Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 2. Химия

РОССИЯ, ТОМСК, 26 – 29 апреля 2016 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 2. Chemistry

RUSSIA, TOMSK, April 26 – 29, 2016

Конференция проведена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-32-10075.

Издательство Томский политехнический университет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 2. Химия

РОССИЯ, ТОМСК, 26 – 29 апреля 2016 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIII International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 2. Chemistry

RUSSIA, TOMSK, April 26 – 29, 2016

Томск 2016

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

Химический факультет и Институт дистанционного образования Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

«МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

Направление 04.03.01 Химия

Модульная структура обучения:
Модуль 1: Биология и биомедицина
Модуль 2: Химия и химические технологии
Модуль 3: Наноматериалы и нанотехнологии

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- **формирование представлений о современных подходах в области синтеза материалов биомедицинского и функционального назначения с заданными свойствами;**
- формирование представлений о новых методологических подходов в использовании различного оборудования для изучения физиологии человека и материалов биологического и биомедицинского назначений.
- формирование представлений о принципиальных основах, практических возможностях и ограничениях современных методов исследования материалов биомедицинского и функционального назначения;
- ознакомление с аппаратурным оснащением и условиями проведения современного эксперимента, процессами интерпретации и оценивания экспериментальных данных, в том числе публикуемых в научной литературе;
- формирование прогностического понимания фундаментальных проблем и практических методов их решения в области современного материаловедения с учетом новых представлений о способах создания и организации функциональных систем;
- получение теоретических знаний в области исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов.

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Лаборатории каталитических исследований и Лаборатория трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины ТГУ, Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Слижов Юрий Геннадьевич, к.х.н., доцент, декан химического факультета ТГУ, dekanat@chem.tsu.ru.

Координатор программы: Зыкова Анна Петровна, к.ф.-м.н., ассистент ТПУ, zykovaap@mail.ru.

АДРЕС

г. Томск, ул. А. Иванова, 49, корпус № 6, Химический факультет ТГУ

УДК 50(063)
ББК 20л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** [Электронный ресурс]: сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Томск, 26–29 апреля 2016 г. / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2016. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2016_vol_2.pdf – 514 с.

ISBN 978-5-4387-0653-3
ISBN 978-5-4387-0651-9

Сборник содержит труды участников XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов, аспирантов и молодых ученых, представленные на секциях «Физика», «Химия», «Математика», «Биомедицина», «Экономика», «Строительство и архитектура», «Конкурс архитектурных работ», «IT-технологии и электроника». Сборник представляет интерес для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей.

УДК 50(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова

ISBN 978-5-4387-0653-3
ISBN 978-5-4387-0651-9

© ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2016
© Томский политехнический университет, электронный текст, 2016

СЕКЦИЯ ХИМИЯ

- синтез и свойства функциональных материалов
- физико-химические методы исследования материалов
- наноматериалы
- экология
- органический синтез
- катализ и нефтехимия

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ «ХИМИЯ»

METHODS TO CHARACTERIZE THE EVOLUTION OF CATALYSTS DURING REACTION: BENEFITS, LIMITATIONS AND PROSPECTS
F.J. Cadete Santos Aires 16

BILDUNG DES SYNTHETISCHE ANALOGONS INTERLEUKINA-4
D.M Abdrachmanova, E.K Prokhorets, E.S Kazanceva 17

СОЗДАНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ А ЛАТУНИ
Е.В. Абдульменова 20

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛИДАТИТАНА И СОСТОЯНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ
П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, А.И. Лотков, О.А. Кашин 23

SYNTHESIS OF NATURAL ARYL GLYCOSIDES, VANILLYL AND 3,4-DIHYDROXYBEZOYL ALCOHOLS DERIVATIVES
D.L. Avetyan 26

STOWING MIXTURE ON THE BASIS OF MAGNESIAN BