Дальнаука, 1998. – 157 с.

14. Усманова Т.В. К вопросу о генезисе техногенных месторождений // Проблемы разведки, добычи и обогащения руд благородных металлов и техногенного сырья: Труды Международной научно-технической конференции 8–11 ноября 2000 г. – Екатеринбург, 2000. – С. 44–46.

15. Усманова Т.В. Особенности состава золошлаковых отходов тепловых электростанций // Перспективы развития

технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты: Сб. науч. тр. – Новокузнецк, 2012. – С. 189–197.

16. Усманова Т.В. Отработанное ядерное топливо как перспективный объект для извлечения металлов платиновой группы // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы 3 Международной конференции. – Томск: STT, 2009. – С. 619–622.

17. Усманова, Т.В. Техногенные месторождения, сформировавшиеся на объектах горнопромышленного производства в Хакасии. – Вестник науки Сибири. –2012. – № 3(2). – 9 с. Получено из http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/310.

18. Шакуро С.В. Применение электроразведочных методов при изучении бензиновых (керосиновых) линз на объектах хранения и переработки нефтепродуктов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://geology.front.ru/gas/2004_2/index.htm (дата обращения: 20.10.09).

19. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1968г. – 214 с.

References

1. Alekseev S.V., Alekseeva L.P. t dr. Vahromeev A.G., *Gornyjzhurna-Mining Journal*, 2012, no. 2, pp. 8-13.

2. Afanasenko S.I., Lazaridi A.N. Materialy 14 Mezhdunarodnogo soveshhanija «*Rossypi i mestorozhdenija korvyvetrivanija: sovremennye problemy issledovanija iosvoenija*» (Proc of 14thInt Meet. «Alluvial sand weathering crustsdeposits: modern problems of researchand development»). Novosibirsk, 2010, pp. 64 – 68.

3. Benevol'skij B.I., Krivcov A.I., Romanchuk A.I. *Mineral'nye resursy Rossii. Jekonomika i upravlenie-Mineral resources of Russia. Economics and Management*, 2011,no. 1, pp. 37-41.

4. Ignatova T.N. *Jelementnyj sostav organizma chelovekai ego svjaz' sfaktoramisredyobitanija* [The elemental compositionof the human bodyand its connection withenvironmental factors], Tomsk, 2010, 228 p.

5. MakarovaJu. A. *Tehnogenezgeologicheskoj sredy Verhne-Pyshminskogo promyshlennogo uzla (Srednij Ural)* [Technogenes is geological environment ofthe Upper Pyshminskyindustrial unit (Middle Urals)], Ekaterinburg, 2004, 20 p.

6. Obruchev V.A., *Izv. AN SSSR. Ser. geologicheskaja-Proceedings of theAcademy of Sciences ofthe USSR .geological-series*, 1942, no. 3, pp. 48–57.

7. TVEL (2012), Available at: http://www.tvel.ru/wps/wcm/connect/tvel/tvelsite/presscentre/news/aef18d00477a351bbc-28fe9e1277e356 (accessed 12 October 2012).

8. Puchkov V.N., Salihov D.N., Abdrahmanov R.F. i dr., *Geojekologija. Inzhenernaja geologija. Gidrogeologija. Geokriologija-Geoecology. Engineering geology. Hydrogeology. Geokriologiya*, 2007.no. 3, pp. 238–247.

9. RenardJe.V., Velichko A.V. *Atomnajatehnika zarubezhom – Atomic energy technologyabroad*, 1993, no. 9, pp. 3–9.

10. Rihvanov L.P., F.Got'e-Ljafej, T.V. *Materialy 2 Mezhdunarodnoj konferencii «Radioaktivnost' i radioaktivny ejelementy v srede obitanija cheloveka» (*Proc. of 2thInt. Conf. «Radioactivity and radioactive elements in the human environment»), Tomsk, 2004, pp.506-511.

11. Rihvanov L.P., Filinova (Usmanova) T.V. *Materialy regional'noj konferencii geologov Sibiri, Dal'nego Vostokaisevero-vostoka Rossii* (Proc. of the Reg.Conf.of Geologistsof Siberia, the Far East and north-east Russia), Tomsk, 2000, Vol. 2, pp. 61–63.

12. Solov'ev A.I., Maljutina V.M., Rihvanov L.P., Usmanova T.V., Babenko S.A. *Gornyjzhurnal. Spec. vypusk. Cvetnyemetally – Mining Journal. Special Issue. Non-ferrous metals*, 2006.no. 4, pp. 52–56.

13. *Teoreticheskie osnovy biogeohimicheskojj ekspertizy okruzhajushhej sredy* [Theoretical basis ofthe examination of the biogeochemical environment], Vladivostok; Habarovsk: Dal'nauka, 1998, 157 p.;

14. Usmanova T.V. *Trudy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoj konferencii «Problemy razvedki, dobychi i obogashhenija rud blagorodnyh metallov i tehnogennogo syr'ja» 8–11 nojabrja 2000* (Proc. Int.Scien. and Technic. Conf.»Problemsof exploration,mining and millingof preciousmetals andtechnogenic raw materials», November 8-11,2000) – Ekaterinburg, 2000, pp. 44–46.

15. Usmanova T.V. *Perspektivy razvitija tehnologijpere rabotkiv to richnyh resursov v Kuzbasse. Jekologicheskie, jekonomicheskie i social'nyea spekty* (Proc. «Prospects forthe development ofrecycling technologiesof recycled resourcesin the Kuznetsk Basin. Environmental, economicand social aspects»), Novokuzneck, 2012, pp. 189–197.

16. Usmanova T.V. *Materialy 3 Mezhdunarodnoj konferencii «Radioaktivnost' i radioaktivnye jelementy v srede obitanija cheloveka»* (Proc. ofthe Third Int. Conf. «Radioactivity and radioactiveelements in thehuman environment»), Tomsk, 2009, pp. 619–622.

17. Usmanova, T.V. *Vestniknauki Sibiri-Siberian Journal of Science*, 2012, Vol. 3(2). availableat: www.sjs.tpu.ru/journal/article/view/310.

18. Shakuro S.V. *Primenenie jelektrorazvedochnyh metodov priizuchenii benzinovyh (kerosinovyh) linznaob ektahhranenija i pererabotki nefte produktov* (Application of electro prospecting methods in the studyof petrol(kerosene) lenses on thestorage andprocessing ofoil products), availableat: http://geology.front.ru/gas/2004_2/index.htm (accessed 20 October 2009).

19. Jurovskij A.Z. *Mineral'nye komponenty tverdyh gorjuchih iskopaemyh* [Mineral componentssolid fossil fuel], Moskow, Nedra, 1968, 214 p.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Арбузов С.И., д.г.-м.н., профессор, кафедра геоэкологии и геохимии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 544.169

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Исследована микроструктура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия, полученных оксидным и карбонатным способами. Установлено, что продукт, полученный в результате сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (оксидный способ), состоит из оксида меди (I) и бемита; оксид меди (I) полностью окисляется на воздухе до оксида меди (II) в течение 90 суток. Показано, что микроструктура представлена агломератами частиц бемита, имеющих пластинчатую форму, на поверхности которых равномерно распределены мелкие агломераты оксида меди (I). Обнаружено, что фазовый состав продукта, полученного карбонатным способом, зависит от условий проведения процесса. Влияние состава продукта на его микроструктуру не выявлено: микроструктура карбонатного продукта образована агрегатами пластинок, сростками иголок и крупными бесформенными агломератами.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, оксид меди, оксид алюминия, Cu–Al/LDH, фазовый состав, микроструктура

MICROSTRUCTURE OF MATERIAL FORMED BY NON–EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF COPPER AND ALUMINIUM

Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Microstructure of nonequilibrium copper and aluminium electrochemical oxidation products formed by both oxide and carbonate methods was investigated. It was shown that product formed by drying at the pressure 3–5 kPa (oxide method) consists of copper (I) oxide and boehmite. Copper (I) oxide is completely oxidized to copper (II) oxide during 90 days. Microstructure is composed of plate-like boehmite particles and small copper (I) oxide agglomerates are regularly distributed over boehmite surface. Dependence phase composition of products formed by carbonate method on method conditions was estimated. No any influence of phase composition of products on their microstructure was revealed. Microstructure of carbonate product consists of aggregated plates, fascicle of wires and large shapeless agglomerates.

Keywords: alternating current electrolysis, copper oxide, aluminium oxide, Cu–Al/LDH, phase composition, microstructure

В настоящее время получению оксидов металлов и оксидных систем уделяется большое внимание. При этом текстура материала, оказывающая влияние на его характеристики, во многом определяется составом материала, а для материалов одного состава зависит от способа получения [5].

Среди разнообразных способов синтеза оксидов металлов следует выделить электролиз в неравновесных условиях [2]. Возможность варьирования состава системы в широких пределах, минимальное содержание примесей, повышенный запас внутренней энергии, простота аппаратурного оформления процесса синтеза позволяют рассматривать неравновесный электролиз как перспективный способ получения наноразмерных оксидов металлов и оксидных систем.

С помощью неравновесного электрохимического окисления металлов под действием переменного тока промышленной частоты был осуществлен синтез медь-алюминиевой оксидной системы. Вследствие повышенной реакционной способности, обусловленной развитой поверхностью, дефектной структурой, продукт неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия является неустойчивым и интенсивно взаимодействует с контактирующими средами. Это проявляется при выделении продукта из раствора электролита с помощью декантации и заключается в образовании основных карбонатов за счет растворенного диоксида углерода воздуха [3]. Термообработка продукта приводит к разложению карбонатов с образованием оксидов меди и алюминия. Способ получения медь-алюминиевой оксидной системы через стадию образования карбонатов назван *карбонатным*.

Во избежание изменения фазового состава продукт электролиза подвергался экспресс-отмывке от ионов электролита в течение суток и сушке при остаточном давлении 3–5 кПа. Данный способ получения медь-алюминиевой оксидной системы назван *оксидным*.

Цель данной работы состояла в исследовании состава и микроструктуры продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия, полученных карбонатным и оксидным способами.

Материалы и методы исследования

Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы под действием переменного тока промышленной частоты проводился в соответствии с методикой, приведенной ранее при описании кинетических закономерностей неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия [4].

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, в следующих условиях: $Cu_{K\alpha}$-излучение, $I = 25$ мкА, $U = 35$ кВ, скорость съемки 4 θ/мин, область сканирования углов (2θ) 10–70°. Рентгенографический анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводился с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа «Powder Cell 2.4».

Микрофотографии образцов, высушенных при минимальном остаточном давлении и пониженном содержании оксида углерода в воздухе, получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA, а образца, сушка которого проводилась на воздухе, – с помощью сканирующего электронного микроскопа S–3400N.

Результаты исследования и их обсуждение

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия проводилось в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при температуре 90 °С и плотности тока 1,0 А/см^2.

Фазовый состав продукта, полученного оксидным способом, и размер кристаллитов (ОКР) рассчитывались по рентгенограмме исходного образца (рис. 1, *I*), структура которого иллюстрируется микрофотографиями (рис. 1, *II–IV*).

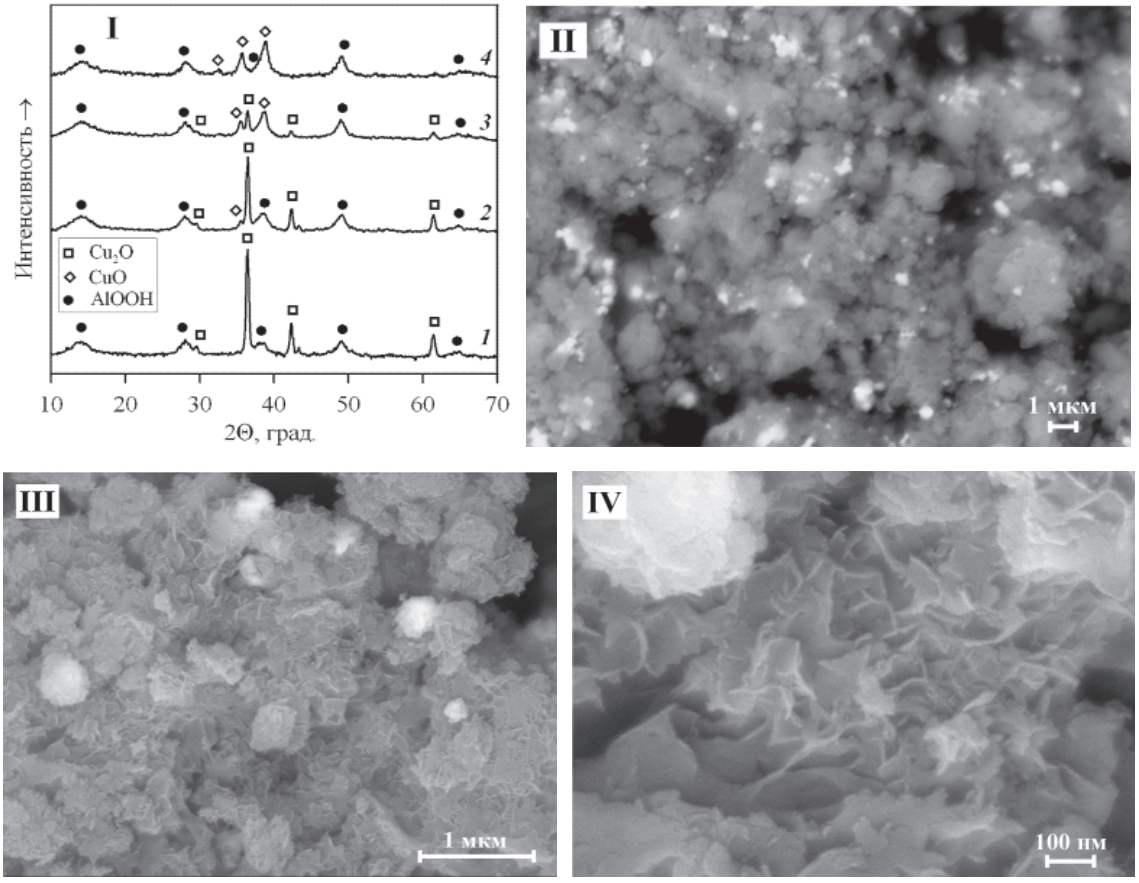


Рис. 1. Рентгенограммы оксидного продукта электрохимического окисления меди и алюминия, хранившегося на воздухе в течение 0 (1), 30 (2), 60 (3), 90 (4) суток, и микрофотографии при увеличении 5 000 (II), 25 000 (III), 100 000 (IV)

Продукт неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия, высушенный при остаточном давлении 3–5 кПа, состоит из оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия – бемита. Несмотря на то, что содержание оксида меди (I) в образце существенно меньше, чем содержание бемита, интенсивность его рефлексов значительно больше. Различия в интенсивностях рефлексов обусловлены разной степенью окристаллизованности фаз. На рентгенограмме не прописываются рефлексы хлорида натрия (электролит).

Нечеткие рефлексы бемита, простирающиеся на несколько удвоенных углов отражения (2θ), свидетельствуют о том, что

бемит является слабоокристаллизованным. Это также подтверждается результатами расчета размера частиц бемита, согласно которым область когерентного рассеяния бемита составляет 3–4 нм. Для первичных частиц оксида меди (I) по результатам расчета характерны несколько большие размеры (15–20 нм).

Микрофотографии, приведенные на рис. 1, *II–IV*, свидетельствуют о том, что продукт неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия образован не отдельными частицами с размерами, указанными выше, а представляет собой агломераты. Известно, что агломерация частиц происходит вследствие стремления минимизировать поверхностную энергию, обусловленную большой поверхностью раздела, наличием неравновесных фаз и повышенным содержанием дефектов кристаллической структуры.

В зависимости от условий старения для бемита характерно образование игольчатых, пластинчатых или ажурных частиц [1]. Для первичных частиц оксида меди (I) характерны несколько большие размеры и также агломерация при старении с образованием частиц различной формы. Несмотря на то, что для оксида меди (I) более типично образование частиц кубической формы, в настоящее время разработаны способы его получения в виде сфер, полых сфер, трубок, нанопроволок, а также агломератов пластинчатых частиц [7, 9, 10].

Сопоставление микрофотографий с изображениями распределения элементов (медь, алюминий, кислород, хлор, натрий) по поверхности позволило определить преимущественный фазовый состав каждого элемента структуры. Микронные агломераты бемита состоят из значительно более мелких частиц, имеющих пластинчатую форму. Оксид меди (I) равномерно распределен по поверхности бемита в виде округлых агломератов с размерами до 500 нм.

Содержание ионов электролита (хлора и натрия), равномерно распределенных по поверхности, более 1% мас. Это говорит о том, что ионы электролита не полностью отделены от продукта, полученного оксидным способом.

По карбонатному способу (рис. 2, *1*) продукт состоит из гидрата двойного карбоната меди-алюминия $Cu_{2,5}Al_2C_{1,7}O_{8,9}\cdot 5{,}2H_2O$ и основного карбоната меди – малахита $Cu_2(OH)_2CO_3$, а также бемита, для которого не характерно образование карбонатов на воздухе. Гидрат двойного карбоната меди-алюминия может быть отнесен к классу слоистых двойных гидроксидов (layered double hydroxides – LDH) [6]. На этом основании данное соединение обозначено как Cu–Al/LDH.

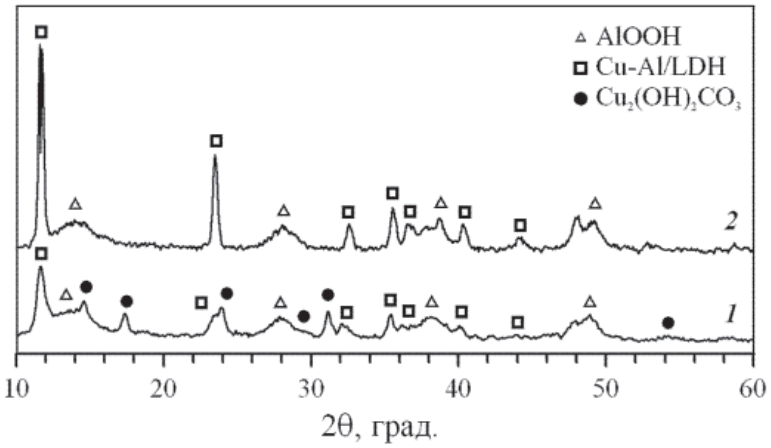


Рис. 2. Рентгенограммы карбонатного продукта электрохимического окисления меди и алюминия

Карбонатный способ также не позволяет получать индивидуальные частицы. Для образца, в состав которого входят обе углеродсодержащие фазы, агломерация и агрегация частиц обусловливают существование трех структурных форм (рис. 3): агрегаты пластинок в форме цветков с размерами 4–5 мкм; сростки иголок длиной 5–6 мкм; крупные бесформенные агломераты более мелких частиц, их основная масса имеет размеры 5–10 мкм, присутствует также небольшое количество более крупных агрегатов с размерами 20–25 мкм.

Элементный анализ, проведенный посредством рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии, позволил идентифицировать описанные элементы структуры (таблица).

Известно [8], что для обладающего слоистой структурой Cu-Al/LDH характерна неупорядоченная агрегация пластин. Элементный анализ позволил подтвердить,

что агрегированные пластинки (**1**) являются однофазными, их состав соответствует соединению, обозначенному, как Cu-Al/LDH. Поскольку игольчатая структура характерна для основного карбоната меди, проводился пересчет элементного состава иголок на данную фазу. Иголки (**2**) состоят из основного карбоната меди и бемита с мольным соотношением 1,4:1. Бесформенные агломераты (**3**) представляют собой бемит с небольшим количеством соединений меди. Независимо от того, какое из соединений меди образует данные агломераты, последние характеризуются избыточным содержанием кислорода. Полагаем, что источником избыточного кислорода являются гидроксильные группы или молекулы воды слабоокристаллизованного бемита. В отличие от агломератов (**3**) высокая сходимость результатов МРА и нашего расчета для иголок (**2**) может быть обусловлена тем, что в их состав входит более окристаллизованный бемит, формула которого близка к AlOOH.

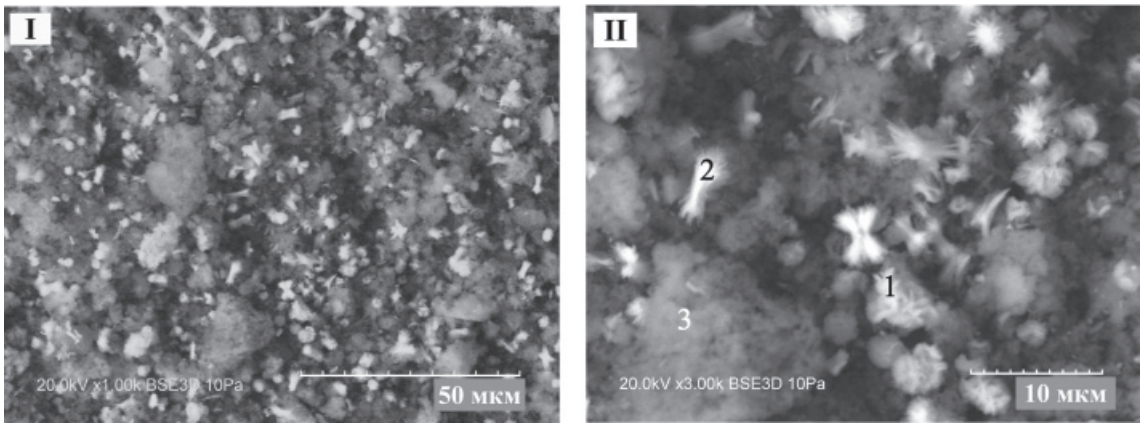


Рис. 3. Микрофотографии карбонатного продукта электрохимического окисления меди и алюминия при увеличении 1 000 (I), 3 000 (II)

Фазовый состав элементов структуры продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия

Номер на рис. 2	Способ определения содержания элементов	Содержание элемента, % ат.		
		O	Al	Cu
1	МРА*	76,68	10,42	12,90
	Расчет** для фазы $Cu_{2,5}Al_2C_{1,7}O_{8,9}\cdot 5{,}2H_2O$	75,81	10,75	13,44
2	МРА*	69,58	8,16	22,26
	Расчет для 1,4 $Cu_2(OH)_2CO_3$+AlOOH	70,29	7,97	21,74
3	МРА*	82,93	14,28	2,79
	Расчет для 10,2 AlOOH+$Cu_2(OH)_2CO_3$	67,55	27,15	5,30
	Расчет** для 10,8 AlOOH+$Cu_{2,5}Al_2C_{1,7}O_{8,9}\cdot 5{,}2H_2O$	70,00	25,10	4,90

Примечания: * МРА – микрорентгеноспектральный анализ;
** Расчет без учета углерода и водорода.

В базе данных PCPDFWIN, необходимой для анализа размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) с помощью программы полнопрофильного анализа «Powder Cell 2.4», отсутствует информация о фазе Cu–Al/LDH. Это не позволило установить размер кристаллитов продукта, полученного карбонатным способом. Тем не менее явно выраженная поликристалличность всех элементов структуры и высокое значение удельной поверхности, составляющее 226,8 м^2/г, позволяет говорить о том, что размеры структурных элементов, из которых состоят агломераты, располагаются в нанодиапазоне.

При условиях, когда содержание оксида углерода в среде невелико (рис, 2, *2*), образование основного карбоната меди не происходит. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в составе образца содержится оксид меди (II). Наложение рефлексов бемита, Cu-Al/LDH и оксида

меди (II) не позволяет достоверно идентифицировать фазу оксида меди (II). Однако дополнение фазового состава результатами визуального наблюдения за процессом старения осадка позволяет утверждать о наличии оксида меди (II) в составе продукта. Длительное хранение оксида меди (I) в растворе приводит к тому, что часть оксида меди (I), расположенная внизу слоя осадка, следовательно, менее доступная для образования карбонатов, окисляется до оксида меди (II). Наглядным доказательством данного процесса являлось появление характерной черной окраски оксида меди (II) на фоне желтого оксида меди (I).

Структура продукта, в состав которого не входит основный карбонат меди, неоднородна (рис. 4).

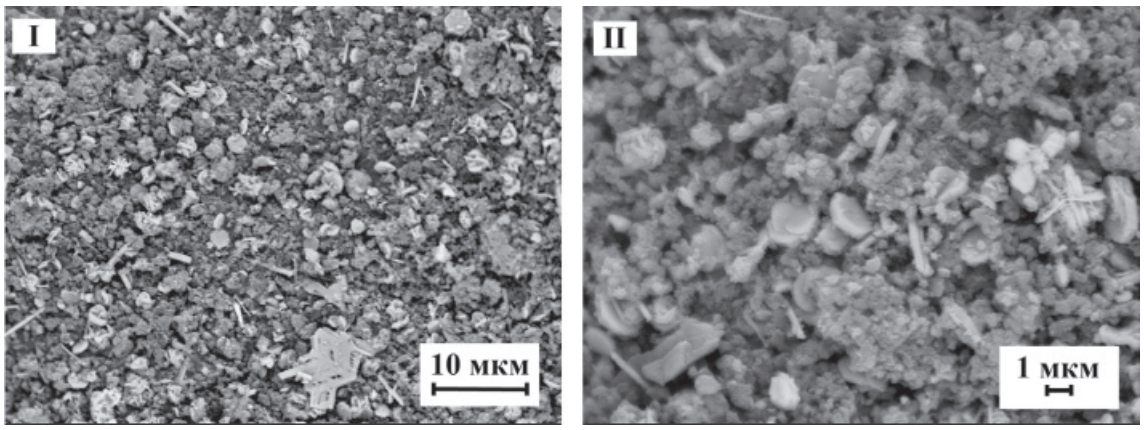


Рис. 4. Микрофотографии карбонатного продукта электрохимического окисления меди и алюминия при увеличении 2 000 (I), 5 000 (II)

Состав каждого элемента структуры определялся из сопоставления микрофотографий с изображениями распределения элементов (медь, алюминий, кислород, хлор, натрий) по поверхности. Агрегированные пластинки, диаметр которых составляет 2–3 мкм, представляют собой Cu–Al/LDH. Иголки и плоские ограненные пластинки толщиной ~ 350 нм соответствуют оксиду меди (II). Бесформенные агломераты бемита имеют размеры 3–8 мкм, присутствует также небольшое количество более крупных агрегатов с размерами 30–50 мкм.

Выводы

1. Продукты неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия как высушенный при остаточном давлении 3–5 кПа, так и после самопроизвольной карбонизации на воздухе состоят не из индивидуальных частиц, а представляют собой агломераты различной геометрии.

2. Система оксид меди (I) – бемит представляет собой агломераты частиц бемита, имеющих пластинчатую форму, на поверхности которых равномерно распределены более мелкие агломераты оксида меди (I).

3. Структура продукта карбонизации, содержащего двойной слоистый гидроксид, основной карбонат меди и бемит, представлена агрегатами пластинок, сростками иголок, крупными бесформенными агломератами более мелких частиц.

4. Продукт, состоящий из двойного слоистого гидроксида и бемита, образован агрегированными пластинками и иголками различной геометрии.

Результаты исследования микроструктуры образцов получены на оборудовании Нано-Центра ТПУ (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.

2. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: Дис. … докт. техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.

3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.

4. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143–147.

5. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика: пер. с англ.; под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

6. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. – 646 p.

7. Huang W.-Ch., Lyu L.-M., Yang Yu-Ch., Huang M.H. Synthesis of Cu2O Nanocrystals from Cubic to Rhombic Dodecahedral Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity // J. Am. Chem. Soc. – 2012. –Vol. 134. – № 2. – Pp. 1261–1267.

8. Kovanda F., Jirátová K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds // Applied Clay Science. – 2011. – Vol. 52. – Is. 2. – P. 305–316.

9. Maa L.-L., Li J.-L., Sun H.-Zh., Qiu M.-Q., Wangd J.-B., Chen J.-Y., Yu Y.. Self-assembled Cu2O flowerlike architecture: Polyol synthesis, photocatalytic activity and stability under simulated solar light // Materials Research Bulletin. – 2010. – Vol. 45. – Is. 8. – P. 961–968.

10. Xu H., Wang W. Template Synthesis of Multishelled Cu2O Hollow Spheres with a Single-Crystalline Shell Wall // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – Vol. 46. – Is. 9. – P. 1489–1492.

References

1. Dzisko V.A., Karnaukhov A.P., Tarasova D.V. *Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza okisnykh katalizatorov* [Physico-chemical Foundations of the Synthesis of Oxide Catalysts]. Novosibirsk: Nauka, 1978. 384 p.

2. Korobochkin V.V. *Protsessy polucheniya nanodispersnych oksidov s ispolzovaniem electrokhimicheskogo okisleniya metallov pod deystviem peremennogo toka. Dis. ... doct. tekh. nauk.* Tomsk, 2004, 273 p.

3. Korobochkin V.V., Usoltseva N. V., Balmashnov M.A. *Izvestiya TPU*, 2012, vol. 321,no. 3, pp 59–63.

4. Korobochkin V.V., Usoltseva N. V., Balmashnov M.A. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2012, no. 11 (1), pp. 143–147.

5. Stiles A.B. Catalyst supports and supported catalysts: theoretical and applied concepts. – Boston: Butterworth-Heinemann, 1987. – 270 p.

6. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. 646 p.

7. Huang W.-Ch., Lyu L.-M., Yang Yu-Ch., Huang M.H. *J. Am. Chem. Soc.,* 2012, vol. 134, no. 2, pp. 1261–1267.

8. Kovanda F., Jirátová K. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 52, is. 2, pp. 305–316.

9. Maa L.-L., Li J.-L., Sun H.-Zh., Qiu M.-Q., Wangd J.-B., Chen J.-Y., Yu Y. *Materials Research Bulletin*, 2010, vol. 45, is. 8, pp. 961–968.

10. Xu H., Wang W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46, is. 9, pp. 1489–1492.

Рецензенты:

Козик В.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск;

Буйновский А.С., д.т.н., профессор Северского технологического института, филиала ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.094.3-92

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Федорова О.Ю., Бокова Е.В., Волгина Т.Н., Мананкова А.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: volgina_t@mail.ru

Одним из наиболее перспективных путей переработки жидких продуктов пиролиза является получение из них олигомерных продуктов – нефтеполимерных смол, которые используются для производства синтетических олиф, масляно-смоляных лаков, алкидных смол, а также в качестве добавок в различные лакокрасочные композиции. Основными достоинствами нефтеполимерных смол является их способность к пленкообразованию, а также водостойкость и высокая температура размягчения. Наряду с достоинствами НПС имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость. В работе исследована модификация нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза. Модификацию проводили в стеклянном электролизере со свинцовыми электродами в течение 30–40 мин при температуре 18–20 °С и плотности тока 0,2–0,5 А/см^2. Окисляющими агентами являлись $H_2S_2O_8$, H_2SO_5, H_2O_2, O_2 и O_3. Установлено, что кислородсодержащие группы, введенные в структуру смолы посредством ее непрямого окисления, улучшают свойства смолы и эксплуатационные характеристики пленок на ее основе.

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, модификация, окислители, жидкофазное и электрохимическое окисление, физико-механические характеристики, пленкообразующие материалы, электролиз серной кислоты

OXIDIZING MODIFICATION OF DICYCLOPENTADIENE CONTAINING PETROLEUM RESINS

Fedorova O.Y., Bokova E.V., Volgina T.N., Manankova A.A.

National Research «Tomsk Polytechnic University», Tomsk, e-mail: volgina_t@mail.ru

One of the most promising ways of pyrolysis liquid products is to get them out of oligomeric products – petroleum resins, which are used for production of synthetic drying oils, oleo-resin varnish, alkyd resins, and as additives in different paint compositions. The main advantages of petroleum resin are their ability to film formation, as well as water resistance and high softening point. But along with the benefits, petroleum resin have disadvantages the main of which are low adhesion and high oxidation. In the paper oxidizing modification of the petroleum resin cyclopentadiene fraction of liquid products of pyrolysis was investigated. Modification was carried out in a glass electrolytic cell with lead electrodes for 30–40 min at 18–20° C and a current density of 0,2–0,5 A/cm^2. The main oxidizing agents were $H_2S_2O_8$, H_2SO_5, H_2O_2, O_2 and O_3. It is established that the oxygen-containing groups entered into structure by means of indirect oxidation, improve properties of petroleum resin and films characteristics on its basis.

Keywords: liquid products of pyrolysis, petroleum resins, modification, oxidizers, liquid-phase and electrochemical oxidation, physic-mechanical characteristics, film-forming materials, electrolysis of sulfuric acid

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. Перспективным направлением использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) – термопластичных полимеров с температурами размягчения от 60 до 150 °С. НПС имеют широкий спектр применения и прежде всего в качестве заменителя известных и широко используемых дорогостоящих и дефицитных продуктов переработки древесины и растительного масла. Образующиеся продукты применяются в лакокрасочной промышленности, дорожном строительстве, производстве резинотехнических изделий, для приготовления проклеивающих составов, изготовления нетоксичных древесных плитных материалов [5].

Основными достоинствами НПС является их способность к пленкообразованию, а также водостойкость и высокая температура размягчения. Но наряду с достоинствами НПС, не содержащие в своем составе функциональных групп, кроме ненасыщенных связей имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость, и, следовательно, отсутствие требуемого комплекса свойств, что существенно сужает область их практического использования. Улучшение характеристик смол осуществляют по двум направлениям – в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций, а также модификации собственно НПС. Улучше-

ния характеристик смол можно достигнуть в результате химической модификации синтезированных олигомеров различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом, ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) и др. [3].

Так сополимеризация непередельных компонентов фракций жидких продуктов пиролиза с метил- и бутилметакрилатом под действием тетрахлорида титана и каталитической системы тетрахлорид титана-диэтилалюминийхлорид приводит к получению более темных модифицированных НПС, совместимых с окисленными растительными маслами, а пленки на их основе обладают более высокой адгезией и эластичностью по сравнению с немодифицированными НПС [4]. Полимеризация смеси фракций C_5 и C_9 при последовательном добавлении катализатора и 0,2–0,5% малеинового ангидрида приводит к образованию смолы с температурой размягчения более 100°С [2]. При этом малеиновый ангидрид легко взаимодействует с диенами, образуя аддукты и препятствуя появлению большого количества побочных маслообразных продуктов.

Малеиновый ангидрид также является и самым популярным реагентом для химической модификации НПС. При обработке НПС 15% малеиновым ангидридом при температуре 180–200°С в течение 12 ч происходит полное подавление ее окисляемости [6]. Модификация НПС малеиновым ангидридом в присутствии различных добавок (органических фосфатов, металлов II группы, углекислого газа) приводит к получению смолы с высокой стойкостью к повышенным температурам и атмосферным воздействиям. Обработка НПС α,β-ненасыщенными многоосновными кислотами улучшает проклеивающие свойства составов на их основе, водостойкость. Однако перечисленные методы не являются селективными.

Цель настоящего исследования заключается в модификации НПС на основе дициклопентадиенсодержащей фракции жидких продуктов пиролиза посредством введения кислородсодержащих групп в структуру молекулы окислительными агентами, получаемыми при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

Материал и методы исследования

В качестве исходного сырья для получения нефтеполимерной смолы применяли фракцию жидких продуктов пиролиза производства ООО «Томскнефтехим» с повышенным содержанием цикло- и дициклопентадиена.

НПС получали каталитической полимеризацией при температуре 60°С в течение 60 минут при постоянном перемешивании под действием каталитической системы $TiCl_4$ – $Al(C_2H_5)_2Cl$ (не более 1% от массы исходного сырья). Реакционную массу после полимеризации дезактивировали оксидом пропилена, далее сушили на воздухе в чашках Петри до полного удаления растворителя.

Окислительный агент представлял собой смесь, состоящую из моно- и надсерной кислот, пероксида водорода, озона и кислорода, полученных in situ при электролизе серной кислоты.

При модификации 10% раствор НПС в толуоле добавляли к серной кислоте в соотношении 1:3. Концентрацию кислоты варьировали от 5 до 40% (масс.). Окисление проводили в стеклянном электролизере со свинцовыми электродами в течение 40 мин при температуре 18–20°С и плотности тока 0,5 А/см^2. По окончании процесса органический слой отделяли и высушивали до полного удаления растворителя. В ряде экспериментов выделение смолы из реакционного раствора проводили осаждением в этанол. Полученную смолу отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Состав фракции жидких продуктов пиролиза определяли по данным хроматографического анализа на хроматографе «ХромосГХ-1000». Исследование строения и структурного состава НПС проводили с помощью ИК- и ЯМР ^{1}Н-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «ФТ-801» в диапазоне длин волн 400–4000 см$^{-1}$. ЯМР ^{1}Н – спектры снимали на спектрометре «AVANSE AV 300» фирмы «Bruker» с рабочей частотой 300 МГц. Молекулярную массу полученных образцов определяли с помощью гель-проникающей хроматографии, используя жидкостный хроматограф AGILENT 1200. Характеристики НПС и покрытий, полученных на их основе, оценивали по ГОСТ.

Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что для повышения адгезии и снижения окисляемости смолы рекомендуется вводить в ее структуру кислородсодержащие группы: гидроксильную, карбоксильную, эпоксидную или озонидную [9]. Мягкое окисление НПС в форме разбавленных растворов возможно проводить в присутствии перманганата калия, гипохлорита натрия, пероксида водорода [1] и кислорода воздуха [6]. Но зачастую использование такого рода окислителей значительно ухудшает цветность пленкообразующих.

Поэтому в данной работе для селективного окисления предлагается использовать комплекс окислителей, состоящий из неорганических кислородсодержащих соединений, имеющих высокий окислительный потенциал – O_2 (1,23 В), O_3(2,07 В), H_2O_2 (1,77 В), $H_2S_2O_8$(2,12 В), H_2SO_5 (1,81 В). Образование данных соединений происходит при электролизе водных растворов серной кислоты на свинцовых электродах [8].

Согласно результатам хроматографического анализа, исходная фракция содержит большое количество ди- и циклопентадиена (суммарное содержание ~57% масс.), индена и его производных (~22% масс.), а также замещенных производных бензола (~18,7% масс.).

При исследовании НПС и нефтяных углеводородных смол в ЯМР ^{1}H-спектрах выделяют протоны шести типов, характеризующиеся определенными значениями химического сдвига (м.д.): ароматические – 6,2...8,0; олефиновые – 4,0...6,2; метильные и метиленовые в α-положении к бензольному кольцу или двойной связи – 2,0...3,6; метиновые парафинов и нафтенов – 1,5...2,0; метиленовые парафинов и нафтенов – 1,05...1,5; метильные – 0,5...1,05 [1]. Исходная НПС представляет собой олигомер с содержанием олефиновых протонов 13,8% (табл. 1). Наличие интенсивного сигнала мостиковых протонов структур 1-метилнорборнена и норборнана в диапазоне химических сдвигов 2,0 – 3,6 м.д. указывает на наличие сополимеров на основе ДЦПД в составе НПС. Также в ЯМР ^{1}H – спектрах смол наблюдается группа сигналов в области 4,8…5,4 м.д., относящаяся к ациклическим двойным связям [7].

Таблица 1

Значения нормализованных интегральных интенсивностей протонов (%)

Тип протона (δ м.д.)	Исходная смола	Концентрация серной кислоты, % масс.			
		10%	20%	30%	40%
A (6,2..8,0)	2,8	24,8	25,0	25,0	24,5
B (4,5..6,2)	13,8	5,5	5,5	5,5	5,7
C (2,1..4,5)	32,9	30,1	29,4	29,8	29,3
D (1,5..2,1)	27,4	25,5	25,8	26,0	26,4
E (1,05..1,5)	15,0	9,4	10,0	9,2	9,7
F (0,5..1,0)	8,1	4,7	4,3	4,5	4,4

По данным ИК- и ЯМР ^{1}H-спектроскопии установлено, что в структуре НПС, полученной каталитической полимеризацией дициклопентадиенсодержащей фракции, практически не содержится ароматических фрагментов: значение нормализованных интегральных интенсивностей ароматических протонов по данным ЯМР ^{1}H–спектроскопии – 2,8%, наличие полосы поглощения низкой интенсивности в области 1500 см$^{-1}$ ИК-спектра. Также интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний (1600–1690 см$^{-1}$) в группах C = C позволяет говорить о наличии циклопентеновых и нороборненовых двойных связях в структуре исходной НПС

В ИК-спектрах окисленной смолы (табл. 2) появляются полосы поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп (1700 см$^{-1}$), интенсивность которых растет с увеличением продолжительности процесса окисления. С углублением реакции в спектрах усиливается поглощение в области 3400 см$^{-1}$, обусловленное колебаниями гидроксильных групп. Очень широкий спектр полосы указывает на то, что гидроксильная группа находится в связанном состоянии. При ~1000 см$^{-1}$ наблюдается появление очень слабых полос, характеризующих перекиси и эпоксисоединения.

Таблица 2

Относительная интенсивность характеристических частот в ИК-спектрах образцов исходной и окисленной смол

Длина волны, см$^{-1}$	Функциональная группа, %	Исходная смола	Концентрация серной кислоты, %			
			10%	20%	30%	40%
755	–CH_3	1,3	1,59	1	отсут.	отсут.
1100	–O–	–	0,34	0,44	–	0,43
1700	–C = O	0,5	0,97	–	0,89	0,86
3400	–OH	0,67	1,14	–	1,11	1,11

Наличие в структуре смолы значительного количества непредельных связей позволяет предположить, что модификация комплексным окислителем, регенерируемым электрохимически (КОРЭ), в основном будет направлена на взаимодействие с олефиновыми фрагментами НПС. Это подтверждается результатами ЯМР ^{1}H-спектроскопии: уменьшение более чем на 50% содержания олефиновых протонов в области химического сдвига 4,5..6,2 м.д.

В условиях эксперимента максимальная концентрация кислородсодержащих групп в структуре НПС достигается при использовании окислительной системы, получаемой при электролизе 40% серной кислоты, что обусловлено количеством окислителей, которое по литературным источникам для данной концентрации кислоты является максимальным [8]. Появление полярных групп в процессе модификации смолы приводит к увеличению ее молекулярной массы (табл. 3) как для непереосажденных, так и для переосажденных образцов.

Таблица 3

Молекулярная масс (M_n) и молекулярно-массовое (D) распределение образцов НПС

Показатель	Концентрация электролита							
	Без переосаждения				После переосаждения			
	0	20%	30%	40%	0	20%	30%	40%
M_n	500	738	793	771	750	1291	1232	1656
D	–	6,36	6,37	7,63	–	4,43	3,73	3,36

В результате окисления растворимость исследуемой смолы в толуоле не ухудшилась, а цвет 50% раствора НПС по иодометрической шкале значительно улучшился от 150 до 50 мг I_2/100 мл 0,5 н р-ра KI, что превосходит значения для модифицированных смол озонированием и оксихлорированием [9]. После модификации смолы прочность при ударе и твердость покрытий на ее основе не изменились. Однако внешний вид плёнок улучшился: поверхность гладкая и глянцевая. Также повысилась их эластичность и уменьшилось время высыхания «от пыли».

Заключение

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать выводы о том, что окислительная модификация смол КОРЭ, обладающих сильной окислительной способностью, позволяет селективно и в мягких условиях вводить кислородсодержащие группы по месту двойных связей, а также третичных углеродных атомов. Улучшение физико-химических характеристик – адгезии, атмосферной стойкости, гидрофильности, покрытий и цвета раствора НПС, отсутствие побочных продуктов являются главными преимуществами данного процесса.

Список литературы

1. Авдиенко О.И. Модификация нефтеполимерных смол с использованием пероксида водорода // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VII Международной конференции студентов и молодых учёных. – Томск, 2010. – С. 733–734.
2. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1965 – 135 с.
3. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / О.В. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.А. Гричневская // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – т. 316. – № 3. – С. 77–82.
4. Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 22 с.
5. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
6. Ермилова Т.А. Малеинизированные нефтеполимерные смолы и лакокрасочные материалы на их основе: дис. ... канд. хим.наук. – Ярославль: НИПИ лакокрасочной промышленности, 1991. – 135 с.
7. Исследование процесса хранения дистиллята фракции жидких продуктов пиролиза, обогащенных дициклопентадиеном / А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, В.Д. Огородников // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51 – № 2. – С. 81–84.
8. Новиков В. Т., Волгина Т. Н., Грищенкова О. В. Исследование окислительной системы, образующейся при электролизе водных растворов серной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Вып. 11. – С. 58–60.
9. Троян А.А. Модификация нефтеполимерных смол озоном и применение полученных продуктов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 20 с.

References

1. Avdienko O.I. Modifikacija neftepolimernyh smol s ispol'zovaniem peroksida vodoroda// Perspektivy razvitija fundamental'nyh nauk: Trudy VII Mezhdunarodnoj konferencii studentov i molodyh uchjonyh. Tomsk, 2010. pp. 733–734.
2. Aliev B.C., Altman N. B. Sinteticheskie smoly iz neftjanogo syr'ja. M.: Himija, 1965 135 p.
3. Bondaletov O.V., Bondaletova L.I., Ogorodnikov V.D., Bondaletov V.G., Sutjagin V.M., Grichnevskaja L.A. Ispolzovanie ciklopentadienovoj frakcii zhidkih produktov piroliza v sinteze modificirovannyh neftepolimernyh smol // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2010. Vol. 316. no. 3. pp. 77–82.
4. Bondaletov O.V. Poluchenie modificirovannyh neftepolimernyh smol na osnove razlichnyh frakcij zhidkih produktov piroliza uglevodorodnogo syr'ja: Avtoref. dis. kand. him. nauk. Tomsk, 2011. 22 p.
5. Dumskij Ju.V., No B.I., Butov G.M. Himija i tehnologija neftepolimernyh smol. M.: Himija, 1999. 312 p.
6. Ermilova T.A. Maleinizirovannye neftepolimernye smoly i lakokrasochnye materialy na ih osnove: dis.... kand. him.nauk. Jaroslavl: NIPI lakokrasochnoj promyshlennosti, 1991. 135 p.
7. Manankova A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Ogorodnikov V.D. Issledovanie processa hranenija distilljata frakcii zhidkih produktov piroliza, obogashhennyh diciklopentadienom // Izvestija VUZov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2008. Vol. 51 no. 2. pp. 81–84.
8. Novikov V.T., Volgina T.N., Grishhenkova O.V. Issledovanie okislitel'noj sistemy, obrazujushhejsja pri jelektrolize vodnyh rastvorov sernoj kisloty // Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2005. Vol. 11. pp. 58–60.
9. Trojan A.A. Modifikacija neftepolimernyh smol ozonom i primenenie poluchennyh produktov. Avtoref. dis. kand. Him. nauk. Tomsk, 2011. 20 p.

Рецензенты:

Карауш С.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой охраны труда и окружающей среды Томского государственного архитектурно-строительного университета, г. Томск;

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 628.51:504.3(04)

МИНЕРАЛОГИЯ ПЫЛЕВЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ Г. ТОМСКА

Филимоненко Е.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г., Чумак Ю.В., Ильенок С.С.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: fili.008@mail.ru

Представлены результаты детальных многолетних исследований минерального и микроэлементного состава пылевых аэрозолей в зонах воздействия предприятий теплоэнергетики и строительной индустрии г. Томска по данным снеговой съемки. Были установлены основные химические элементы и минеральные фазы техногенных образований, являющиеся маркерами для выбросов изучаемых производств. Установлено, что пылевые аэрозоли из зоны воздействия теплоэлектростанции обогащены Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, U, Ta, As, Fe, Sr, из зоны воздействия кирпичных заводов – редкоземельными элементами, Na, Sc, Hf, Rb, а для пылевых атмосферных аэрозолей из зоны совместного размещения локальных котельных и заводов по производству железобетонных изделий характерны повышенные концентрации Ca, Sr, As, U. Специфичными минеральными фазами и техногенными образованиями для пылевых аэрозолей, осевших на снеговой покров в зоне воздействия теплоэлектростанции, являются кварц, альбит, диопсид, хлорит, муллит, частицы сажи, угля и шлака, галенит, ковеллин, антимонит, барит, пирит, халькопирит, магнетит, гематит, ферросферулы; для проб пылевых аэрозолей из зоны воздействия кирпичных заводов типичными являются кварц, альбит, мусковит, кирпичная крошка и спекшиеся частицы кирпичной крошки; пробы пылевых атмосферных аэрозолей из зоны воздействия заводов по производству железобетонных изделий от других проб отличает повышенное содержание в них кальцита и частиц цементной пыли.

Ключевые слова: пылевые аэрозоли, снег, минеральный состав, техногенные образования, тяжелые металлы, редкоземельные и радиоактивные элементы

MINERAL COMPOSITION OF SOLID AEROSOLS PARTICLES IN IMPACT ZONES OF TOMSK'S INDUSTRIAL ENTERPRISES

Filimonenko E.A., Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Chumak Y.V., Ilenok S.S.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: fili.008@mail.ru

The paper presents the results of detailed research of mineral and microelement compositions of atmospheric aerosols solid particles in impact zones of Tomsk's thermal power plant and the construction industry according to snow survey. Main polluting elements and mineral anthropogenic phases are identified as markers of different industries. The dust aerosols from impact zone of power plant enriched with Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, U, Ta, As, Fe, Sr, the dust aerosols from impact zone of brickworks contain elevated concentrations of REE, Na, Sc, Hf, Rb, and atmospheric dust aerosols from the co-location area of local boiler plants and reinforced concrete plant are characterized by elevated concentrations of Ca, Sr, As, U. Quartz, albite, diopside, chlorite, mullite, soot, coal, slag, galena, covellite, stibnite, barite, pyrite, chalcopyrite, magnetite, hematite, iron spherules are specific mineral and anthropogenic phases of aerosols solid particles from impact zone of power plants. Quartz, albite, muscovite, broken brick and sintered particles of brick chips are typical for aerosols solid particles from brick factories's zone. Atmospheric aerosols from concrete plant's impact zone distinguished high amounts of calcite in them and cement dust/

Keywords: solid particles aerosols, snow, mineral composition, anthropogenic mineral phases, heavy metals, rare earth and radioactive elements

В настоящее время одним из способов оценки аэротехногенной составляющей поступления загрязняющих веществ в окружающую среду является исследование состава снежного покрова [2, 3, 7].

В г. Томске располагается значительное количество различных промышленных предприятий, которые находятся в основном в зоне жилой застройки. По данным Департамента природных ресурсов и охраны окружающей среды Томской области на территории города Томска одним из наиболее загрязненных участков является зона суммарного воздействия городской районной теплоэлектростанции [11]. Также, по результатам площадной снегогеохимической съемки, проведенной на территории города Томска в 2007 г. [10], помимо очага повышенного загрязнения атмосферы в центре города, обусловленного деятельностью данной теплоэлектростанции, установлены ареалы техногенного загрязнения, приуроченные к местам размещения промышленных объектов строительной индустрии (кирпичные заводы) и микрорайонам с частной малоэтажной застройкой и локальными котельными.

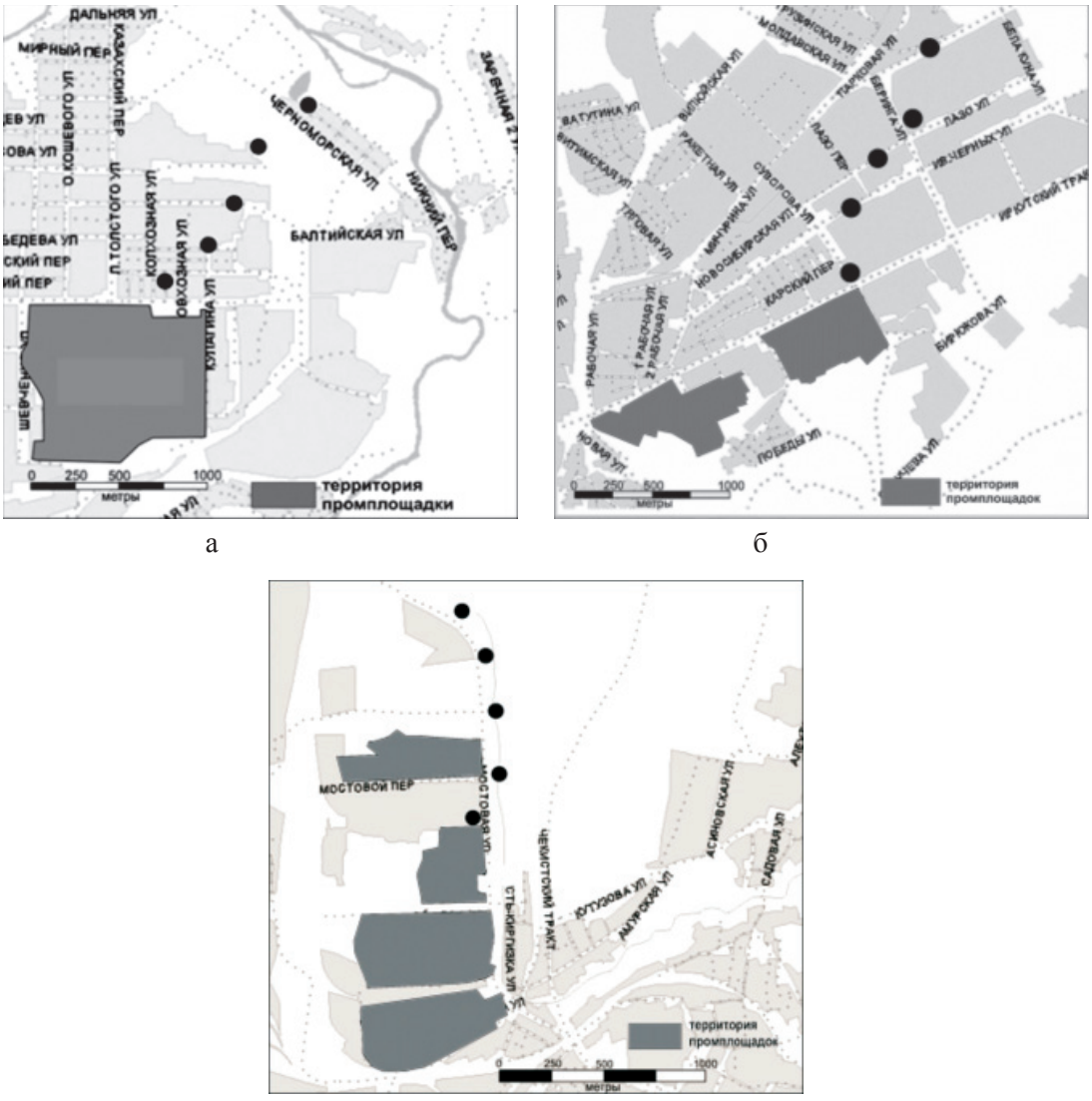
Методика и методы исследования

С целью уточнения и детализации геохимических и минералогических характеристик пылевых атмосферных выпадений проводился мониторинг загрязнения снежного покрова с 2009 по 2013 годы в зонах воздействия промышленных предприятий города – городской районной теплоэлектростанции, кирпичных заводов, предприятий по производству железобетонных изделий, где еще размещается сектор частной застройки и локальные котельные (рис. 1). Отбор проб производили по векторной сети от промплощадок в направлении основного ветрового переноса загрязнений, согласно преобладающему

направлению ветра (южные и юго-западные ветра). В каждой из рассматриваемых зон ежегодно отбиралось по 5 проб снега, общее количество проб составило 75. Работы по отбору и подготовке снежных проб выполнялись с учетом методических рекомендаций, приводимых в [3], руководстве по контролю загрязнения атмосферы [8] и на основе многолетнего практического опыта эколого-геохимических исследований на территории западной Сибири [2, 10, 11]. Объект исследования – твердый осадок снега, содержащий осевшую атмосферную пыль.

Изучение минерального состава проб твердого осадка снега проводились в международном инновационном научно-образовательном центре «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ.

Электронно-микроскопические исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе фирмы Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой для микроанализа Bruker. Разрешающая способность микроскопа составляет 3 нм, что позволило получить высококачественные изображения исследуемых проб. Помимо этого отдельные пробы твердого осадка снега были исследованы на рентгеновском дифрактометре Bruker Phaser D2. Под бинокулярным стереоскопическим микроскопом (Leica ZN4D с видеоприставкой), в пробах определяли процентное соотношение всех минеральных и техногенных составляющих методом сравнения с эталонными палетками, согласно запатентованному способу определения загрязненности снежного покрова техногенными компонентами [6]. Элементный состав всех проб был определен инструментальным нейтронно-активационным анализом в аттестованной ядерно-геохимической лаборатории центра (аналитики Судыко А.Ф., Богутская Л.В.).



а б в

Рис. 1. Схема отбора проб снега в зонах воздействия промышленных предприятий г. Томска (2009–2013 гг.):
а – зона воздействия городской районной теплоэлектростанции;
б – зона воздействия кирпичных заводов;
в – зона совместного размещения сектора частной застройки с локальными котельными и предприятий по производству железобетонных изделий

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты многолетних наблюдений показали, что в пробах из зоны воздействия кирпичных заводов приоритетными элементами-загрязнителями являются Na, Sc, Rb, группа редкоземельных элементов (легких (La, Ce, Sm) и тяжелых (Tb, Yb, Lu) лантаноидов), Hf и Th (таблица). По данным рентгеноструктурного анализа, в пробах обнаружено содержание кварца на уровне 54%, альбита – 28%, мусковита – 12%, кальцита, доломита, магнетита и муллита – 1–2%. Изучение проб под бинокулярным микроскопом показало, что минеральные частицы (50–81%) преобладают над техногенными образованиями (19–50%). Специфическими техногенными частицами являются кирпичная крошка (10–15%) и спекшиеся частицы кирпичной крошки (13–25%). Сопоставив геохимический и вещественный состав проб пылевых атмосферных выпадений, можно отметить, что вероятный источник поступления типоморфных элементов-загрязнителей связан с видом используемого сырья при производстве кирпича и керамической продукции на заводах. Сырье – глины, суглинки, пески месторождений Томского района, некоторые из них являются вскрышными породами россыпного Туганского и Георгиевского циркон-ильменитовых месторождений, содержащих монацит и другие минералы, в которых в рассеянной форме находятся редкоземельные элементы.

Содержание химических элементов в твердом осадке снега из зон воздействия некоторых промышленных предприятий г. Томска (мг/кг)

Элемент	Фон [21]	Томск [17]	Городская районная теплоэлектростанция	Предприятия по производству железобетонных изделий и сектор частной застройки с локальными котельными	Кирпичные заводы
Na	0,2	0,7	0,7	0,7	1,2
Ca	0,8	1,2	1,4	2,8	1,5
Sc	7,1	8,6	10,4	10,1	12,3
Fe	1,9	2,7	4,4	3,5	3,5
As	0,5	3,8	13,1	12,0	10,0
Br	2,9	12,1	5,5	5,0	3,0
Rb	55,0	46,9	49,6	46,3	72,2
Sr	100	178	346	352	168
Sb	0,2	6,8	4,9	4,8	2,5
Ba	100	858	1863	676	554
∑TR*	15,2	87,6	111	114	113
Hf	2,2	4,7	5,8	5,1	7,2
Ta	0,1	0,8	1,0	1,0	1,0
Th	2,9	6,7	8,4	8,8	8,6
U	0,2	2,77	4,0	4,3	3,1
типоморфные минеральные фазы и техногенные образования	кварц, альбит, диопсид, хлорит, муллит, частицы сажи, угля и шлака; галенит, ковеллин, антимонит, барит, пирит, халькопирит, магнетит, гематит, ферросферулы			кальцит, частицы цементной пыли	кварц, альбит, мусковит; кирпичная крошка, спекшиеся частицы кирпичной крошки

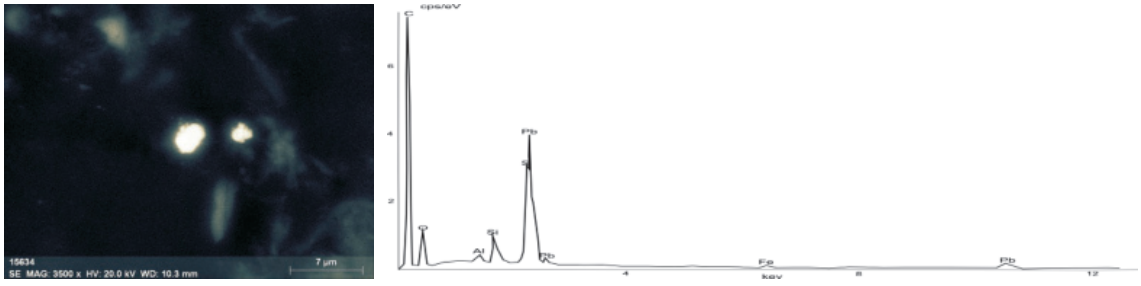
Примечание: * – сумма содержаний редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu).

В пробах из зоны воздействия предприятий по производству железобетонных изделий приоритетными элементами-загрязнителями являются Ca, Sr, As и U. В цементной пыли были определены повышенные концентрации Sr и U [11]. Кроме того, отмечаются значимые отличия от средних городских величин по содержанию Ca, минеральной формой которого является преимущественно кальцит, а также элементы (Ce, Sm и Th) типоморфные и для пылевых аэрозолей около кирпичных заводов г. Томска. Наличие повышенных концентраций данных элементов в выборке объ-

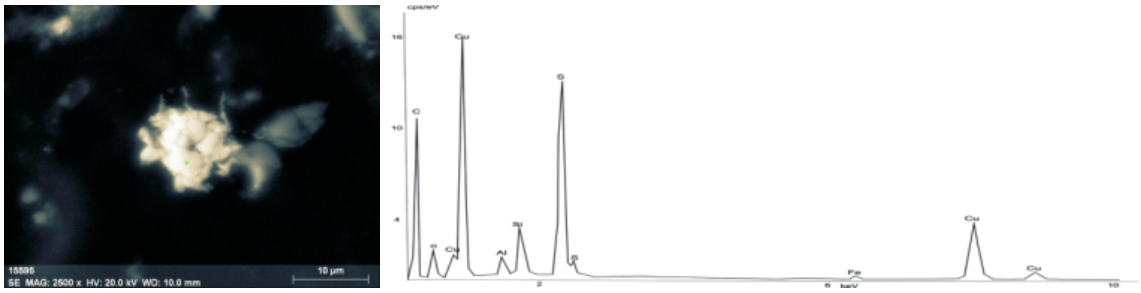
ясняется еще и близким территориальным расположением локальных котельных на угле и частного сектора. В пробах твердого осадка снега техногенные образования (85–88 %) доминируют над минеральными частицами (12–15 %). Спецификой техногенной составляющей вещественного состава проб является повышенное содержание (10–35 %) частиц цементной пыли.

В шлейфе выбросов Томской государственной районной теплоэлектростанции фиксируются редкоземельные элементы, As, Ba, Sr, Sb, U и Fe. По данным [1], зола по сравнению с углем в большей степени обогащена редкоземельными элементами, что также подтверждается результатами исследования состава золы-уноса [11]. Тяжелые металлы, содержащиеся в топливе, обладают высоким потенциалом мобилизации в газовую фазу при сжигании топлива либо конденсируются в виде пленки на поверхности твердых частиц уноса [2, 4, 7].

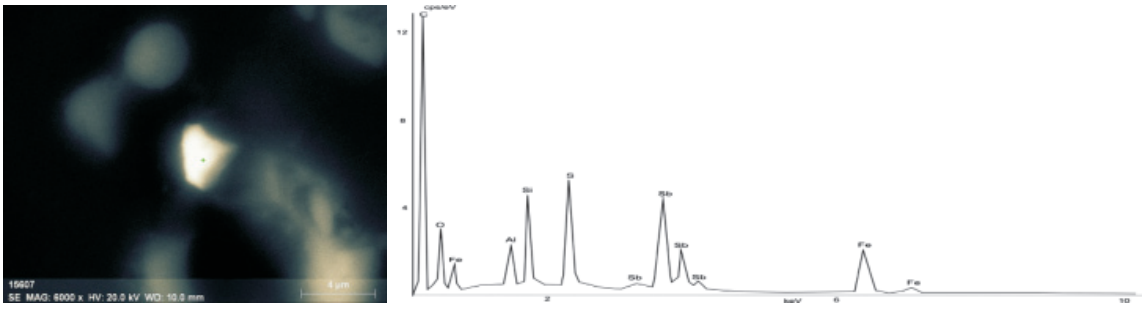
По данным рентгеноструктурного анализа, в изучаемых пробах фиксируется высокое содержание кварца (60 %), альбита (14 %), муллита (12 %), в следовых количествах – диопсид (8 %) и хлорит (6 %). Муллит преимущественно содержится в алюмосиликатных микросферулах, являющихся типичными техногенными образованиями для предприятий теплоэнергетики [5, 9, 11]. Помимо кристаллических фаз пробы содержат до 35 % аморфного вещества, которое представлено частицами сажи и шлака. Халькофильные элементы находятся в твердых частицах аэрозолей в форме сульфидов. Например, по результатам электронно-микроскопических исследований идентифицированы такие минералы, как галенит и ковеллин (рис. 2). Минеральной формой нахождения сурьмы является антимонит, бария – барит, тогда как железа – пирит, халькопирит, магнетит, гематит, микровключения металлического железа. Типичными техногенными образованиями в пробах являются металлические микросферуллы, состоящие из оксидов железа [8, 10].



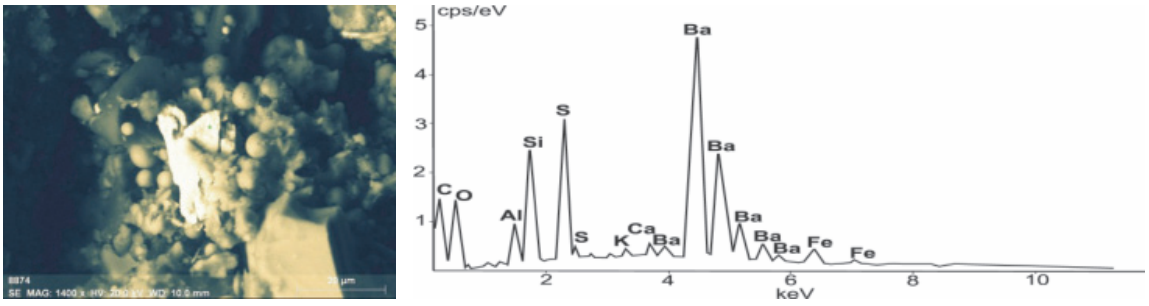
а



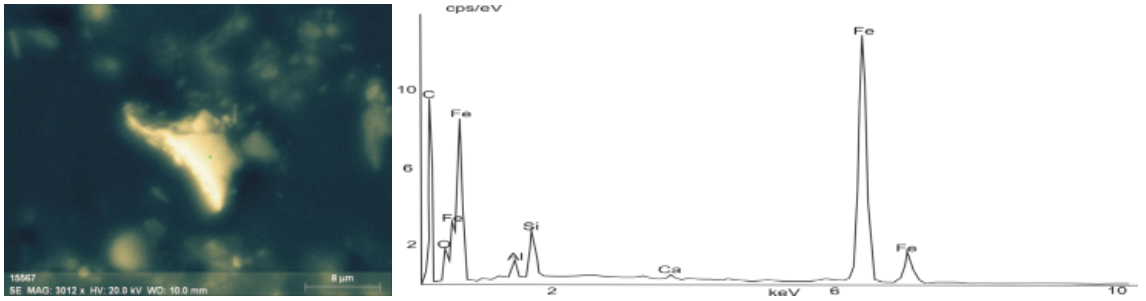
б



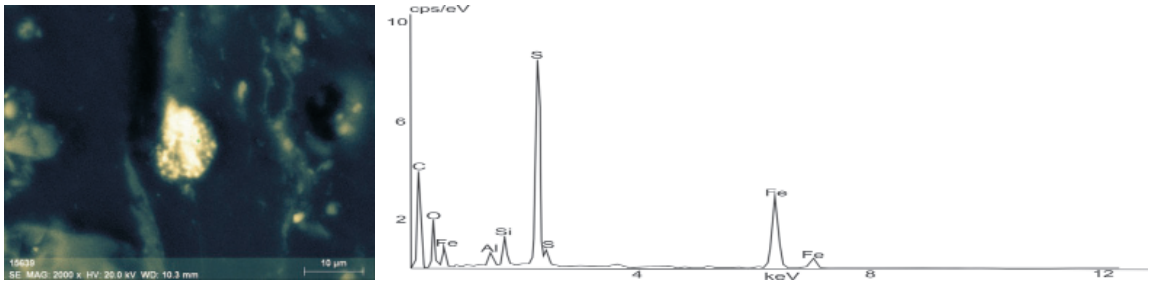
в



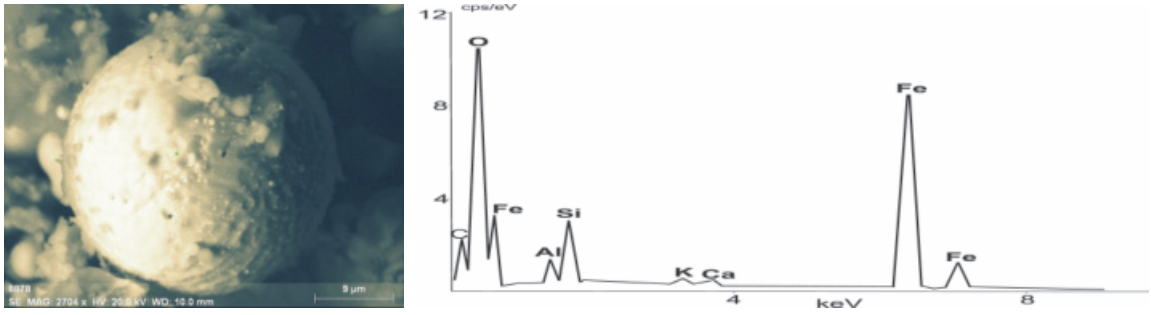
г



д



е



ж

Рис. 2. Результаты электронно-микроскопического исследования проб твердого осадка снега из зоны воздействия городской районной теплоэлектростанции: а – галенит; б – ковеллин; в – антимонит; г – барит; д – пирит; е – металлическое железо; ж – микросферула с окислами железа; для каждой частицы показан ее энергодисперсионный спектр с пиками, соответствующими C, Si, Al, O, так как они являются элементами матрицы проб

Заключение

Таким образом, по результатам детальных многолетних исследований химического и вещественного состава твердых частиц аэрозолей было выявлено, что специфичными элементами, минеральными фазами и техногенными образованиями для пылевых аэрозолей, осевших на снеговой покров, в зоне влияния предприятий теплоэнергетики являются Na, Ba, Sb, La, Sm, Yb, Lu, U, Ta, As, Fe, Sr, кварц, альбит, диопсид, хлорит, муллит, частицы сажи, угля и шлака, галенит, ковеллин, антимонит, барит, пирит, халькопирит, магнетит, гематит, ферросферулы; для кирпичных

заводов – Na, Sc, Hf и Rb, кварц, альбит, мусковит, кирпичная крошка, спекшиеся частицы кирпичной крошки; железобетонных заводов – Ca, Sr, As, U, кальцит и частицы цементной пыли.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для поддержки молодых российских ученых (МК 951.2013.5).

Список литературы

1. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Изд. Дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.

2. Методы анализа данных загрязнения снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирска) / С.Б. Бортникова, В.Ф. Рапута, А.Ю. Девятова, Ф.Н. Юдахин // Геоэкология. – 2009. – № 6. – С. 515–525.

3. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. –Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 185 с.

4. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 295 с.

5. Патент 2229737 Россия, 27.05.2004 / Е.Г. Язиков, А.Ю. Шатилов, А.В. Таловская. Способ определения загрязненности снегового покрова техногенными компонентами // Патент России № 2002127851.

6. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932-83. – М.: Госкомгидромет, 1991. – 693 с.

7. Твердые фазы аэрозолей в природно-технических системах городов Прибайкалья / В.А. Скворцов, Н.В. Федорова, В.П. Рогова, Д.А. Чурсин // Геоэкология. – 2011. – № 1. – С. 31–39.

8. Филимоненко Е.А., Таловская А.В., Язиков Е.Г. Особенности вещественного состава пылевых атмосферных выпадений в зоне воздействия предприятия топливно-энергетического комплекса (на примере Томской ГРЭС-2) // Оптика атмосферы и океана. – 2012 – Т. 25

9. Экологический мониторинг: Доклад о состоянии окружающей среды Томской области в 2011 году / под ред. А.М. Адам / Департамент природн. ресурсов и охраны окружающ. среды Том. обл., ОГБУ«Облкомприрода». – Томск: Издательство «Графика DTP», 2012. – 166 с.

10. Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв: монография. – Томск: Изд-во ИПУ, 2010. – 264 с.

11. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: дис. … д-ра геолого-минерал. наук. – Томск, 2006. – 423 с.

References

1. Arbuzov S.I., Yershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of trace elements in coals of Siberia]. Tomsk, D-Print, 2007. 468 p.

2. Bortnikova S.B., Raputa V.F., Devyatova A.YU., Yudakhin F.N. Metody analiza dannykh zagryazneniya snegovogo pokrova v zonakh vliyaniya promyshlennykh predpriyatiy (na primere g. Novosibirska). Geoekologiya. 2009, no 6. pp. 515–525.

3. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman S.D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova* [Pollution monitoring of the snow cover]. Gidrometeoizdat, 1985. 185 p.

4. Kizil'shteyn L.Y. Ekogeokhimiya elementov-primesey v uglyakh [Ekogeokhimiya elementov-primesey v uglyakh]. Rostov-na-Donu, SKNTS VSH, 2002. 295 p.

5. Patent 2229737 Russia, published 27.05.2004. MPK7 G 01 V 9/00. A method for determining contamination of man-made snow cover components. E.G. Yazikov, A.J. Shatila, A.V. Talovskaya applicant and patentee. Tomsk Polytechnic University. Number 2002127851; declared 17.10.2002.

6. Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery [Guidelines for the control of air pollution]. RD 52.04.186 № 2932-83. Moscow, Goskomgidromet, 1991. 693 p.

7. Skvortsov V.A., Fedorova N.V., Rogova V.P., Chursin D.A. *Tverdyye fazy aerozoley v prirodno-tekhnicheskikh sistemakh gorodov Pribaykal'ya*. Geoekologiya, 2011, no 1, pp. 31–39.

8. Filimonenko Y.A., Talovskaya A.V., YAzikov Ye.G. *Osobennosti veshchestvennogo sostava pylevykh atmosfernykh vypadeniy v zone vozdeystviya predpriyatiya toplivno-energeticheskogo kompleksa (na primere Tomskoy GRES-2).* Optika atmosfery i okeana, 2012 Vol. 25, no, 10, pp. 896–901.

9. Ekologicheskiy monitoring: Doklad o sostoyanii okruzhayushchey sredy Tomskoy oblasti v 2011 godu / Pod redaktsiyey A.M. Adam. Departament prirodn. resursov i okhrany okruzhayushch. sredy Tom. obl., OGBU «Oblkompriroda». Tomsk: Izdatel'stvo «Grafika DTP», 2012. 166 p.

10. Yazikov Y.G., Talovskaya A.V., Zhornyak L.V. *Otsenka ekologo-geokhimicheskogo sostoyaniya territorii g. Tomska po dannym izucheniya pyleaerozoley i pochv: monografiya* [Evaluation of ecological and geochemical conditions in Tomsk according to the study of soil and dust aerosols: Monograph]. Tomsk, IPU, 2010. 264 p.

11. Yazikov Y.G. Ekogeokhimiya urbanizirovannykh territoriy yuga Zapadnoy Sibiri: Dissertation of the doctor of geological-mineral. science. Tomsk, 2006. 423 p.

Рецензент:

Арбузов С.И., д.г.-м.н., профессор, кафедра геоэкологии и геохимии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Поцелуев А.А., д.г.-м.н., профессор, зав. кафедрой общей геологии и землеустройства, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 66.011

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ НА УСТАНОВКАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ «HYSYS IZOMER ACTIV»

Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д., Чузлов В.А., Куртуков В.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: Sonicsky24@gmail.com

В данной статье представлен способ оптимизации работы установок каталитической изомеризации и каталитического риформинга бензинов совместно с блоком колонн разделения с использованием метода математического моделирования. Подбор оптимальных режимов работы колонн разделения позволяет добиться желаемого разделения потоков между установками, а также повысить их загрузку по сырью. Авторами показано, что выбор оптимальных технологических условий сопряженных процессов каталитического превращения углеводородов и ректификации позволит снизить содержание гептановых углеводородов и тем самым продлить срок службы катализатора СИ-2 на промышленной установке Л–35–11/300. Данный вывод подтверждается представленными результатами моделирования различных режимов работы реактора изомеризации и колонн. Оптимизация состава сырья позволяет проводить процесс за счет снижения содержания C_{7+}.

Ключевые слова: математическое моделирование, изомеризация, риформинг, колонна

FEEDSTOCK COMPOSITION OPTIMIZATION AT NAPHTHA CATALYTIC REFORMING AND C_5-C_6 ISOMERIZATION UNITS WITH THE HELP OF «HYSYS IZOMER ACTIV» SIMULATOR

Chekancev N.V., Ivanchina E.D., Chuzlov V.A., Kurtukov V.A.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: Sonicsky24@gmail.com

The mathematical method of optimization of naphtha catalytic reforming and C_5-C_6 isomerization units operation combined with separation unit was proposed. Selection of optimal modes of separation columns allows achieving the desired flows separation between units, as well as increasing their raw material load. Selection of optimal process conditions of coupled processes of hydrocarbons catalytic conversion and rectification will reduce the heptane hydrocarbons content and thereby extend the life of the SI-2 catalyst at the industrial unit L-35-11/300. This conclusion is confirmed by the simulation results presented for the various modes of operation of the isomerization reactors and columns. Optimization of raw material composition allows reducing the content of C_{7+}.

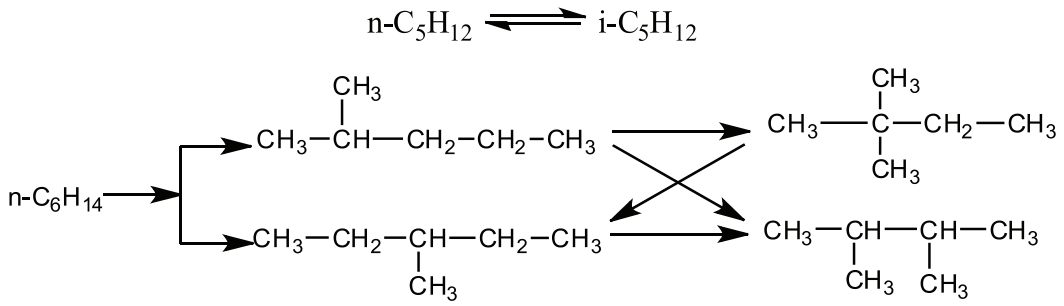
Keywords: Mathematical simulation, isomerization, reforming, column

Цель работы: повышение эффективности установок изомеризации и риформинга, а также интенсификация работы блока вторичной ректификации с использованием метода математического моделирования за счет оптимального распределения сырьевых ресурсов.

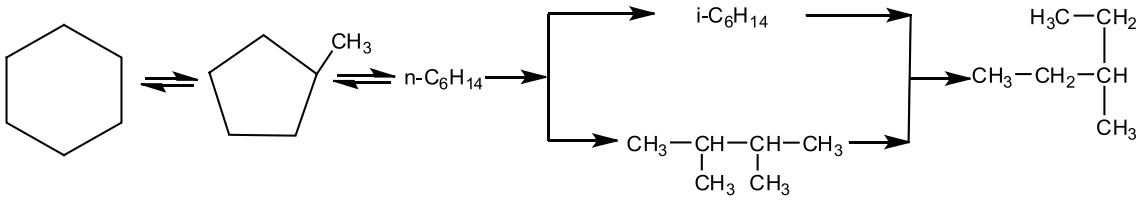
Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низким октановым числом и не пригодны для использования в качестве автомобильного топлива. В России наиболее распространённым процессом получения высокооктановых бензинов является риформинг, однако моторное топливо, полученное в ходе этого процесса, не отвечает высоким стандартам ЕВРО-3, ЕВРО-4 и ЕВРО-5 из-за высокого содержания ароматических углеводородов. По этой причине существует необходимость организации производства высокооктановых неароматических компонентов, а именно алкилатов, олигомеризатов, изомеризатов. Изомеризаты представляют наибольший практический интерес вследствие их относительно низкой себестоимости и доступности сырья.

Целевым назначением процесса изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изоалканов. Высокая эффективность процесса изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н.к. – 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном н-пентаны и н-гексаны. В процессе изомеризации происходит перегруппировка молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом. Однако помимо парафинов, изомеризации подвергаются и другие классы углеводородов [5]. Рассмотрим основные реакции превращения углеводородов в процессе изомеризации:

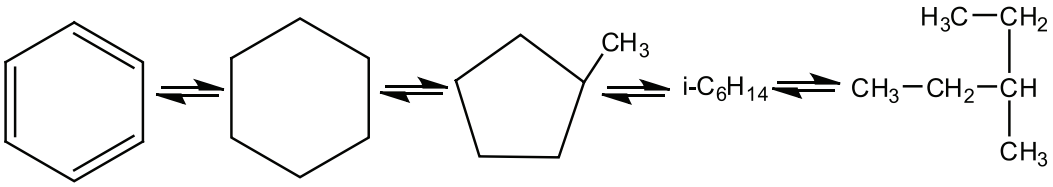
Изомеризация парафинов:



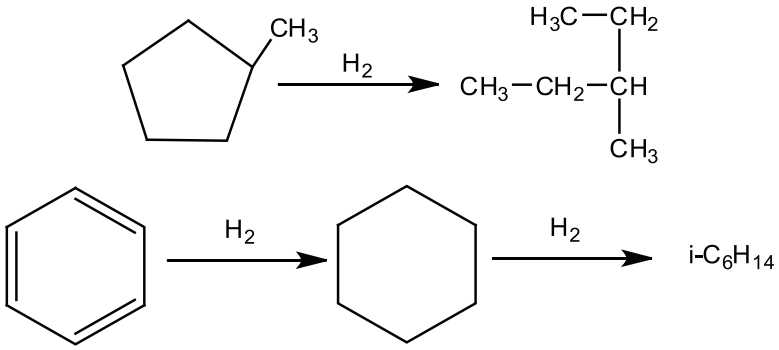
Превращения нафтенов:



Превращения бензола:

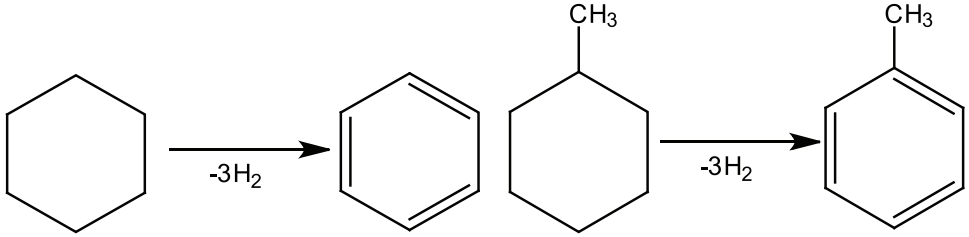


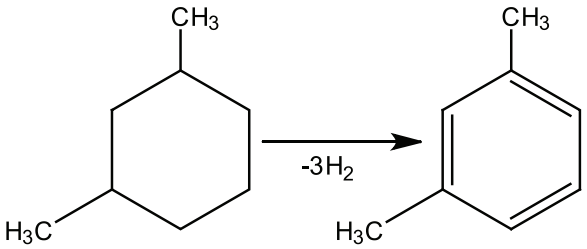
Гидрирование нафтеновых углеводородов и ароматических углеводородов:



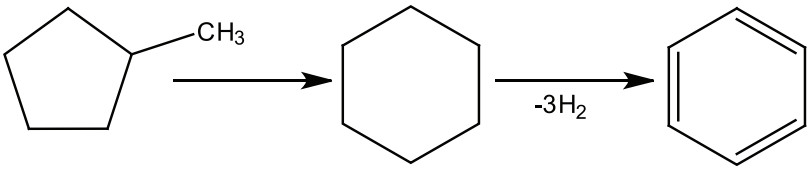
Ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы – являются ценным сырьём нефтехимии. В России около 50% всего бензола и 90% толуола и ксилолов получают на установках каталитического риформинга. На промышленных установках в качестве сырья используют фракцию 62–105 °С. Нижняя граница кипения этой фракции выбрана так, чтобы при ректификации бензина преобладающая часть изогексанов попала в головную фракцию, используемую в качестве компонента автотоплив. Ароматические углеводороды в процессе риформинга образуются за счёт [1]:

1) дегидрирования шестичленных цикланов

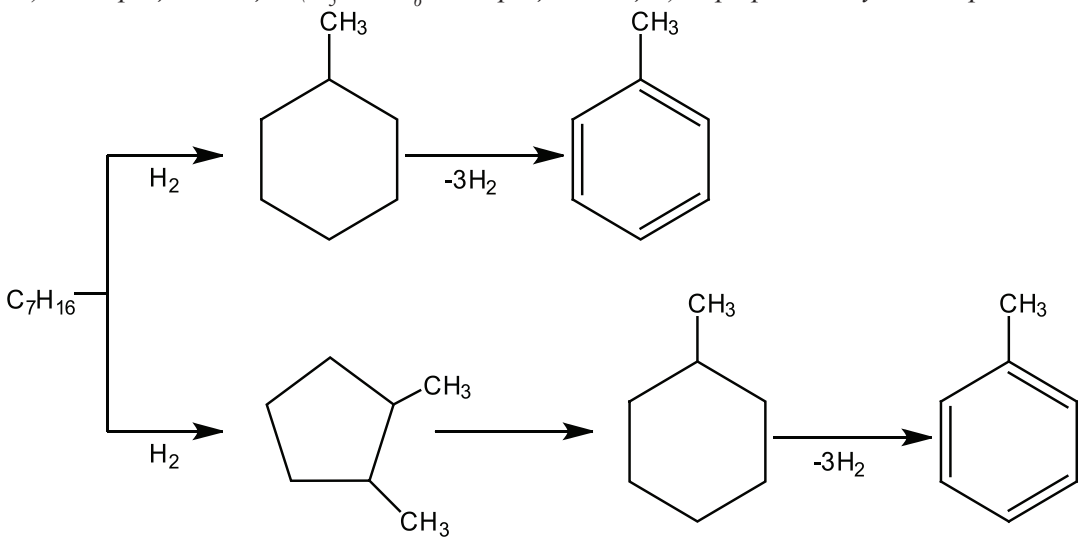




2) дегидроизомеризации циклопентанов



3) дегидроциклизации (C_5 или C_6-дегидроциклизации) парафиновых углеводородов



Ресурсоэффективность процессов риформинга и изомеризации зависит от правильного разделения сырья между установками, что определяется режимами работы колонн блока вторичной перегонки бензинов.

Моделирование блока ректификации проводилось в среде программного пакета HYSYS, исследование процесса изомеризации проводилось с помощью программы IZOMER, риформинга – с использованием программы Aktiv [2-4]. На рис. 1 представлена схема блока вторичной ректификации АТ-6.

С верха колонны К-8 отбирают газы C_2–C_4. Из стабильного бензина в колонне К-5 отбирают фракцию н.к. 105 °С. Пары этой фракции конденсируют, затем балансовая часть конденсата подаётся в колонну К-3. С верха колонны К-3 отбирают фракцию н.к. 62 °С, с куба – 62–105 °С.

Следует отметить, что практически все действующие производства на основе каталитических процессов работают не в оптимальном режиме и имеют большие резервы по экономическим и технологическим критериям ввиду отсутствия такой комплексной модели. Увеличение выхода продуктов колонн блока вторичной ректификации обеспечивает повышение нагрузки на установки изомеризации и риформинга.

На первом этапе оптимизации работы колонн блока АТ-6 были найдены оптимальные параметры для заданного состава сырья (дата отбора 15.04.2010). Параметры работы колонны К-8 подбирались таким образом, чтобы максимально отделить лёгкие газы C_2–C_4, а также увеличить выход нижнего продукта для повышения нагрузки на колонну К-5. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Из данных, приведённых в табл. 1, для колонны К-8 при заданном составе сырья необходимо поддерживать температуру в кубе на уровне 173 °С и температуру в конденсаторе на уровне 65 °С, т.к. при таких условиях наблюдается наилучшее отделение углеводородов C_2-C_4 и максимальный выход нижнего продукта колонны.

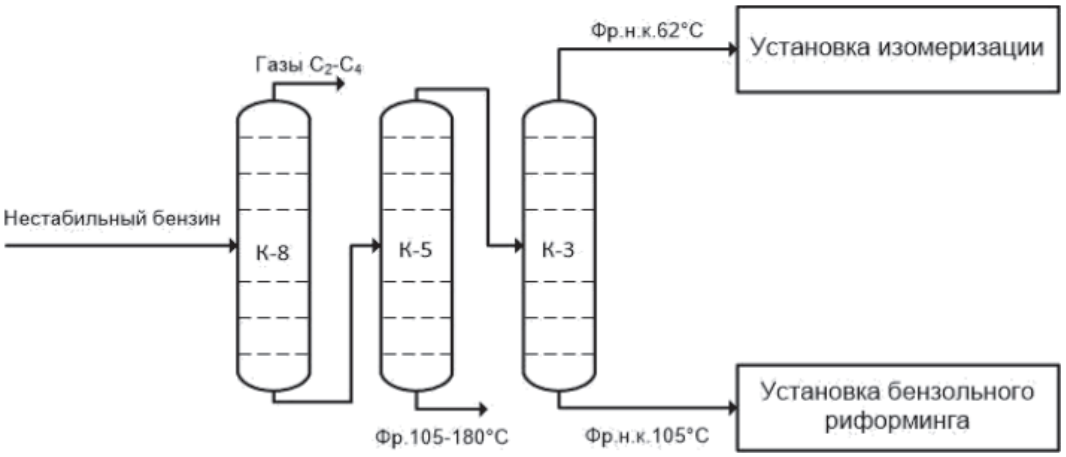


Рис. 1. Схема блока перегонки бензинов (АТ-6)

Таблица 1

Результаты исследований режимов работы К-8

Температура	Сумма C_2–C_4, % мас.	Количество продукта, кг/ч
Куб		
173	0,23	107372,25
188	0,21	97112,37
Конденсатор		
72	0,23	107372,25
68	0,29	114541,22
65	0,51	127014,30

Режим работы колонны К-5 должен быть подобран так, чтобы обеспечить высокий выход фракции н.к. 105 °С для повышения нагрузки на К-3.

По данным табл. 2, наибольший выход фр. н.к. 105 °С достигается при температуре куба колонны К-5 – 160 °С и температуре конденсатора – 102 °С.

Таблица 2

Результаты исследований режимов работы К-5

Температура	Количество продукта, кг/ч
Куб	
168	25553,17
160	25587,86
Конденсатор	
102	24313,05
104	25587,86

Состав сырья изменяется в широких приделах, поэтому невозможно подобрать универсальные оптимальные параметры. С применением разработанной комплексной моделирующей системы были рассчитаны оптимальные параметры работы колонн К-8 и К-5 для получения максимальной загрузки колонны К-3 (табл. 3).

Таблица 3

Режимы работы колонн блока вторичной ректификации АТ-6 в зависимости от состава входного сырья

Дата	К-8				
	Температура, °С		Кол-во продукта, кг/ч		Прирост, %
	Куб	Конденсатор			
17.05.2010	180	64	38894,33	43830,54	12,69
19.05.2010	183	68	29355,20	38601,38	31,50
24.05.2010	185	70	31208,99	40038,75	28,29
26.05.2010	183	68	25319,93	35199,56	39,02
02.06.2010	181	66	39875,60	45326,64	13,67
Дата	К-5				
	Температура, °С		Кол-во продукта, кг/ч		Прирост, %
	Куб	Конденсатор			
17.05.2010	168	108	109987,48	114410,06	4,02
19.05.2010	168	110	108062,68	119305,98	10,40
24.05.2010	175	112	99305,90	112389,39	13,17
26.05.2010	173	110	112396,19	121550,06	8,14
02.06.2010	171	108	108638,83	112913,99	3,94

В соответствии с данными, представленными в табл. 3, различный состав сырья оказывает значительное влияние на режимы в колоннах вторичной ректификации. В зависимости от состава перерабатываемого сырья температуру куба колонны К-8 необходимо поддерживать на уровне 173–185°С, конденсатора 65–70°С, температуру куба колонны К-5 160–175°С, конденсатора 104–112°С.

Исследование влияния режимов работы колонны К-3 на октановое число изомеризата проводились с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER, представляющей собой программно реализованную математическую модель реакторного блока процесса изомеризации на катализаторе СИ-2.

Для обоснования достоверности исследований выполнена проверка на адекватность математической модели реальному процессу по экспериментальным данным с установки Л-35-11/300 ООО «КИНЕФ». Результаты расчета, приведенные на рис. 2, показывают незначительное отклонение рассчитанных значений октанового числа от экспериментальных. Это подтверждает возможность проведения исследований по совершенствованию процесса изомеризации с использованием компьютерной моделирующей системы IZOMER.

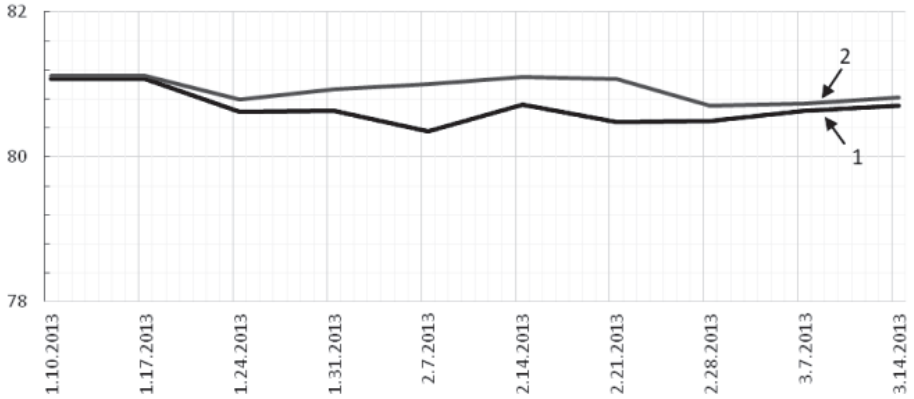


Рис. 2. Сравнение рассчитанных с использованием модели и экспериментальных значений октанового числа изомеризата, определенное по исследовательскому методу (ОЧИ): 1 – расчёт, 2 – эксперимент

В ходе проведённых исследований была решена проблема оптимального распределения потоков между установками. Такие компоненты, как нормальный гексан и метилциклопентан имеют очень близкие температуры кипения и не могут быть разделены в колонне К-3, возникает вопрос совместного отделения данных компонентов в качестве верхнего или нижнего продукта. В соответствии с химизмом процессов изомеризации и риформинга, представленном выше, данные компоненты превращаются в целевые продукты, поэтому для нахождения оптимальной степени разделения было изучено влияние параметров колонны К-3 на октановое число изомеризата и выход ароматических углеводородов риформата.

Результаты влияния режимов работы колонны К-3 на октановое число изомеризата и содержание ароматики в риформате для заданного состава сырья (дата отбора 15.04.2010) приведены на рис. 3–5 и табл. 4.

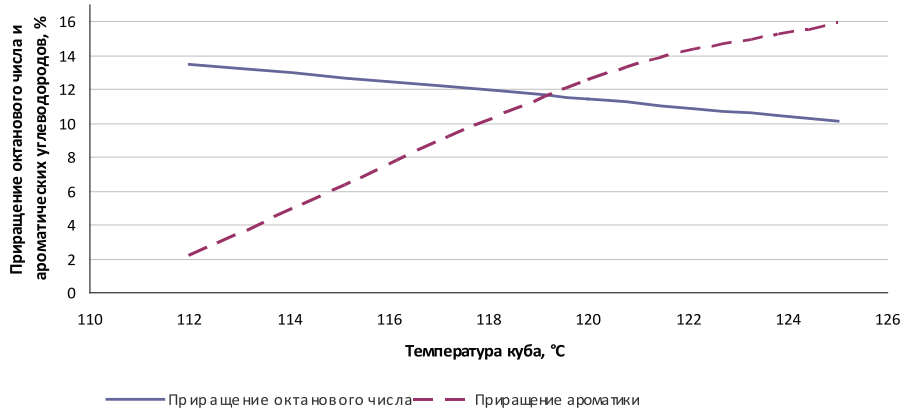


Рис. 3. Влияние температуры куба К-3 на ОЧ изомеризата и содержание ароматики в риформате: 1 – приращение ОЧ; 2 – приращение ароматики

Как видно из рис. 3, оптимальная температура куба колонны составляет 119–120 °С, при этом содержание метилциклопентана во фракции н.к. 62 °С – 59 % мас.

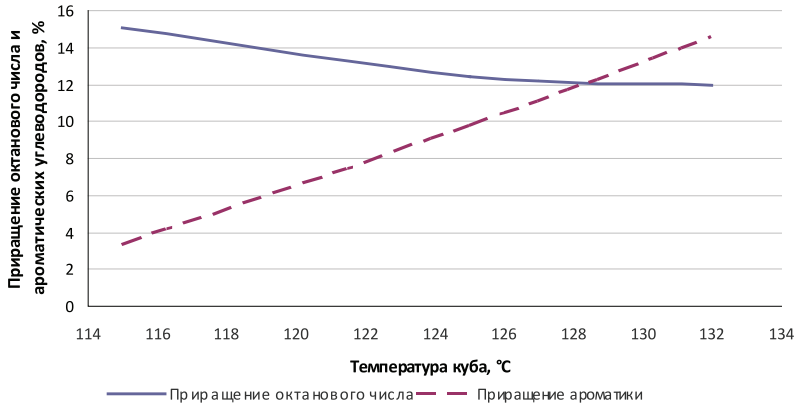


Рис. 4. Влияние температуры куба К-3 на ОЧ изомеризата и содержание ароматики в риформате: 1 – приращение ОЧ; 2 – приращение ароматики (дата отбора сырья 24.05.2010)

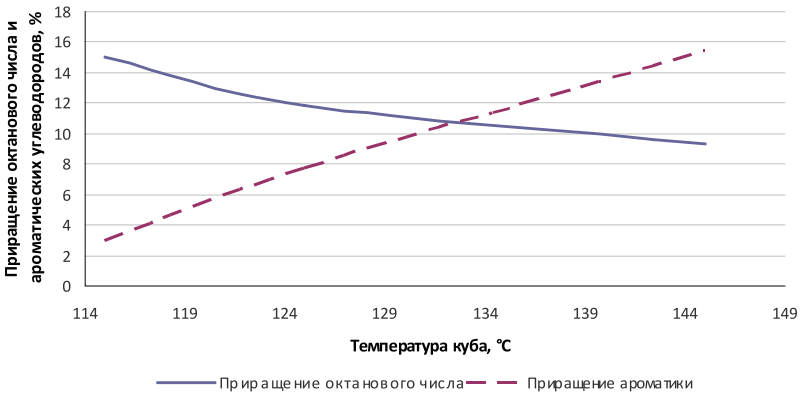


Рис. 5. Влияние температуры куба К-3 на ОЧ изомеризата и содержание ароматики в риформате: 1 – приращение ОЧ; 2 – приращение ароматики (дата отбора сырья 20.04.2010)

Таблица 4

Распределение метилициклопентана (МЦП) и н-гексана между установками риформинга и изомеризации

Дата отбора	Температура куба, °С	Соотношение МЦП		Соотношение н-гексана	
		Фр. н.к. 62 °С	Фр. 62-105 °С	Фр. н.к. 62 °С	Фр. 62-105 °С
15.04.2010	112	58,49	41,51	67,66	32,34
	119	**59,25**	**40,75**	**78,09**	**21,91**
	120	59,36	40,64	80,91	19,09
	125	60,60	39,40	94,99	5,01
24.05.2010	**129**	**61,74**	**38,26**	**61,54**	**38,46**
	130	63,12	36,88	63,24	36,76
	135	73,35	26,65	71,76	28,24
	140	88,57	11,43	91,72	8,28
20.04.2010	115	63,24	36,76	60,11	39,89
	125	63,56	36,44	62,72	37,28
	133	**65,82**	**34,18**	**74,96**	**25,04**
	145	76,27	23,73	94,20	5,80

Из приведенных данных видно, что в зависимости от состава перерабатываемого сырья для достижения оптимального соотношения МЦП и н-гексана в дистилляте и кубовом остатке необходимо изменять режим работы колонны К-3 в широких

пределах (температура куб 119–133 °С). Для наилучшей работы установок следует поддерживать соотношение МЦП во фракции н.к. 62 °С в интервале 60–70 % мас., н-гексана 60–80 % мас.

Одним из негативных показателей качества сырья процесса изомеризации является содержание углеводородов $С_{7+}$. Повышенное содержание этих углеводородов приводит к протеканию экзотермических реакций гидрокрекинга и дезактивации катализатора. Выполненные расчеты на модели показали, что тепловой режим ребойлера колонны К-3 в значительной степени влияет на концентрацию углеводородов $С_{7+}$ в сырье изомеризации (фр. н. к. 62 °С). На рис. 6 представлена зависимость концентрации углеводородов $С_{7+}$ в сырье изомеризации от температуры низа К-3 при различных составах фракции н.к. 105 °С.

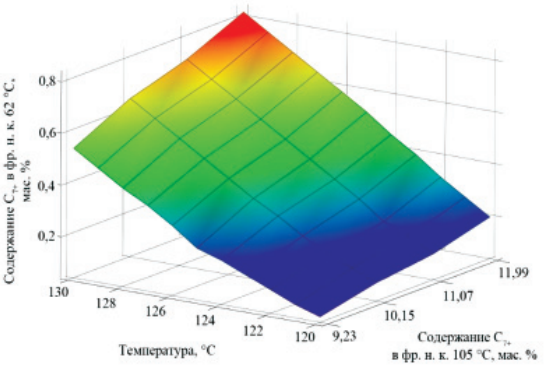


Рис. 6. Содержание $С_{7+}$ в сырье изомеризации в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер колонны К-1

Повышение температуры низа колонны К-3 приводит к нежелательному увеличению содержания тяжелых углеводородов в сырье изомеризации. Таким образом, с использованием комплексной математической модели можно подобрать оптимальный режим работы колонн вторичной ректификации бензинов с минимальным содержанием углеводородов $С_{7+}$ в сырье изомеризации.

Выводы

1. Проведённые исследования позволят повысить ресурсоэффективность процессов изомеризации и риформинга за счёт оптимизации режимов работы колонн блока перегонки бензинов АТ-6.

2. Была решена проблема оптимального распределения сырья в колонне К-3 между установками риформинга и изомеризации. В зависимости от состава входного сырья установки АТ-6 для обеспечения степени разделения н-гексана в дистилляте на уровне 61–80 %, метилциклопентана на уровне 60–70 % в колонне К-3 необходимо поддерживать температуру куба в интервале 119–133 °С.

3. Выполненные исследования показали, что изменение содержания $С_{7+}$ в фр. н.к. 105 °С в интервалах 9,23–11,99 приводит к повышению содержания гептанов в сырье изомеризации от 0,2 до 0,8 мас. % в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер.

Список литературы

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твёрдых горючих ископаемых. – СПб.: Недра, 2009. – 827 с.

2. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER / Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, Ю.А. Смольянова, А.В. Тураносов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – Вып. 12. – С. 9–13.

3. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко, Н.В. Чеканцев, М.С. Гынгазова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. –№ 9. – С. 10–16.

4. Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга и изомеризации с радиальным направлением движения сырья методом математического моделирования / А.В. Кравцов, А.С. Белый, Э.Д. Иванчина, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, А.В. Костенко, Е.С. Шарова, Н.В. Чеканцев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 3. – С. 36–44.

5. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – т. 312. – № 3. – С. 34–37.

References

1. Axmetov S.A., Ishmiyarov M.X., Kaufman A.A. Texnologiya pererabotki nefti, gaza i tvyordyx goryuchix iskopaemyx. Sankt-Peterburg: Nedra, 2009. 827 p.

2. Ivanchina E›.D., Chekancev N.V., Chuzlov V.A., Smol›yanova Yu.A. , Turanosov A.V. Optimizaciya processa izomerizacii pentan-geksanovoj frakcii s ispol›zovaniem kompleksnoj matematicheskoj modeli HYSYS-IZOMER // Neftepererabotka i nefteximiya. 2012. Vyp. 12. pp. 9–13.

3. Kravcov A.V., Ivanchina E›.D., Kostenko A.V., Chekancev N.V., Gyngazova M.S. Uchet reakcionnoj sposobnosti uglevodorodov i potenciala katalizatora v inovacionnyx texnologiyax monitoringa promyshlennyx processov riforminga i izomerizacii benzinov //Neftepererabotka i nefteximiya. Nauchno-texnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt, 2008. no. 9 pp. 10–16.

4. Kravcov A.V., Belyj A.S., Ivanchina E›.D., Smolikov M.D., Kir›yanov D.I., Kostenko A.V., Sharova E.S., Chekancev N.V. Optimizaciya vnutrennix ustrojstv reaktorov riforminga i izomerizacii s radial›nym napravleniem dvizheniya syr›ya metodom matematicheskogo modelirovaniya // Neftepererabotka i nefteximiya. Nauchno-texnicheskie dostizheniya i peredovoj opyt, 2009. no. 3 pp. 36-44.

5. Chekancev N.V., Kravcov A.V., Dubrova T.V. Formalizovannyj mexanizm prevrashhenij uglevodorodov pentan-geksanovoj frakcii na poverxnosti bifunkcional›nyx Pt-katalizatorov izomerizacii // Izvestiya Tomskogo politexnicheskogo universiteta. 2008. t. 312. no. 3. pp. 34–37.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 666.941.2

ВОДОСТОЙКИЕ СМЕШАННЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Эрдман С.В., Постникова А.Н.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: erdman@tpu.ru

Показана возможность перевода магнезиального цемента из разряда воздушных вяжущих материалов в гидравлические. Добавление природных силикатов к каустическому магнезиту и затворителю приводит к образованию в магнезиальном цементе нерастворимых в воде соединений. Повышенная водостойкость смешанных магнезиальных вяжущих обусловлена наличием водостойких силикатов в затвердевшем камне. Полученные результаты использованы для разработки технологии смешанных магнезиальных вяжущих. Исследованы следующие строительные материалы и изделия на основе таких вяжущих: строительные растворы, мелкозернистые бетоны, изделия-ксилолиты, декоративно-отделочные плиты. Таким образом, физико-химическим критерием оценки пригодности природных силикатов для технологии смешанных магнезиальных вяжущих служит их гидравлическая активность по отношению к растворам $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$.

Ключевые слова: магнезиальный цемент, коэффициент водостойкости, природные силикаты, гидравлическая активность, затворитель

WATERPROOF COMPOUND MAGNESIA CEMENT

Erdman S.V., Postnikova A.N.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: erdman@tpu.ru, postni.anna.kova@gmail.com

Transfer ability of magnesia cement from air binder to hydraulic binder is shown. Adding natural silicates to caustic magnesite and gaging fluid brings to water-insoluble compound formation in magnesia cement. Increased water-resistance of blended magnesia cement is conditioned by waterproof silicate in hardened stone. The results are used to develop the technology of mixed magnesia binders. Investigated the following construction materials and products based on these binders: mortars, fine-grained concrete, product-ksilolita, Ornamental plate. Thus, the physico-chemical criteria for assessing suitability for natural silicates technology mixed magnesia hydraulic binders is their activity against solutions of $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$.

Keywords: magnesia cement, water resistance coefficient, natural silicates, hydraulic activity, gaging fluid

Классические, магнезиальные (каустический магнезит и доломит, магнезиальный каустический порошок) и воздушные вяжущие, обладая рядом несомненных достоинств, таких как высокая механическая прочность, нейтральный химический состав продуктов твердения, относительно медленные сроки схватывания, все же не находят широкого применения. К основным недостаткам, сдерживающим их использование, можно отнести низкую водостойкость и усадочные явления при твердении.

Анализ научной информации дает достаточно полное представление о разнообразных направлениях в исследованиях по повышению водостойкости магнезиальных вяжущих. Одно из перспективных направлений увеличения водостойкости воздушных вяжущих – применение добавок, дающих различные эффекты, например:

- введение фосфорсодержащих добавок приводит к образованию нерастворимых комплексных соединений;
- в сочетании с портландцементом водостойкость обусловлена твердением клинкерных минералов;
- неорганические добавки (HCl, H_2SO_4, H_3BO_3) способствует формированию мелкопористых плотных структур [6];
- органические соединения защищают поверхность затвердевших фаз водонепроницаемой пленкой [2].

Эти виды добавок хорошо изучены, но большинство из них дороги и дефицитны.

В отечественной литературе имеются единичные сведения о применении в технологии вяжущих природных добавок вермикулита, серпентинита, цеолитовых пород, талькомагнезитовых руд [3, 5]. Результаты этих работ позволяют сделать некоторые обобщения о положительном действии природных добавок. Однако анализ литературных данных показывает, что отсутствуют систематизированные исследования о смешанных магнезиальных вяжущих повышенной водостойкости, не выработаны общие подходы к оценке пригодности природных силикатов для технологии вяжущих, нет достаточно четких представлений о механизме формирования водостойких структур при твердении смешанных магнезиальных вяжущих.

Исходными предпосылками при выборе природных силикатов для смешанных магнезиальных вяжущих послужили следующие предположения. Во-первых, введение изначально водостойких, с определенным набором характеристик и свойств силикатов существенно улучшит свойства затвердевшего вяжущего. Во-вторых, возможно про-

никновение и распределение неводостойких добавок, как исходных (MgO, $MgCl_2$), так и продуктов их гидратации (особенно $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot nH_2O$), в пустотах кристаллической структуры и микроструктуры высокодисперсного силикатного компонента. В-третьих, не исключается возможность химического взаимодействия продуктов твердения, находящихся в метастабильном состоянии, с дефектной поверхностью силикатного компонента.

Этим условиям отвечают природные силикаты. Для исследования выбрана группа магнезиальных силикатов: диопсидовые породы Алданского месторождения флогопитовых руд, тремолитовые породы Алгуйского месторождения, серпентинитовые отходы обогащения Тейского железорудного месторождения и алюмосиликатные породы – цеолитизированные туфы Холинского месторождения. Состав пород приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав силикатных пород

Порода	Массовое содержание, %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	п.п.п.
Диопсидовая	50,32	3,38	5,85	24,55	15,58	0,27	0,42
Тремолитовая	43,66	0,12	0,64	24,56	17,28	0,12	13,62
Серпентинитовая	30,75	7,64	11,32	14,28	14,23	0,3	16,5
Цеолитовая	67	12,3	0,51	2,5	0,4	5,95	12,04

Основными минералами магнезиальных пород являются диопсид $CaMgSi_2O_6$, тремолоит $2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$, серпентинит $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (содержание минерала в породе 70–80% мас.). Диопсид характеризуется цепочечной структурой пироксенов, тремолит – ленточной структурой амфиболов, серпентинит – слоистой структурой с открытым двухслойным пакетом слоев. Кристаллы диопсида в породах имеют удлиненно-призматическую форму, кристаллы тремолита и серпентинита – волокнистую и игольчатую.

Цеолитовая порода Холинского месторождения представлена преимущественно клиноптилолитом $(Na,K)_4CaAl_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$. Кристаллическая структура клиноптилолита характеризуется трехмерным каркасом из кремне- и алюмокислородных тетраэдров, соединенных вершинами. Структурный каркас цеолитов образует крупные полости, соединенные между собой каналами. Объем внутрикристаллических полостей у цеолитов достигает 50%.

В естественном состоянии при нормальных условиях природные силикаты не проявляют вяжущих свойств, после помола в шаровой или планетарной мельнице до удельной поверхности 4000–7000 см^2/г природные силикаты приобретают незначительную гидратационную активность. Предел прочности при сжатии гидратированных образцов из указанных пород составляет 0,2–0,6 МПа. Заметное увеличение предела прочности при сжатии образцов из тонкоизмельченных природных силикатов наблюдается при затворении их гидроксидами, хлоридами или сульфатами магния и кальция и достигает 8–10 МПа, что свидетельствует о более активном взаимодействии высокодисперсных силикатных компонентов с растворами гидроксидов и солей магния и кальция.

Гидравлическая активность силикатных пород, измельченных до удельной поверхности 7000 см^2/г, была определена по ГОСТ 25094-82 (количество поглощенного реагента, мг/г исследуемой породы), а по отношению к сульфатам магния и кальция – по методу М.И. Стрелкова [1]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Гидравлическая активность силикатных пород

Порода	Гидравлическая активность, мг/г добавки					
	По ГОСТ 25094-82 По поглощению из раствора				По методу М.И. Стрелкова	
	$Ca(OH)_2$	$CaCl_2$	$Mg(OH)_2$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4$
Цеолитовая	185	100	175	174	300	320
Диопсидовая	175	175	180	185	360	380
Серпентинитовая	90	89	93	93	350	370
Тремолитовая	85	85	90	90	360	370

По гидравлической активности силикаты можно отнести к активным. Силикатные породы в ряду гидравлической активности по отношению к $Mg(OH)_2$ и $MgCl_2$ распределяются следующим образом: диопсид → цеолит → серпентинит → тремолит.

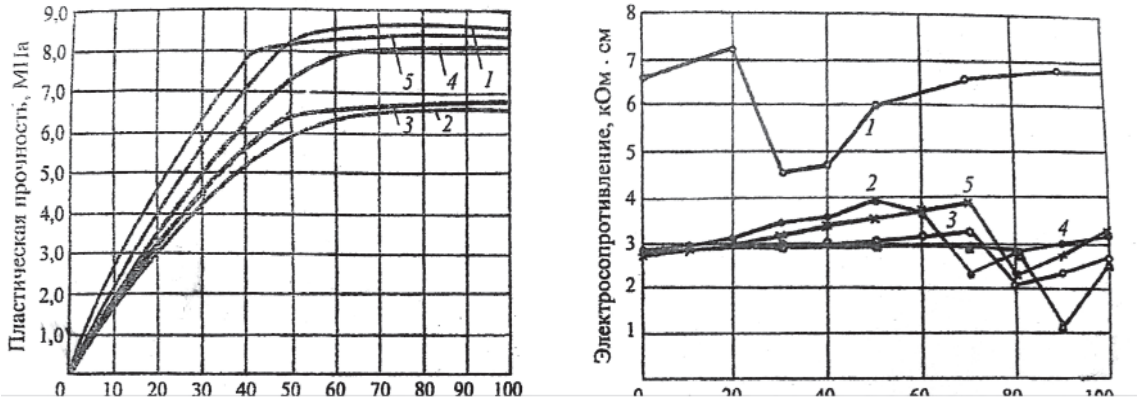
Высокую гидравлическую активность диопсидовых пород при взаимодействии на них гидроксидов и солей мы связываем с возможностью выхода катионов кальция и магния из кристаллической решетки диопсида и протеканием ионно-обменных процессов. Высокая поглощающая способность цеолитовых минералов не объясняет в полной мере гидравлическую активность. В этом случае протекают развитые ионно-обменные процессы, и происходит химическое взаимодействие. Таким образом, исходные предпосылки выбора силикатных пород подтвердились проверкой их химической активности.

Следует отметить, что методика определения гидравлической активности по ГОСТ 25094-82 не лишена недостатков при получении экспресс-результатов. Поэтому при проведении работы параллельно были определены гидравлические активности тонкоизмельченных проб силикатов кипячением в насыщенном растворе реагента с обратным холодильником. Полученные результаты позволяют классифицировать исследуемые силикаты по известной схеме.

В целом гидравлическая активность выбранных силикатов соответствует величинам одного порядка, их можно отнести к активным, а численные значения гидравлической активности могут выполнять роль информативного параметра и служить физико-химическими критериями оценки пригодности силикатного сырья в технологии вяжущих. Так, силикатные материалы с низкой гидравлической активностью (до 75 мг/г) могут быть использованы в качестве добавок в вяжущее в количестве, не превышающем 20 % мас., а силикаты с активностью более 150 мг/г могут быть рекомендованы в качестве компонентов смешанных магнезиальных вяжущих.

Были исследованы также композиции силикатный компонент–каустический магнезит–затворитель. Количество силикатного компонента изменяли от 50 до 70 % мас. Оптимальное соотношение твердых компонентов смешанного магнезиального вяжущего (по пределу прочности при сжатии и коэффициенту водостойкости) составило 30 % мас. каустического магнезита и 70 % мас. силикатного компонента.

Процессы структурообразования при твердении смешанных магнезиальных вяжущих изучали в два этапа. Первый этап – исследование процессов структурообразования в ранние сроки твердения, второй этап – окончательное твердение. Кинетику структурообразования смешанных магнезиальных вяжущих изучали по стандартным методикам при определении нормальной густоты, срокам схватывания и пластической прочности на пластометре Ребиндера методом погружения конуса в твердеющую массу. Кинетика набора пластической прочности твердеющих структур вяжущего характеризовалась плавным ее нарастанием в период, определяющий начало сроков схватывания, и далее практически не изменяющейся пластической прочностью в исследуемом интервале времени (рис. 1, а).



а б

Рис. 1. Изменение пластической прочности (а) и электросопротивления (б) систем от продолжительности твердения (1 – каустический магнезит $MgCl_2$; 2 – диопсид $MgO–MgCl_2$; 3 – тремолит $MgO–MgCl_2$; 4 – серпентинит $MgO–MgCl_2$; 5 – цеолит $MgO–MgCl_2$)

Использование микроскопического метода и параллельно более «чувствительного» метода – измерения электросопротивления твердеющих систем смешанных магнезиальных вяжущих – позволило подробно описать и выделить три стадии процессов, протекающих в ранние сроки твердения. Зависимости изменения электросопротивления от продолжительности твердения имеют характерный для вяжущих вид (рис. 1, б).

На первой стадии (до 40 мин) происходят смачивание и образование гидратных и сольватных пленок на поверхности тонкодисперсных частиц и поляризация системы под воздействием электрического поля, что приводит к росту электросопротивления.

На второй стадии в поверхностном слое частиц каустического магнезита на границе раздела твердой и жидкой фаз MgO взаимодействует с водой и $MgCl_2$, начинается медленное образование метастабильных гидроксида и пентагидроксихлорида магния в высокодисперсном состоянии, что вызывает временное снижение электросопротивления из-за появления электропроводных ассоциатов.

Через 70–90 мин связывание частей жидкой фазы приводит к избытку и более высокой концентрации твердой фазы, образованию зародышей кристаллической фазы из промежуточных метастабильных соединений, формированию множества центров кристаллизации. Это происходит во всем объеме твердеющих систем, что вызывает увеличение электросопротивления.

Основа твердения каустического магнезита – химическое взаимодействие MgO и $MgCl_2$ в системе. При таком взаимодействии образуются в различных соотношениях три соединения: гидроксид магния, пента-, тригидроксихлорид магния. Кинетику химического взаимодействия и фазовые переходы продуктов твердения в смешанных магнезиальных вяжущих и параллельно в системе каустический магнезит–раствор $MgCl_2$ изучали при твердении их в низкоконцентрированных суспензиях (соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:50) по изменению состава жидкой и твердой фаз химическими и рентгеновскими анализами.

При твердении каустического магнезита жидкая фаза насыщается MgO уже через 1 час. Дальнейшее снижение содержания MgO в жидкой фазе свидетельствует о начале образования метастабильных гидроксида и пентагидроксихлорида магния и протекает медленно (до 3 суток), затем наблюдается непрерывное увеличение концентрации MgO в жидкой фазе, обусловленное растворением новых порций каустического магнезита и переходом в жидкую фазу части MgO, освободившегося в процессе перекристаллизации пентагидроксихлорида в тригидроксихлорид магния. Рентгенофазовым анализом продуктов твердения каустического магнезита обнаружены: оксид, гидроксид, пента- и тригидроксихлорид магния, причем через 28 суток твердения доминируют гидроксид и пентагидроксихлорид магния, что, видимо, и определяет низкую водостойкость каустического магнезита.

При твердении смешанного магнезиального вяжущего в низкоконцентрированных суспензиях процесс насыщения жидкой фазы MgO, образование метастабильных гидроксида и пентагидроксихлорид магния отмечаются в период до 1 сут. Кристаллизация твердых фаз начинается значительно раньше, протекает направленно и активнее. Приемущественной кристаллической фазой при взаимодействии MgO и $MgCl_2$ в продуктах твердения являются хорошо сформированные вытянутые плоскопризматические кристаллы тригидроксихлорида магния. В случае наличия активного компонента тригидроксихлорид магния стабилизируется при взаимодействии метастабильной петнасоли с дефектной сликатной подложкой с образованием более сложного гетероцепного полимера.

Тригидроксихлорид магния, «сросшийся» с силикатным минералом, по морфологическим характеристикам (плоскопризматические и чешуйчатые кристаллы вместо игольчатых) содержит меньше координационной воды; при этом гидратная вода прочнее связана в структуре и выделяется при повышенных температурах [4].

Механическую прочность, усадку и коэффициент водостойкости затвердевших смешанных магнезиальных вяжущих определяли на стандартных образцах при их твердении в течение 28 сут в условиях воздушной и воздушно-влажной сред (табл. 3).

Существенное улучшение основных свойств смешанных магнезиальных вяжущих по сравнению с классическим магнезиальным вяжущим связано с различиями фазового состава и структуры продуктов твердения.

Высокая прочность затвердевшего камня смешанных магнезиальных вяжущих объясняется прочностью сцепления цементирующей связки с дефектной структурой силикатного компонента и его микроструктурой. Структура затвердевшего камня плотная, практически беспористая, а имеющиеся пустоты между частицами заполнены новообразованиями игольчатой и пластинчатой форм.

Таблица 3

Физические характеристики силикатных пород

Порода*	Прочность при сжатии, МПа		Коэффициент водостойкости	Усадка, %
	твердение в воздушной среде	твердение в воздушно-влажной среде		
Диопсидовая	68,5	81,52	0,19	0,03
Тремолитовая	52,8	44,68	0,89	0,02
Серпентинитовая	50,1	46,09	0,92	0,04
Цеолитовая	58,2	67,51	1,16	0,05

Примечание. * Во всех случаях соотношение природного силиката и каустического магнезита составило 70:30. Затворителем служил раствор $MgCl_2$.

Повышенная водостойкость смешанных магнезиальных вяжущих обусловлена наличием в затвердевшем камне водостойких силикатов, фазовым составом цементирующей связки, содержащей в основном модифицированный тригидроксихлорид магния, «сросшийся» с силикатными минералами.

По данным рентгенофазового анализа, в продуктах твердения таких вяжущих доминируют минералы силикатных компонентов и более устойчивый по отношению к воде модифицированный тригидроксихлорид магния, отсутствуют MgO и $Mg(OH)_2$.

Результаты дифференциально-термического анализа продуктов твердения смешанных магнезиальных вяжущих согласуются с данными рентгеновского анализа в отношении фазового состава. Наиболее важный результат дифференциально-термического анализа – смещение ряда эндоэффектов (при разложении пентагидроксихлорида – на 50–70 °С, тригидроксихлорида – на 20–50 °С) в более высокотемпературную область. Этим подтверждается активная роль силикатных компонентов в процессе кристаллизации новообразований.

Электронно-микроскопические исследования затвердевших смешанных магнезиальных вяжущих показали, что основную массу составляют минералы природных силикатов, хорошо оформленные игольчатые и плоскопризматические кристаллы пента- и тригидроксихлорида магния. На развитой поверхности силикатной подложки имеются микропоры диаметром 10–30 мкм, в которых распределены игольчатые кристаллы пентагидроксихлорида магния с поперечным размером 0,01–0,08 мкм. Цементирующая связка образована сплошным слоем плоскопризматических кристаллов тригидроксихлорида магния толщиной 0,1–0,8 мкм (рис. 2).

Полученные результаты использованы для разработки технологии смешанных магнезиальных вяжущих. Исследованы следующие строительные материалы и изделия на основе таких вяжущих: строительные растворы, мелкозернистые бетоны, изделия-ксилолиты, декоративно-отделочные плиты.

Таким образом, физико-химическим критерием оценки пригодности природных силикатов для технологии смешанных магнезиальных вяжущих служит их гидравлическая активность по отношению к растворам $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$.

Особенности твердения этих вяжущих заключаются в том, что природные силикаты замедляют начальные процессы схватывания и твердения вяжущих, но, являясь крентами, оказывают значительное влияние на процессы кристаллизации новообразований, активизируют их и направленно действуют на образование более водостойкого и прочного модифицированного тригидроксихлорида магния.

Водостойкость смешанных магнезиальных вяжущих обусловлена высокой исходной водостойкостью природных силикатов, отсутствием неводостойких фаз в продуктах твердения, уплотнением силикатной матрицы при заполнении ее развитых поверхностных микропор продуктами гидратации магнезиального вяжущего.

Прочность затвердевших смешанных магнезиальных вяжущих определяется их плотной микроструктурой и прочной адсорбционно-химической связью новообразований с дефектной структурой силикатного компонента.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

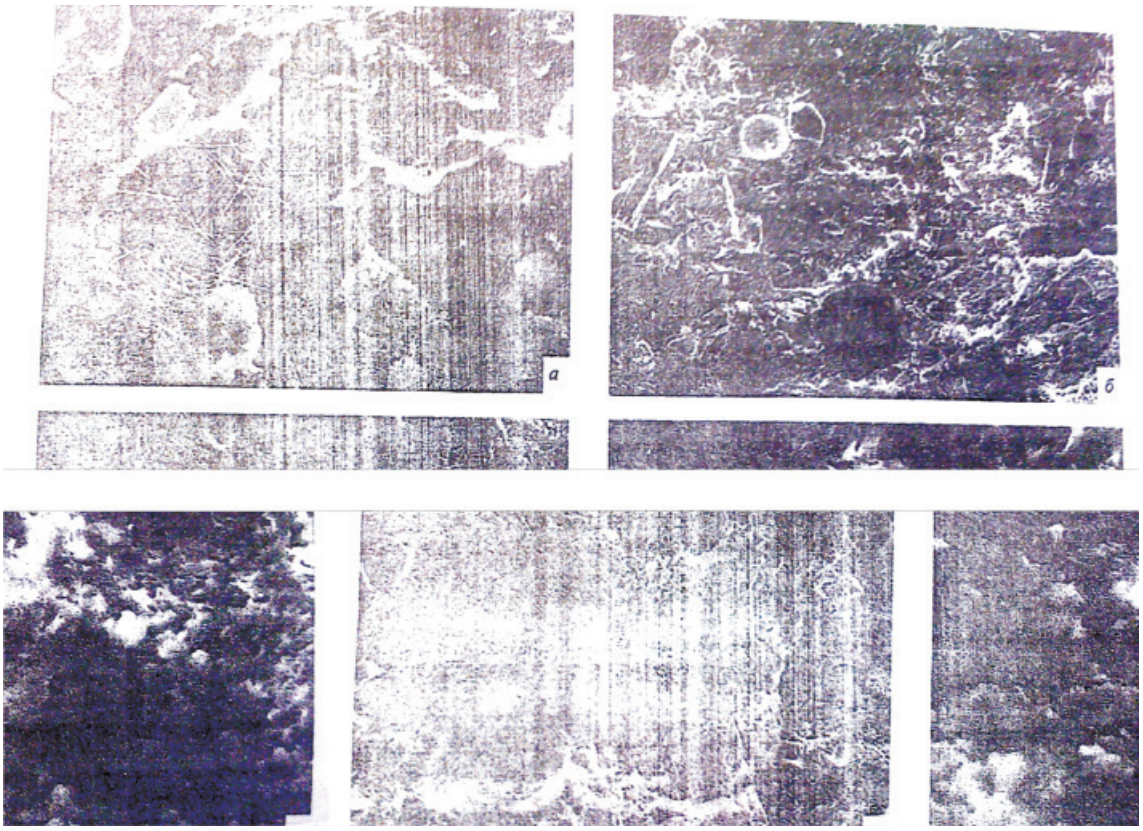


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки затвердевших смешанных магнезиальных вяжущих: а – диопсид $MgO–MgCl_2$; б – тремолит $MgO–MgCl_2$; в – серпентинит $MgO–MgCl_2$; г – цеолит $MgO–MgCl_2$

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973 – 504 с.

2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига: Зинатне, 1972. – 310 с.

3. Верещагин В.И., Смиренская В.Н., Филина С.В. Использование серпентинитовых пород в качестве исходного сырья для производства черепицы // Тез. докл. рег. научно-практич. конф. – Барнаул, 1991. – С. 89–91.

4. Зырянова В.Н. Использование магнийсодержащих отходов в производстве строительных материалов: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Томск, 1996 – 17 с.

5. Мчедлов-Петросян О.П. Серпентинитовый цемент // Сб. науч. работ по химии и технологии силикатов. – М.: Госстройиздат, 1955. – С. 153–166.

6. Философов П.П. Местные доломитовые вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1984. – 92 с.

References

1. Butt Ju. M., Timashev V.V. *Praktikum po himicheskoy tehnologii vjazhuschih materialov* [Practical Guidance of the Chemical Technology of Binding Materials]. Moscow: Vysshaya shkola, 1973. 504 p.

2. Vayvad A.Ya. Magnezialnye vyazhuschie veschestva. [Magnesia cement] Riga: Zinatne, 1972. 310 p.

3. Vereschagin V.I., Smirenskaya V.N., Filina S.V. Ispolzovanie serpentinitovyh porod v kachestve ishodnogo syrya dlya proizvodstva cherepitsy // Tez. dokl. reg. nauchno-praktich. konf. Barnaul, 1991. pp. 89–91.

4. Zyrjanova V.N. *Ispolzovanie magniysoderzhaschih othodov v proizvodstve stroitelnyh materialov: Avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk.* 1996. 17 p.

5. Mchedlov-Petrosjan O.P. Serpentinitovyj cement // Sb. nauch. rabot po himii i tehnologii silikatov. M.:Gosstroyizdat, 1955. pp. 153–166.

6. Filosofov P.P. Mestnye dolomitovye vyazhuschie veschestva. [Local dolomite cement] M.: Stroyizdat, 1984. 92 p.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Верещагин В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

УДК 661.721.41:544.478-03:544.18

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Юрьев Е.М., Попок Е.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: emyu@tpu.ru

В работе приведен обзор кинетических моделей, используемых при моделировании как высокотемпературного, так и низкотемпературного синтеза метанола. Обзор охватывает зарубежные и отечественные работы. В основном рассмотрены подходы, нашедшие свое отражение в работах 80-х гг. 20 в. К рассматриваемым моделям даны пояснения о выборе схемы превращения и механизме реакций на поверхности катализаторов. Приведены выражения для скоростей как основных, так и побочных реакций, например, синтеза диметилового эфира и конверсии CO_2 в CO. Показано, что наиболее приемлемой на сегодняшний день является модель Граафа. Ее использование при составлении математической модели реактора позволило проводить расчеты с высокой степенью совпадения результатов по сравнению с показателями работы промышленной установки низкотемпературного синтеза типа М-750.

Ключевые слова: метанол, кинетическая модель

KINETIC MODELS OF METHANOL SYNTHESIS

Yurev E.M., Popok E.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: emyu@tpu.ru

In present work the review of kinetic models used both in high-temperature and low-temperature methanol synthesis modeling is submitted. The work includes Russian and foreign researches. Generally, reviewed approaches are embodied in scientific works carried out in the 80`s of the 20th century. Explanations of reactions scheme choice and reactions mechanism on the catalyst`s surface related to considered models are presented. As well as expressions for rates of main and side reactions, for example dimethyl ether synthesis and conversion of CO2 into CO, are presented. It is proved that Graaf model is the most appropriate nowadays. Its application for mathematical modeling of reactor provides calculations with a high match of results in comparison with low-temperature synthesis unit M-750 performance data.

Keywords: methanol, kinetic model

Метанол относится к числу основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. На его основе вырабатывается большое количество важных химических соединений: органические химикаты, синтетические смолы и пластмассы, волокна, пестициды, фармацевтические препараты, метилтретбутиловый и тетраэтиламиловый эфиры, используемые в качестве октаноповышающих добавок.

Составление схемы превращения и кинетической модели процесса является важным этапом не только математического моделирования реакционного процесса, но и сами по себе при правильной обработке результатов дают ценную информацию априори, без масштабных переходов. Все выражения для скоростей реакций в синтезе метанола основаны на учете этапа адсорбции веществ на поверхности катализатора и потому имеют соответствующий вид.

Считается, что в синтезе имеют место следующие реакции:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH; \quad (1)$$

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O; \quad (2)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O; \quad (3)$$

$$CH_3OH + CH_3OH = CH_3OCH_3; \quad (4)$$

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O. \quad (5)$$

Различные исследователи механизма синтеза периодически включают или исключают при рассмотрении реакции (4) и (5). Реакции (1)–(3) считаются идущими повсеместно на всех типах катализаторов.

Основным вопросом при составлении кинетических моделей процесса во второй половине XX века являлась роль CO_2 в процессе синтеза. Большинство разработанных моделей основаны на том, что образование молекулы метанола происходит из CO, а CO_2 адсорбируется на поверхности катализатора, изменяя структуру активного центра или участвует в синтезе только в реакции паровой конверсии.

Одной из первых представленных кинетических моделей была модель Клиера (1982 г.) [6], основанная на представлении о вкладе в синтез метанола реакций (1) и (2), идущих параллельно. Уравнение скорости целевой реакции в этой модели имеет следующий вид:

$$r_{CH_3OH} = \frac{A_1 A_2^3 \left(p_{CO_2}/p_{CO}\right)^3 A_3 A_5^2 \left(p_{CO} p_{H_2} - p_{CH_3OH}/K_{p_1}\right)}{\left(1 + A_2 p_{CO_2}/p_{CO}\right)^3 \left(1 + A_3 p_{CO} + A_4 p_{CO_2} + A_5 p_{H_2}\right)^3} + \\ + A_6 \left(p_{CO_2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O} \Big/ \left(p_{H_2}^3 K_{p_3}\right)\right), \quad (6)$$

где A_i – константа скорости, с$^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента, МПа; K_p – константа равновесия.

В 1985 г. Сайферт и Луфт [9] представили свою кинетическую модель синтеза метанола, основанную на подходе Ленгмюра–Хиншелвуда, согласно которому H_2 и CO адсорбируются на поверхности катализатора, не диссоциируя и взаимодействуя между собой, образуют молекулу метанола. Согласно этой модели, метанол образуется в 2 стадии: на первом этапе происходит образование формальдегида, на втором этапе происходит взаимодействие адсорбированной молекулы формальдегида с водородом с отщеплением молекулы метанола:

$$CO + H_2 = HCOH; \quad (7)$$

$$HCOH + H_2 = CH_3OH. \quad (8)$$

Кинетическое уравнение целевой реакции в этом случае имеет следующий вид:

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH}/K_{p_1}^0}{\left(A_1 + A_2 f_{CO} + A_3 f_{H_2} + A_4 f_{CH_3OH} + A_5 f_{CO} f_{H_2} + A_6 f_{CO_2}\right)^2}, \quad (9)$$

где A_i – константа скорости, с$^{-1}$; f_i – парциальная фугитивность компонента, МПа; K_p – константа равновесия.

Модель Вилла [10] также основана на подходе Ленгмюра–Хиншелвуда, но учитывает взаимодействие адсорбированной молекулы CO и двух молекул водорода. Уравнение скорости целевой реакции в этой модели имеет следующий вид:

$$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH}/K_{P_1}^0}{\left(A_1 + A_2 f_{CO} + A_3 f_{CO_2} + A_4 f_{H_2}\right)^3}, \quad (10)$$

где A_i – константа скорости, с$^{-1}$; f_i – парциальная фугитивность компонента, МПа; K_p – константа равновесия.

Отечественными учеными также было разработано несколько кинетических моделей синтеза метанола. Первая из них, модель М.М. Караваева, применялась для описания синтеза метанола на цинк-хромовых катализаторах и выведенная из предположения, что синтез идет из CO, а лимитирующая стадия – адсорбция водорода, имеет следующий вид [1]:

$$r_{CH_3OH} = k \left(\frac{P_{CO}^{0,5} P_{H_2}}{P_{CH_3OH}^{2/3}} - \frac{1}{K_P} \cdot \frac{P_{CH_3OH}^{1/3}}{P_{CO}^{0,5} P_{H_2}} \right), \quad (11)$$

где K_i – константа скорости, с$^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента, МПа.

Ф.С. Шуб, М.И. Темкин по итогам кинетических исследований синтеза предложили следующее выражение для целевой реакции [2]:

$$r_{CH_3OH} = k \cdot P_{CO_2} P_{H_2}^n \left(1 - \frac{1}{K_P} \cdot \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3} \right) \Big/ T, \quad (12)$$

где K_i – константа скорости, с$^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента, МПа.

В основу модели А.Я. Розовского [3] положены представления, что синтез идет из CO_2, а CO вовлекается в синтез по реакции конверсии. Первая стадия синтеза – «ударное» замещение прочно хемосорбированной воды молекулами CO_2:

$$[Me]H_2O \xrightarrow{+CO_2} [Me]H_2O \cdot CO_2 \xrightarrow{-H_2O} [Me]CO_2 \xrightarrow{+H_2} \\ \xrightarrow{+H_2} [Me]CO_2 \cdot H_2 \xrightarrow{+2H_2} [Me]CH_3OH + H_2O,$$

где [Me] – металлический центр на поверхности катализатора.

Предполагалось, что синтез сильно тормозится водой и протекает на каталитических центрах одной природы. Уравнение реакции синтеза метанола имеет вид:

$$r = \frac{k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3} \right)}{P_{CO_2} + b_1 P_{CO_2} P_{H_2O} + b_2 P_{H_2O}}, \quad (13)$$

а реакции конверсии CO_2 в CO:

$$r = \frac{k_{-3} P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3}\right)}{P_{CO_2} + b_1 P_{CO_2} P_{H_2O} + b_2 P_{H_2O}}. \quad (14)$$

где K_i – константа скорости, $с^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента, МПа.

Практически все представленные виды кинетических уравнений говорят о том, что синтез метанола описывается кинетическими уравнениями первого порядка. Исключение лишь составляет модель, обобщенная Ф.С. Шуба и М.И. Темкина, в которой авторами порядок реакций не указывается.

Наиболее распространенной в настоящее время можно считать модель Граафа [5]. В основе разработанной модели лежит представление о том, что метанол образуется одновременно и из CO, и из CO_2. Реакция образования метанола из CO проходит в 4 стадии с образованием положительно заряженного хемосорбированного комплекса:

$$CO s_1 + H s_2 = HCO s_1 + s_2;$$
$$HCO s_1 + H s_2 = H_2CO s_1 + s_2;$$
$$H_2CO s_1 + H s_2 = H_3CO s_1 + s_2;$$
$$H_3CO s_1 + H s_2 = CH_3OH + s_1 + s_2,$$

где s_1 и s_2 – активные центры катализатора.

Реакция образования метанола из CO_2 происходит в 6 стадий с отщеплением воды на 3 стадии:

$$CO_2 s_1 + H s_2 = HCO_2 s_1 + s_2;$$
$$HCO_2 s_1 + H s_2 = H_2CO_2 s_1 + s_2;$$
$$H_2CO_2 s_1 + H s_2 = H_3CO_2 s_1 + s_2;$$
$$H_3CO_2 s_1 + H s_2 = H_2CO s_1 + H_2O s_2;$$
$$H_2CO s_1 + H s_2 = H_3CO s_1 + s_2;$$
$$H_3CO s_1 + H s_2 = CH_3OH + s_1 + s_2,$$

где s_1 и s_2 – активные центры катализатора.

Уравнения скоростей реакций в этом случае имеют следующий вид:

Реакция (1):

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} \left(P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{p1}\right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO}\right)\left(1 + K_{H_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} + K_{H_2O} P_{H_2O}\right)}. \quad (15)$$

Реакция (2):

$$r_2 = \frac{K_2 K_{CO_2} K_{H_2} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / \left(P_{H_2}^2 K_{P_2}\right)\right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}\right)\left(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} P_{H_2O}\right)}. \quad (16)$$

Реакция (3):

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} K_{H_2}^{0,5} \left(P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{P,3}\right) / P_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_{H_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} + K_{H_2O} P_{H_2O}\right)\left(1 + K_{CO_2} P_{CO_2}\right)}. \quad (17)$$

Реакция (4):

$$r_4 = \frac{k_4 K_{CH_3OH}^2 \left(C_{CH_3OH}^2 - \left(\left(C_{H_2O} C_{CH}\right) / K_{p,4}\right)\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,CH_4} C_{H_2O}\right)^4}. \quad (18)$$

где r_i – скорость реакции, моль/с; k_i – константа скорости соответствующей реакции, $с^{-1}$; K_i – константа равновесия процесса адсорбции i-го вещества; K_{Pj} – константа равновесия j-й реакции; P_i – парциальное давление соответствующего компонента, МПа; C_i – концентрация соответствующего компонента, % моль.

Константы равновесия адсорбции компонентов и константы равновесия реакций достаточно точно определены в [4, 7–8].

С использованием данной кинетической модели была составлена математическая модель для расчета работы установки низкотемпературного синтеза метанола типа М-750. Результаты расчета одного из вариантов состава сырья и технологических параметров, имевших место в реальной промышленной практике, приведены в таблице.

Как видно, в целом абсолютная погрешность модели не превышает 0,9%. Аналогичные результаты модель, в основу которой положена кинетика Граафа, демонстрирует и для других исходных данных. Таким образом, результаты моделирования

работы катализаторов серий Catalco современного поколения показывают достаточную точность и использование это кинетической модели может быть рекомендовано для случаев исследования низкотемпературного синтеза.

Сравнение проектных и расчетных концентраций веществ на выходе из реактора синтеза метанола (концентрации веществ в % об.)

Технологический поток		CO	CO_2	H_2	CH_4	N_2	CH_3OH	H_2O
Промышленные данные	**Вход на 1 слой**	**3,069**	**2,000**	**82,483**	**10,967**	**0,917**	**0,475**	**0,077**
Моделирующий расчет	Выход с 1 слоя	1,695	1,298	80,879	11,474	0,959	2,807	0,875
	Вход на 2 слой	2,083	1,496	81,332	11,331	0,947	2,148	0,650
	Выход со 2 слоя	1,065	1,127	80,361	11,669	0,975	3,705	1,083
	Вход на 3 слой	1,569	1,346	80,894	11,493	0,960	2,893	0,830
	Выход с 3 слоя	0,543	0,908	79,821	11,851	0,990	4,538	1,336
	Вход на 4 слой	1,076	1,138	80,382	11,665	0,975	3,681	1,070
	Выход с 4 слоя	**0,321**	**0,724**	**79,461**	**11,950**	**0,999**	**4,994**	**1,538**
Промышленные данные	**Выход с 4 слоя**	**0,410**	**0,706**	**79,472**	**11,932**	**0,998**	**4,898**	**1,565**

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. – 160 с.

2. Кузнецов В.Д., Шуб В.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медьсодержащем катализаторе. (1.Экспериментальные результаты) // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – № 3. – С. 606–613.

3. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.:Химия, 1990. – 272 с.

4. A. Coteron and A.N. Hayhurst, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 209 (1994).

5. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – Vol. 43. – № 12. – P. 3185–3195.

6. Klier K., Chatikavanij V. Herman R.G. Catalytic synthesis of methanol from CO/H_2 // J. Catal. – 1982. – Vol. 74. – P. 343–360.

7. Lim H.W., Park M.J., Kang S.H. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 23. – № 48. – P. 10448–10455.

8. K. L. Ng, D. Chadwick and B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587 (1999).

9. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese irn Mitteldruckbereich // Chemie-Ingr-Techn. – 1985. – Vol. 57. – P. 482–483.

10. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // Ind. Engng Chem. Process Des. Dev. – 1985. – Vol. 24. – P. 12–19.

References

1. Karavaev M.M., Masterov A.P. Proizvodstvo metanola [Methanol production], Moscow, Khimiya Publ, 1973. 160 p.

2. Kuznetsov V.D., Shub V.S., Temkin M.I. Kinetika i kataliz – Kinetic and catalysis, 1984, Vol. 25, no. 3, pp. 606–613.

3. Rozovsky A.YA., Lin G.I. Teoreticheskie osnovy protsessa sinteza metanola [Teoretical basis of the methanol synthesis], Moscow, KhimiyaPubl, 1990. 272 p.

4. A. Coteron and A.N. Hayhurst, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 209 (1994).

5. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. Vol. 43. no. 12. pp. 3185–3195.

6. Klier K., Chatikavanij V. Herman R.G. Catalytic synthesis of methanol from CO/H_2 // J. Catal. 1982. Vol. 74. pp. 343–360.

7. Lim H.W., Park M.J., Kang S.H. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res.2009. Vol. 23. no 48. pp. 10448–10455.

8. K.L. Ng, D. Chadwick and B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587 (1999).

9. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese irn Mitteldruckbereich // Chemie-Ingr-Techn. 1985. Vol. 57. pp. 482–483.

10. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // Ind. Engng Chem. Process Des. Dev. 1985. Vol. 24. pp. 12–19.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.

(http://www.rae.ru/fs/)

В журнале «Фундаментальные исследования» в соответствующих разделах публикуются научные обзоры, статьи проблемного и фундаментального характера по следующим направлениям.

1. Архитектура
2. Биологические науки
3. Ветеринарные науки
4. Географические науки
5. Геолого-минералогические науки
6. Искусствоведение
7. Исторические науки
8. Культурология
9. Медицинские науки
10. Педагогические науки
11. Политические науки
12. Психологические науки
13. Сельскохозяйственные науки
14. Социологические науки
15. Технические науки
16. Фармацевтические науки
17. Физико-математические науки
18. Филологические науки
19. Философские науки
20. Химические науки
21. Экономические науки
22. Юридические науки

При написании и оформлении статей для печати редакция журнала просит придерживаться следующих правил.

1. Заглавие статей должны соответствовать следующим требованиям:

– заглавия научных статей должны быть информативными (Web of Science это требование рассматривает в экспертной системе как одно из основных);

– в заглавиях статей можно использовать только общепринятые сокращения;

– в переводе заглавий статей на английский язык не должно быть никаких транслитераций с русского языка, кроме непереводимых названий собственных имен, приборов и др. объектов, имеющих собственные названия; также не используется непереводимый сленг, известный только русскоговорящим специалистам.

Это также касается авторских резюме (аннотаций) и ключевых слов.

2. Фамилии авторов статей на английском языке представляются в одной из принятых международных систем транслитерации (см. далее раздел «Правила транслитерации»)

Буква	Транслит	Буква	Транслит	Буква	Транслит	Буква	Транслит
А	A	**З**	Z	**П**	P	**Ч**	CH
Б	B	**И**	I	**Р**	R	**Ш**	SH
В	V	**й**	Y	**С**	S	**Щ**	SCH
Г	G	**К**	K	**Т**	T	**Ъ, Ь**	опускается
Д	D	**Л**	L	**У**	U	**Ы**	Y
Е	E	**М**	M	**Ф**	F	**Э**	E
Ё	E	**Н**	N	**Х**	KH	**Ю**	YU
Ж	ZH	**О**	O	**Ц**	TS	**Я**	YA

На сайте http://www.translit.ru/ можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу.

3. В структуру статьи должны входить: введение (краткое), цель исследования, материал и методы исследования, результаты исследования и их обсуждение, выводы или заключение, список литературы, сведения о рецензентах. Не допускаются обозначения в названиях статей: сообщение 1, 2 и т.д., часть 1, 2 и т.д.

4. Таблицы должны содержать только необходимые данные и представлять собой обобщенные и статистически обработанные материалы. Каждая таблица снабжается заголовком и вставляется в текст после абзаца с первой ссылкой на нее.

5. Количество графического материала должно быть минимальным (не более 5 рисунков). Каждый рисунок должен иметь подпись (под рисунком), в которой дается объяснение всех его элементов. Для построения графиков и диаграмм следует использовать программу Microsoft Office Excel. Каждый рисунок вставляется в текст как объект Microsoft Office Excel.

6. Библиографические ссылки в тексте статьи следует давать в квадратных скобках в соответствии с нумерацией в списке литературы. Список литературы для оригинальной

статьи – не менее 5 и не более 15 источников. Для научного обзора – не более 50 источников. Список литературы составляется в алфавитном порядке – сначала отечественные, затем зарубежные авторы и оформляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5 2008.

Списки литературы представляются в двух вариантах:

1. В соответствии с с ГОСТ Р 7.0.5 2008 (русскоязычный вариант вместе с зарубежными источниками).

2. Вариант на латинице, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники

Новые требования к оформлению списка литературы на английском языке (см. далее раздел «ПРИСТАТЕЙНЫЕ СПИСКИ ЛИТЕРАТУРЫ» – ПРАВИЛ ДЛЯ АВТОРОВ).

7. Объем статьи не должен превышать 8 страниц А4 формата (1 страница – 2000 знаков, шрифт 12 Times New Roman, интервал – 1,5, поля: слева, справа, верх, низ – 2 см), включая таблицы, схемы, рисунки и список литературы. Публикация статьи, превышающей объем в 8 страниц, возможна при условии доплаты.

8. При предъявлении рукописи необходимо сообщать индексы статьи (УДК) по таблицам Универсальной десятичной классификации, имеющейся в библиотеках.

9. К рукописи должен быть приложен краткий реферат (резюме) статьи на русском и английском языках. Новые требования к резюме (см. далее раздел «АВТОРСКИЕ РЕЗЮМЕ (АННОТАЦИИ) НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ» – ПРАВИЛ ДЛЯ АВТОРОВ).

Объем реферата должен включать минимум 100-250 слов (по ГОСТ 7.9-95 – 850 знаков, не менее 10 строк). Реферат объемом не менее 10 строк должен кратко излагать предмет статьи и основные содержащиеся в ней результаты. Реферат подготавливается на русском и английском языках.

Используемый шрифт – полужирный, размер шрифта – 10 пт. **Реферат на английском языке должен в начале текста содержать заголовок (название) статьи, инициалы и фамилии авторов также на английском языке.**

10. Обязательное указание места работы всех авторов. (Новые требования к англоязычному варианту – см. раздел «НАЗВАНИЯ ОРГАНИЗАЦИЙ» – ПРАВИЛ ДЛЯ АВТОРОВ), их должностей и контактной информации.

11. Наличие ключевых слов для каждой публикации.

12. Указывается шифр основной специальности, по которой выполнена данная работа.

13. Редакция оставляет за собой право на сокращение и редактирование статей.

14. Статья должна быть набрана на компьютере в программе Microsoft Office Word в одном файле.

15. Статьи могут быть представлены в редакцию двумя способами:

- **Через «личный портфель» автора**
- **По электронной почте edition@rae.ru**

Работы, поступившие через «Личный ПОРТФЕЛЬ автора» публикуются в первую очередь

Взаимодействие с редакцией посредством «Личного портфеля» позволяет в режиме on-line представлять статьи в редакцию, добавлять, редактировать и исправлять материалы, оперативно получать запросы из редакции и отвечать на них, отслеживать в режиме реального времени этапы прохождения статьи в редакции. Обо всех произошедших изменениях в «Личном портфеле» автор дополнительно получает автоматическое сообщение по электронной почте.

Работы, поступившие по электронной почте, публикуются в порядке очереди по мере рассмотрения редакцией поступившей корреспонденции и осуществления переписки с автором.

Через «Личный портфель» или по электронной почте в редакцию одномоментно направляется полный пакет документов:

- материалы статьи;
- *сведения об авторах;*
- *копии двух рецензий докторов наук (по специальности работы);*
- *сканированная копия сопроводительного письма (подписанное руководителем учреждения) – содержит информацию о тех документах, которые автор высылает, куда и с какой целью.*

Правила оформления сопроводительного письма.

Сопроводительное письмо к научной статье оформляется на бланке учреждения, где выполнялась работа, за подписью руководителя учреждения.

Если сопроводительное письмо оформляется не на бланке учреждения и не подписывается руководителем учреждения, оно должно быть **обязательно** подписано всеми авторами научной статьи.

Сопроводительное письмо обязательно (!) должно содержать следующий текст.

Настоящим письмом гарантируем, что опубликование научной статьи в журнале «Фундаментальные исследования» не нарушает ничьих авторских прав. Автор (авторы) передает на неограниченный срок учредителю журнала неисключительные права на использование научной статьи путем размещения полнотекстовых сетевых версий номеров на Интернет-сайте журнала.

Автор (авторы) несет ответственность за неправомерное использование в научной статье объектов интеллектуальной собственности, объектов авторского права в полном объеме в соответствии с действующим законодательством РФ.

Автор (авторы) подтверждает, что направляемая статья негде ранее не была опубликована, не направлялась и не будет направляться для опубликования в другие научные издания.

Также удостоверяем, что автор (авторы) согласен с правилами подготовки рукописи к изданию, утвержденными редакцией журнала «Фундаментальные исследования», опубликованными и размещенными на официальном сайте журнала.

Сопроводительное письмо сканируется и файл загружается в личный портфель автора (или пересылается по электронной почте – если для отправки статьи не используется личный портфель).

• копия экспертного заключения – содержит информацию о том, что работа автора может быть опубликована в открытой печати и не содержит секретной информации (подпись руководителя учреждения). Для нерезидентов РФ экспертное заключение не требуется;

• копия документа об оплате.

Оригиналы запрашиваются редакцией при необходимости.

Редакция убедительно просит статьи, размещенные через «Личный портфель», не отправлять дополнительно по электронной почте. В этом случае сроки рассмотрения работы удлиняются (требуется время для идентификации и удаления копий).

16. В одном номере журнала может быть напечатана только одна статья автора (первого автора).

17. В конце каждой статьи указываются сведения о рецензентах: ФИО, ученая степень, звание, должность, место работы, город, рабочий телефон.

18. Журнал издается на средства авторов и подписчиков. **Плата с аспирантов (единственный автор) за публикацию статьи не взимается.** Обязательное представление справки об обучении в аспирантуре, заверенной руководителем учреждения. Оригинал справки с печатью учреждения высылается по почте по адресу: 105037, Москва, а/я 47, Академия естествознания. Сканированные копии справок не принимаются.

19. Представляя текст работы для публикации в журнале, автор гарантирует правильность всех сведений о себе, отсутствие плагиата и других форм неправоверного заимствования в рукописи произведения, надлежащее оформление всех заимствований текста, таблиц, схем, иллюстраций. Авторы опубликованных материалов несут ответственность за подбор и точность приведенных фактов, цитат, статистических данных и прочих сведений.

Редакция не несет ответственность за достоверность информации, приводимой авторами. Автор, направляя рукопись в Редакцию, принимает личную ответственность за оригинальность исследования, поручает Редакции обнародовать произведение посредством его опубликования в печати.

Плагиатом считается умышленное присвоение авторства чужого произведения науки или мыслей или искусства или изобретения. Плагиат может быть нарушением авторско-правового законодательства и патентного законодательства и в качестве таковых может повлечь за собой юридическую ответственность Автора.

Автор гарантирует наличие у него исключительных прав на использование переданного Редакции материала. В случае нарушения данной гарантии и предъявления в связи с этим претензий к Редакции Автор самостоятельно и за свой счет обязуется урегулировать все претензии. Редакция не несет ответственности перед третьими лицами за нарушение данных Автором гарантий.

Редакция оставляет за собой право направлять статьи на дополнительное рецензирование. В этом случае сроки публикации продлеваются. Материалы дополнительной экспертизы предъявляются автору.

20. Направление материалов в редакцию для публикации означает согласие автора с приведенными выше требованиями.

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 615.035.4

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРИОДА ТИТРАЦИИ ДОЗЫ ВАРФАРИНА У ПАЦИЕНТОВ С ФИБРИЛЛЯЦИЕЙ ПРЕДСЕРДИЙ. ВЗАИМОСВЯЗЬ С КЛИНИЧЕСКИМИ ФАКТОРАМИ

[1]Шварц Ю.Г., [1]Артанова Е.Л., [1]Салеева Е.В., [1]Соколов И.М.

[1]ГОУ ВПО «Саратовский Государственный медицинский университет им. В.И.Разумовского Минздравсоцразвития России», Саратов, Россия (410012, Саратов, ГСП ул. Большая Казачья, 112), e-mail: kateha007@bk.ru

Проведен анализ взаимосвязи особенностей индивидуального подбора терапевтической дозы варфарина и клинических характеристик у больных фибрилляцией предсердий. Учитывались следующие характеристики периода подбора дозы: окончательная терапевтическая доза варфарина в мг, длительность подбора дозы в днях и максимальное значение международного нормализованного отношения (МНО), зарегистрированная в процессе титрования. При назначении варфарина больным с фибрилляцией предсердий его терапевтическая доза, длительность ее подбора и колебания при этом МНО, зависят от следующих клинических факторов – инсульты в анамнезе, наличие ожирения, поражения щитовидной железы, курения, и сопутствующей терапии, в частности, применение амиодарона. Однако у пациентов с сочетанием ишемической болезни сердца и фибрилляции предсердий не установлено существенной зависимости особенностей подбора дозы варфарина от таких характеристик, как пол, возраст, количество сопутствующих заболеваний, наличие желчнокаменной болезни, сахарного диабета II типа, продолжительность аритмии, стойкости фибрилляции предсердий, функционального класса сердечной недостаточности и наличия стенокардии напряжения. По данным непараметрического корреляционного анализа изучаемые нами характеристики периода подбора терапевтической дозы варфарина не были значимо связаны между собой.

Ключевые слова: варфарин, фибрилляция предсердий, международное нормализованное отношение (МНО)

CHARACTERISTICS OF THE PERIOD DOSE TITRATION WARFARIN IN PATIENTS WITH ATRIAL FIBRILLATION. RELATIONSHIP WITH CLINICAL FACTORS

[1]Shvarts Y.G., [1]Artanova E.L., [1]Saleeva E.V., [1]Sokolov I.M.

[1]Saratov State Medical University n.a. V.I. Razumovsky, Saratov, Russia (410012, Saratov, street B. Kazachya, 112), e-mail: kateha007@bk.ru

We have done the analysis of the relationship characteristics of the individual selection of therapeutic doses of warfarin and clinical characteristics in patients with atrial fibrillation. Following characteristics of the period of selection of a dose were considered: a definitive therapeutic dose of warfarin in mg, duration of selection of a dose in days and the maximum value of the international normalised relation (INR), registered in the course of titration. Therapeutic dose of warfarin, duration of its selection and fluctuations in thus INR depend on the following clinical factors – a history of stroke, obesity, thyroid lesions, smoking, and concomitant therapy, specifically, the use of amiodarone, in cases of appointment of warfarin in patients with atrial fibrillation. However at patients with combination Ischemic heart trouble and atrial fibrillation it is not established essential dependence of features of selection of a dose of warfarin from such characteristics, as a sex, age, quantity of accompanying diseases, presence of cholelithic illness, a diabetes of II type, duration of an arrhythmia, firmness of fibrillation of auricles, a functional class of warm insufficiency and presence of a stenocardia of pressure. According to the nonparametric correlation analysis characteristics of the period of selection of a therapeutic dose of warfarin haven't been significantly connected among themselves.

Keywords: warfarin, atrial fibrillation, an international normalized ratio (INR)

Введение

Фибрилляция предсердий (ФП) – наиболее встречаемый вид аритмии в практике врача [7]. Инвалидизация и смертность больных с ФП остается высокой, особенно от ишемического инсульта и системные эмболии [4]…

Список литературы

1….

References

1…

Рецензенты: ФИО, ученая степень, звание, должность, место работы, город.

Единый формат оформления пристатейных библиографических ссылок в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5 2008 «Библиографическая ссылка»
(Примеры оформления ссылок и пристатейных списков литературы на русском языке)

Статьи из журналов и сборников:

Адорно Т.В. К логике социальных наук // Вопр. философии. – 1992. – № 10. – С. 76-86.

Crawford P.J. The reference librarian and the business professor: a strategic alliance that works / P.J. Crawford, T.P. Barrett // Ref. Libr. – 1997. – Vol. 3, № 58. – P. 75–85.

Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа. Имена авторов, указанные в заголовке, могут не повторяться в сведениях об ответственности.

Crawford P.J., Barrett T.P. The reference librarian and the business professor: a strategic alliance that works // Ref. Libr. – 1997. – Vol. 3, № 58. – P. 75–85.

Если авторов четыре и более, то заголовок не применяют (ГОСТ 7.80-2000).

Корнилов В.И. Турбулентный пограничный слой на теле вращения при периодическом вдуве/отсосе // Теплофизика и аэромеханика. – 2006. – Т. 13, №. 3. – С. 369–385.

Кузнецов А.Ю. Консорциум – механизм организации подписки на электронные ресурсы // Российский фонд фундаментальных исследований: десять лет служения российской науке. – М.: Науч. мир, 2003. – С. 340–342.

Монографии:

Тарасова В.И. Политическая история Латинской Америки: учеб. для вузов. – 2-е изд. – М.: Проспект, 2006. – С. 305–412

Допускается предписанный знак точку и тире, разделяющий области библиографического описания, заменять точкой.

Философия культуры и философия науки: проблемы и гипотезы: межвуз. сб. науч. тр. / Сарат. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1999. – 199 с.

Допускается не использовать квадратные скобки для сведений, заимствованных не из предписанного источника информации.

Райзберг Б.А. Современный экономический словарь / Б.А. Райзберг, Л.UJ. Лозовский, Е.Б. Стародубцева. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2006. – 494 с.

Заголовок записи в ссылке может содержать имена одного, двух или трех авторов документа. Имена авторов, указанные в заголовке, не повторяются в сведениях об ответственности. Поэтому:

Райзберг Б.А., Лозовский Л.Ш., Стародубцева Е.Б. Современный экономический словарь. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2006. – 494 с.

Если авторов четыре и более, то заголовок не применяют (ГОСТ 7.80-2000).

Авторефераты

Глухов В.А. Исследование, разработка и построение системы электронной доставки документов в библиотеке: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Новосибирск, 2000. –18 с.

Диссертации

Фенухин В.И. Этнополитические конфликты в современной России: на примере Северокавказского региона : дис. ... канд. полит, наук. – М., 2002. – С. 54–55.

Аналитические обзоры:

Экономика и политика России и государств ближнего зарубежья : аналит. обзор, апр. 2007 / Рос. акад. наук, Ин-т мировой экономики и междунар. отношений. – М. : ИМЭМО, 2007. – 39 с.

Патенты:

Патент РФ № 2000130511/28, 04.12.2000.

Еськов Д.Н., Бонштедт Б.Э., Корешев С.Н., Лебедева Г.И., Серегин А.Г. Оптико-электронный аппарат // Патент России № 2122745.1998. Бюл. № 33.

Материалы конференций

Археология: история и перспективы: сб. ст. Первой межрегион, конф. – Ярославль, 2003. – 350 с.

Марьинских Д.М. Разработка ландшафтного плана как необходимое условие устойчивого развития города (на примере Тюмени) // Экология ландшафта и планирование землепользования: тезисы докл. Всерос. конф. (Иркутск, 11-12 сент. 2000 г.). – Новосибирск, 2000. – С. 125–128.

Интернет-документы:

Официальные периодические издания : электронный путеводитель / Рос. нац. б-ка, Центр правовой информации. [СПб.], 20052007. URL:

http://www.nlr.ru/lawcenter/izd/index.html (дата обращения: 18.01.2007).

Логинова Л. Г. Сущность результата дополнительного образования детей // Образование: исследовано в мире: междунар. науч. пед. интернет-журн. 21.10.03. URL:

http://www.oim.ru/reader.asp7nomers 366 (дата обращения: 17.04.07).

http://www.nlr.ru/index.html (дата обращения: 20.02.2007).

Рынок тренингов Новосибирска: своя игра [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

http://nsk.adme.ru/news/2006/07/03/2121 .html (дата обращения: 17.10.08).

Литчфорд Е.У. С Белой Армией по Сибири [Электронный ресурс] // Восточный фронт Армии Генерала А.В. Колчака: сайт. – URL: http://east-front.narod.ru/memo/latchford.htm (дата обращения 23.08.2007).

Примеры оформления ссылок и пристатейных списков литературы на латинице:

На библиографические записи на латинице не используются разделительные знаки, применяемые в российском ГОСТе («//» и «–»).

Составляющими в библиографических ссылках являются фамилии всех авторов и названия журналов.

Статьи из журналов:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry*, 2008, no. 11, pp. 54–57.

Dyachenko, V.D., Krivokolysko, S.G., Nesterov, V.N., and Litvinov, V.P., *Khim. Geterotsikl. Soedin*., 1996, no. 9, p. 1243

Статьи из электронных журналов описываются аналогично печатным изданиям с дополнением данных об адресе доступа.

П р и м е р описания статьи из электронного журнала:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P., *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, Vol. 5, No. 2, available at: www. ascusc.org/ jcmc/vol5/ issue2.

Материалы конференций:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «ovye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi*» (Proc. 6th Int. Technol. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»). Moscow, 2007, pp. 267–272.

Главное в описаниях конференций – название конференции на языке оригинала (в транслитерации, если нет ее английского названия), выделенное курсивом. В скобках дается перевод названия на английский язык. Выходные данные (место проведения конференции, место издания, страницы) должны быть представлены на английском языке.

Книги (монографии, сборники, материалы конференций в целом):

Belaya kniga po nanotekhnologiyam: issledovaniya v oblasti nanochastits, nanostruktur i nanokompozitov v Rossiiskoi Federatsii (po materialam Pervogo Vserossiiskogo soveshchaniya uchenykh, inzhenerov i proizvoditelei v oblasti nanotekhnologii [White Book in Nanotechnologies: Studies in the Field of Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites in the Russian Federation: Proceedings of the First All-Russian Conference of Scientists, Engineers and Manufacturers in the Field of Nanotechnology]. Moscow, LKI, 2007.

Nenashev M.F. *Poslednee pravitel'tvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., 1993. 221 p.

From disaster to rebirth: the causes and consequences of the destruction of the Soviet Union [*Ot katastrofy k vozrozhdeniju: prichiny i posledstvija razrushenija SSSR*]. Moscow, HSE Publ., 1999. 381 p.

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* (Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development). Izhevsk, 2002. 140 p.

Latyshev, V.N., *Tribologiya rezaniya. Kn. 1: Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009.

Ссылка на Интернет-ресурс:

APA Style (2011), Available at: http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx (accessed 5 February 2011).

Pravila Tsitirovaniya Istochnikov (Rules for the Citing of Sources) Available at: http://www.scribd.com/doc/1034528/ (accessed 7 February 2011)

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ

на статью (Фамилии, инициалы авторов, полное название статьи)

Научное направление работы. Для мультидисциплинарных исследований указываются не более 3 научных направлений.

Класс статьи: оригинальное научное исследование, новые технологии, методы, фундаментальные исследования, научный обзор, дискуссия, обмен опытом, наблюдения из практики, практические рекомендации, рецензия, лекция, краткое сообщение, юбилей, информационное сообщение, решения съездов, конференций, пленумов.

Научная новизна: 1) Постановка новой проблемы, обоснование оригинальной теории, концепции, доказательства, закономерности 2) Фактическое подтверждение собственной концепции, теории 3) Подтверждение новой оригинальной заимствованной концепции 4) Решение частной научной задачи 5) Констатация известных фактов

Оценка достоверности представленных результатов.

Практическая значимость. Предложены: 1) Новые методы 2) Новая классификация, алгоритм 3) Новые препараты, вещества, механизмы, технологии, результаты их апробации 4) Даны частные или слишком общие, неконкретные рекомендации 5) Практических целей не ставится.

Формальная характеристика статьи.

Стиль изложения − хороший, (не) требует правки, сокращения.

Таблицы − (не) информативны, избыточны.

Рисунки − приемлемы, перегружены информацией, (не) повторяют содержание таблиц.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Статья актуальна, обладает научной и практической новизной, рекомендуется для печати.

Рецензент Фамилия, инициалы

Полные сведения о рецензенте: Фамилия, имя, отчество полностью, ученая степень и звание, должность, сведения об учреждении (название с указанием ведомственной принадлежности), адрес, с почтовым индексом, номер, телефона и факса с кодом города).

Дата Подпись

Подлинность подписи рецензента подтверждаю: Секретарь

Печать учреждения

ПРАВИЛА ТРАНСЛИТЕРАЦИИ

Произвольный выбор транслитерации неизбежно приводит к многообразию вариантов представления фамилии одного автора и в результате затрудняет его идентификацию и объединение данных о его публикациях и цитировании под одним профилем (идентификатором – ID автора)

Представление русскоязычного текста (кириллицы) по различным правилам транслитерации (или вообще без правил) ведет к потере необходимой информации в аналитической системе SCOPUS.

НАЗВАНИЯ ОРГАНИЗАЦИЙ

Использование общепринятого переводного варианта названия организации является наиболее предпочтительным. Употребление в статье официального, без сокращений, названия организации на английском языке позволит наиболее точно идентифицировать принадлежность авторов, предотвратит потери статей в системе анализа организаций и авторов. Прежде всего, это касается названий университетов и других учебных заведений, академических и отраслевых институтов. Это позволит также избежать расхождений между вариантами названий организаций в переводных, зарубежных и русскоязычных журналах. Исключение составляют не переводимые на английский язык наименований фирм. Такие названия, безусловно, даются в транслитерированном варианте.

Употребление сокращений или аббревиатур способствует потере статей при учете публикаций организации, особенно если аббревиатуры не относятся к общепринятым.

Излишним является использование перед основным названием принятых в последние годы составных частей названий организаций, обозначающих принадлежность ведомству, форму собственности, статус организации («Учреждение Российской академии наук…», «Федеральное государственное унитарное предприятие…», «ФГОУ ВПО…», «Национальный исследовательский…» и т.п.), что затрудняет идентификацию организации.

В свете постоянных изменений статусов, форм собственности и названий российских организаций (в т.ч. с образованием федеральных и национальных университетов, в которые в настоящее время вливаются большое количество активно публикующихся государственных университетов и институтов) существуют определенные опасения, что еще более усложнится идентификация и установление связей между авторами и организациями. В этой ситуации **желательно в статьях указывать полное название организации**, включенной, например, в федеральный университет, **если она сохранила свое прежнее название.** В таком случае она будет учтена и в своем профиле, и в профиле федерального университета:

Например, варианты Таганрогский технологический институт Южного федерального университета:
Taganrogskij Tekhnologicheskij Institut Yuzhnogo Federal’nogo Universiteta;
Taganrog Technological Institute, South Federal University

В этот же профиль должны войти и прежние названия этого университета.

Для национальных исследовательских университетов важно сохранить свое основное название.

(В соответствии с рекомендациями О.В. Кирилловой, к.т.н., заведующей отделением ВИНИТИ РАН члена Экспертного совета (CSAB) БД SCOPUS)

АВТОРСКИЕ РЕЗЮМЕ (АННОТАЦИИ) НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Необходимо иметь в виду, что аннотации (рефераты, авторские резюме) на английском языке в русскоязычном издании являются для иностранных ученых и специалистов основным и, как правило, единственным источником информации о содержании статьи и изложенных в ней результатах исследований. Зарубежные специалисты по аннотации оценивают публикацию, определяют свой интерес к работе российского ученого, могут использовать ее в своей публикации и сделать на неё ссылку, открыть дискуссию с автором,

запросить полный текст и т.д. Аннотация на английском языке на русскоязычную статью по объему может быть больше аннотации на русском языке, так как за русскоязычной аннотацией идет полный текст на этом же языке.

Аналогично можно сказать и об аннотациях к статьям, опубликованным на английском языке. Но даже в требованиях зарубежных издательств к статьям на английском языке указывается на объем аннотации в размере 100-250 слов.

Перечислим обязательные качества аннотаций на английском языке к русскоязычным статьям. Аннотации должны быть:

– информативными (не содержать общих слов);
– оригинальными (не быть калькой русскоязычной аннотации);
– содержательными (отражать основное содержание статьи и результаты исследований);
– структурированными (следовать логике описания результатов в статье);
– «англоязычными» (написаны качественным английским языком);
– компактными (укладываться в объем от 100 до 250 слов).

В аннотациях, которые пишут наши авторы, допускаются самые элементарные ошибки. Чаще всего аннотации представляют прямой перевод русскоязычного варианта, изобилуют общими ничего не значащими словами, увеличивающими объем, но не способствующими раскрытию содержания и сути статьи. А еще чаще объем аннотации составляет всего несколько строк (3-5). При переводе аннотаций не используется англоязычная специальная терминология, что затрудняет понимание текста зарубежными специалистами. В зарубежной БД такое представление содержания статьи совершенно неприемлемо.

Опыт показывает, что самое сложное для российского автора при подготовке аннотации – представить кратко результаты своей работы. Поэтому одним из проверенных вариантов аннотации является краткое повторение в ней структуры статьи, включающей введение, цели и задачи, методы, результаты, заключение. Такой способ составления аннотаций получил распространение и в зарубежных журналах.

В качестве помощи для написания аннотаций (рефератов) можно рекомендовать, по крайней мере, два варианта правил. Один из вариантов – российский ГОСТ 7.9-95 «Реферат и аннотация. Общие требования», разработанные специалистами ВИНИТИ.

Второй – рекомендации к написанию аннотаций для англоязычных статей, подаваемых в журналы издательства Emerald (Великобритания). При рассмотрении первого варианта необходимо учитывать, что он был разработан, в основном, как руководство для референтов, готовящих рефераты для информационных изданий. Второй вариант – требования к аннотациям англоязычных статей. Поэтому требуемый объем в 100 слов в нашем случае, скорее всего, нельзя назвать достаточным. Ниже приводятся выдержки из указанных двух вариантов. Они в значительной степени повторяют друг друга, что еще раз подчеркивает важность предлагаемых в них положений. Текст ГОСТа незначительно изменен с учетом специфики рефератов на английском языке.

КРАТКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО НАПИСАНИЮ АВТОРСКИХ РЕЗЮМЕ (АННОТАЦИЙ, РЕФЕРАТОВ К СТАТЬЯМ)
(подготовлены на основе ГОСТ 7.9-95)

Авторское резюме ближе по своему содержанию, структуре, целям и задачам к реферату. Это –краткое точное изложение содержания документа, включающее основные фактические сведения и выводы описываемой работы.

Текст авторского резюме (в дальнейшем – реферата) должен быть лаконичен и четок, свободен от второстепенной информации, отличаться убедительностью формулировок.

Объем реферата должен включать минимум 100-250 слов (по ГОСТу – 850 знаков, не менее 10 строк).

Реферат включает следующие аспекты содержания статьи:

– предмет, тему, цель работы;
– метод или методологию проведения работы;
– результаты работы;
– область применения результатов;
– выводы.

Последовательность изложения содержания статьи можно изменить, начав с изложения результатов работы и выводов.

Предмет, тема, цель работы указываются в том случае, если они не ясны из заглавия статьи.

Метод или методологию проведения работы целесообразно описывать в том случае, если они отличаются новизной или представляют интерес с точки зрения данной работы. В рефератах документов, описывающих экспериментальные работы, указывают источники данных и характер их обработки.

Результаты работы описывают предельно точно и информативно. Приводятся основные теоретические и экспериментальные результаты, фактические данные, обнаруженные взаимосвязи и закономерности. При этом отдается предпочтение новым результатам и данным долгосрочного значения, важным открытиям, выводам, которые опровергают существующие теории, а также данным, которые, по мнению автора, имеют практическое значение.

Выводы могут сопровождаться рекомендациями, оценками, предложениями, гипотезами, описанными в статье.

Сведения, содержащиеся в заглавии статьи, не должны повторяться в тексте реферата. Следует избегать лишних вводных фраз (например, «автор статьи рассматривает...»). Исторические справки, если они не составляют основное содержание документа, описание ранее опубликованных работ и общеизвестные положения в реферате не приводятся.

В тексте реферата следует употреблять синтаксические конструкции, свойственные языку научных и технических документов, избегать сложных грамматических конструкций (не применимых в научном английском языке).

В тексте реферата на английском языке следует применять терминологию, характерную для иностранных специальных текстов. Следует избегать употребления терминов, являющихся прямой калькой русскоязычных терминов. Необходимо соблюдать единство терминологии в пределах реферата.

В тексте реферата следует применять значимые слова из текста статьи.

Сокращения и условные обозначения, кроме общеупотребительных (в том числе в англоязычных специальных текстах), применяют в исключительных случаях или дают их определения при первом употреблении.

Единицы физических величин следует приводить в международной системе СИ.

Допускается приводить в круглых скобках рядом с величиной в системе СИ значение величины в системе единиц, использованной в исходном документе.

Таблицы, формулы, чертежи, рисунки, схемы, диаграммы включаются только в случае необходимости, если они раскрывают основное содержание документа и позволяют сократить объем реферата.

Формулы, приводимые неоднократно, могут иметь порядковую нумерацию, причем нумерация формул в реферате может не совпадать с нумерацией формул в оригинале.

В реферате не делаются ссылки на номер публикации в списке литературы к статье.

Объем текста реферата в рамках общего положения определяется содержанием документа (объемом сведений, их научной ценностью и/или практическим значением).

ВЫДЕРЖКА ИЗ РЕКОМЕНДАЦИЙ АВТОРАМ ЖУРНАЛОВ ИЗДАТЕЛЬСТВА EMERALD

(http://www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/abstracts.htm)

Авторское резюме (реферат, abstract) является кратким резюме большей по объему работы, имеющей научный характер, которое публикуется в отрыве от основного текста и, следовательно, само по себе должно быть понятным без ссылки на саму публикацию. Оно должно излагать существенные факты работы, и не должно преувеличивать или содержать материал, который отсутствует в основной части публикации.

Авторское резюме выполняет функцию справочного инструмента (для библиотеки, реферативной службы), позволяющего читателю понять, следует ли ему читать или не читать полный текст.

Авторское резюме включает:

1. Цель работы в сжатой форме. Предыстория (история вопроса) может быть приведена только в том случае, если она связана контекстом с целью.

2. Кратко излагая основные факты работы, необходимо помнить следующие моменты:

– необходимо следовать хронологии статьи и использовать ее заголовки в качестве руководства;

– не включать несущественные детали (см. пример «Как не надо писать реферат»);

– вы пишете для компетентной аудитории, поэтому вы можете использовать техническую (специальную) терминологию вашей дисциплины, четко излагая свое мнение и имея также в виду, что вы пишете для международной аудитории;

– текст должен быть связным с использованием слов «следовательно», «более того», «например», «в результате» и т.д. («consequently», «moreover», «for example»,» the benefits of this study», «as a result» etc.), либо разрозненные излагаемые положения должны логично вытекать один из другого;

– необходимо использовать активный, а не пассивный залог, т.е. «The study tested», но не «It was tested in this study» (частая ошибка российских аннотаций);

– стиль письма должен быть компактным (плотным), поэтому предложения, вероятнее всего, будут длиннее, чем обычно.

П р и м е р ы , как не надо писать реферат, приведены на сайте издательства (**http://www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/abstracts.htm?part=3&**). Как видно из примеров, не всегда большой объем означает хороший реферат.

На сайте издательства также приведены примеры хороших рефератов для различных типов статей (обзоры, научные статьи, концептуальные статьи, практические статьи) **http://www.emeraldinsight.com/authors/guides/write/abstracts.htm?part=2&PHPSESSID=hdac5rtkb73ae013ofk4g8nrv1.**

(В соответствии с рекомендациями О.В. Кирилловой, к.т.н., заведующей отделением ВИНИТИ РАН члена Экспертного совета (CSAB) БД SCOPUS)

ПРИСТАТЕЙНЫЕ СПИСКИ ЛИТЕРАТУРЫ

Списки литературы представляются в двух вариантах:

1. В соответствии с с ГОСТ Р 7.0.5 2008 (русскоязычный вариант вместе с зарубежными источниками).

2. Вариант на латинице, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники.

Правильное описание используемых источников в списках литературы является залогом того, что цитируемая публикация будет учтена при оценке научной деятельности ее авторов, следовательно (по цепочке) –организации, региона, страны. По цитированию журнала определяется его научный уровень, авторитетность, эффективность деятельности его редакционного совета и т.д. Из чего следует, что наиболее значимыми составляющими в библиографических ссылках являются фамилии авторов и названия журналов. Причем для того, чтобы все авторы публикации были учтены в системе, необходимо в описание статьи вносить всех авторов, не сокращая их тремя, четырьмя и т.п. Заглавия статей в этом случае дают дополнительную информацию об их содержании и в аналитической системе не используются, поэтому они могут опускаться.

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry,* 2008, no. 11, pp. 54–57.

Такая ссылка позволяет проводить анализ по авторам и названию журнала, что и является ее главной целью.

Ни в одном из зарубежных стандартов на библиографические записи не используются разделительные знаки, применяемые в российском ГОСТе («//» и «–»).

В Интернете существует достаточно много бесплатных программ для создания общепринятых в мировой практике библиографических описаний на латинице.

Ниже приведены несколько ссылок на такие сайты:

http://www.easybib.com/
http://www.bibme.org/

http://www.sourceaid.com/

При составлении списков литературы для зарубежных БД важно понимать, что чем больше будут ссылки на российские источники соответствовать требованиям, предъявляемым к иностранным источникам, тем легче они будут восприниматься системой. И чем лучше в ссылках будут представлены авторы и названия журналов (и других источников), тем точнее будут статистические и аналитические данные о них в системе SCOPUS.

Ниже приведены примеры ссылок на российские публикации в соответствии с вариантами описанными выше.

Статьи из журналов:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. *Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry*, 2008, no. 11, pp. 54–57.

Dyachenko, V.D., Krivokolysko, S.G., Nesterov, V.N., and Litvinov, V.P., *Khim. Geterotsikl. Soedin*., 1996, no. 9, p. 1243

Статьи из электронных журналов описываются аналогично печатным изданиям с дополнением данных об адресе доступа.

П р и м е р описания статьи из электронного журнала:

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P., *Journal of Computer-Mediated Communication*, 1999, Vol. 5, No. 2, available at: www. ascusc.org/ jcmc/vol5/ issue2.

Материалы конференций:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «ovye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi*» (Proc. 6th Int. Technol. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»). Moscow, 2007, pp. 267–272.

Главное в описаниях конференций – название конференции на языке оригинала (в транслитерации, если нет ее английского названия), выделенное курсивом. В скобках дается перевод названия на английский язык. Выходные данные (место проведения конференции, место издания, страницы) должны быть представлены на английском языке.

Книги (монографии, сборники, материалы конференций в целом):

Belaya kniga po nanotekhnologiyam: issledovaniya v oblasti nanochastits, nanostruktur i nanokompozitov v Rossiiskoi Federatsii (po materialam Pervogo Vserossiiskogo soveshchaniya uchenykh, inzhenerov i proizvoditelei v oblasti nanotekhnologii [White Book in Nanotechnologies: Studies in the Field of Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites in the Russian Federation: Proceedings of the First All-Russian Conference of Scientists, Engineers and Manufacturers in the Field of Nanotechnology]. Moscow, LKI, 2007.

Nenashev M.F. *Poslednee pravitel'tvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., 1993. 221 p.

From disaster to rebirth: the causes and consequences of the destruction of the Soviet Union [*Ot katastrofy k vozrozhdeniju: prichiny i posledstvija razrushenija SSSR*]. Moscow, HSE Publ., 1999. 381 p.

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* (Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development). Izhevsk, 2002. 140 p.

Latyshev, V.N., *Tribologiya rezaniya. Kn. 1: Friktsionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009.

Ссылка на Интернет-ресурс:

APA Style (2011), Available at: http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx (accessed 5 February 2011).

Pravila Tsitirovaniya Istochnikov (Rules for the Citing of Sources) Available at: http://www.scribd.com/doc/1034528/ (accessed 7 February 2011)

Как видно из приведенных примеров, чаще всего, название источника, независимо от того, журнал это, монография, сборник статей или название конференции, выделяется курсивом. Дополнительная информация –перевод на английский язык названия источника приводится в квадратных или круглых скобках шрифтом, используемым для всех остальных составляющих описания.

Из всего выше сказанного можно сформулировать следующее краткое резюме в качестве рекомендаций по составлению ссылок в романском алфавите в англоязычной части статьи и пристатейной библиографии, предназначенной для зарубежных БД:

1. Отказаться от использования ГОСТ 5.0.7. Библиографическая ссылка;

2. Следовать правилам, позволяющим легко идентифицировать 2 основных элемента описаний –авторов и источник.

3. Не перегружать ссылки транслитерацией заглавий статей, либо давать их совместно с переводом.

4. Придерживаться одной из распространенных систем транслитерации фамилий авторов, заглавий статей (если их включать) и названий источников.

5. При ссылке на статьи из российских журналов, имеющих переводную версию, лучше давать ссылку на переводную версию статьи.

(В соответствии с рекомендациями О.В. Кирилловой, к.т.н., заведующей отделением ВИНИТИ РАН члена Экспертного совета (CSAB) БД SCOPUS)

Оплата издательских расходов составляет:

3500 руб. – для физических лиц;
4200 руб. – для юридических лиц.

Для оформления финансовых документов на юридические лица просим предоставлять ФИО директора или иного лица, уполномоченного подписывать договор, телефон (обязательно), реквизиты организации.

Банковские реквизиты:
Получатель: ООО «Организационно-методический отдел Академии Естествознания» или ООО «Оргметодотдел АЕ»*

*** Просим указывать только одно из предоставленных названий организации. Иное сокращение наименования организации получателя не допускается. При ином сокращении наименования организации денежные средства не будут получены на расчетный счет организации!!!**

ИНН 6453117343

КПП 645301001

р/с 40702810300540002324

Банк получателя: Саратовский филиал ОАО «Банк Москвы»

к/с 30101810300000000836

БИК 046311836

Назначение платежа*: Издательские услуги. Без НДС. ФИО автора.
*В случае иной формулировки назначения платежа будет осуществлен возврат денежных средств!

Копия платежного поручения высылается через «Личный портфель автора», по e-mail: edition@rae.ru или по факсу +7 (8452)-47-76-77.

Библиотеки, научные и информационные организации, получающие обязательный бесплатный экземпляр печатных изданий

№	Наименование получателя	Адрес получателя
1.	Российская книжная палата	121019, г. Москва, Кремлевская наб., 1/9
2.	Российская государственная библиотека	101000, г. Москва, ул.Воздвиженка, 3/5
3.	Российская национальная библиотека	191069, г. Санкт-Петербург, ул. Садовая, 18
4.	Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук	630200, г. Новосибирск, ул. Восход, 15
5.	Дальневосточная государственная научная библиотека	680000, г. Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского, 1/72
6.	Библиотека Российской академии наук	199034, г. Санкт-Петербург, Биржевая линия, 1
7.	Парламентская библиотека аппарата Государственной Думы и Федерального собрания	103009, г. Москва, ул.Охотный ряд, 1
8.	Администрация Президента Российской Федерации. Библиотека	103132, г. Москва, Старая пл., 8/5
9.	Библиотека Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова	119899, г. Москва, Воробьевы горы
10.	Государственная публичная научно-техническая библиотека России	103919, г. Москва, ул.Кузнецкий мост, 12
11.	Всероссийская государственная библиотека иностранной литературы	109189, г. Москва, ул. Николоямская, 1
12.	Институт научной информации по общественным наукам Российской академии наук	117418, г. Москва, Нахимовский пр-т, 51/21
13.	Библиотека по естественным наукам Российской академии наук	119890, г. Москва, ул.Знаменка 11/11
14.	Государственная публичная историческая библиотека Российской Федерации	101000, г. Москва, Центр, Старосадский пер., 9
15.	Всероссийский институт научной и технической информации Российской академии наук	125315, г. Москва, ул.Усиевича, 20
16.	Государственная общественно-политическая библиотека	129256, г. Москва, ул.Вильгельма Пика, 4, корп. 2
17.	Центральная научная сельскохозяйственная библиотека	107139, г. Москва, Орликов пер., 3, корп. В
18.	Политехнический музей. Центральная политехническая библиотека	101000, г. Москва, Политехнический пр-д, 2, п.10
19.	Московская медицинская академия имени И.М. Сеченова, Центральная научная медицинская библиотека	117418, г. Москва, Нахимовский пр-кт, 49
20.	ВИНИТИ РАН (отдел комплектования)	125190, г. Москва, ул. Усиевича,20, комн. 401.

ЗАКАЗ ЖУРНАЛА «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ»

Для приобретения журнала необходимо:
1. Оплатить заказ.
2. Заполнить форму заказа журнала.
3. Выслать форму заказа журнала и сканкопию платежного документа в редакцию журнала по **e-mail: edition@rae.ru.**

Стоимость одного экземпляра журнала (с учетом почтовых расходов):

Для физических лиц – 1150 рублей
Для юридических лиц – 1850 рублей
Для иностранных ученых – 1850 рублей

ФОРМА ЗАКАЗА ЖУРНАЛА

Информация об оплате способ оплаты, номер платежного документа, дата оплаты, сумма	
Сканкопия платежного документа об оплате	
ФИО получателя полностью	
Адрес для высылки заказной корреспонденции индекс обязательно	
ФИО полностью первого автора запрашиваемой работы	
Название публикации	
Название журнала, номер и год	
Место работы	
Должность	
Ученая степень, звание	
Телефон указать код города	
E-mail	

Образец заполнения платежного поручения:

Получатель ИНН 6453117343 КПП 645301001 ООО «Организационно-методический отдел» Академии Естествознания	Сч. №	40702810300540002324
Банк получателя	БИК	046311836
Саратовский филиал ОАО «Банк Москвы»	к/с	30101810300000000836

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: «ИЗДАТЕЛЬСКИЕ УСЛУГИ. БЕЗ НДС. ФИО»

Особое внимание обратите на точность почтового адреса с индексом, по которому вы хотите получать издания. На все вопросы, связанные с подпиской, Вам ответят по телефону: 8 (8452)-47-76-77.

По запросу (факс 8 (8452)-47-76-77, E-mail: stukova@rae.ru) высылается счет для оплаты подписки и счет-фактура.

ОБРАЗЕЦ КВИТАНЦИИ

✂

Извещение	СБЕРБАНК РОССИИ *Форма № ПД-4* **ООО «Организационно-методический отдел» Академии Естествознания** (наименование получателя платежа) ИНН 6453117343 | 40702810300540002324 (ИНН получателя платежа) | (номер счёта получателя платежа) **Саратовский филиал ОАО «Банк Москвы»** (наименование банка получателя платежа) БИК 046311836 | 30101810300000000836 КПП 645301001 | (№ кор./сч. банка получателя платежа) Ф.И.О. плательщика _____ Адрес плательщика _____ **Подписка на журнал «_____»** (наименование платежа) Сумма платежа _____ руб. ____ коп. Сумма оплаты за услуги _____ руб. ____ коп. Итого _____ руб. ____ коп. «____»_____ 201_ г.
Кассир	С условиями приёма указанной в платёжном документе суммы, в т.ч. суммой взимаемой платы за услуги банка, ознакомлен и согласен **Подпись плательщика**_____
Квитанция	СБЕРБАНК РОССИИ *Форма № ПД 4* **ООО «Организационно-методический отдел» Академии Естествознания** - (наименование получателя платежа) ИНН 6453117343 | 40702810300540002324 (ИНН получателя платежа) | (номер счёта получателя платежа) **Саратовский филиал ОАО «Банк Москвы»** (наименование банка получателя платежа) БИК 046311836 | 30101810300000000836 КПП 645301001 | (№ кор./сч. банка получателя платежа) Ф.И.О. плательщика _____ Адрес плательщика _____ **Подписка на журнал «_____»** (наименование платежа) Сумма платежа _____ руб. ____ коп. Сумма оплаты за услуги _____ руб. ____ коп. Итого _____ руб. ____ коп. «____»_____ 201_ г.
Кассир	С условиями приёма указанной в платёжном документе суммы, в т.ч. суммой взимаемой платы за услуги банка, ознакомлен и согласен **Подпись плательщика**_____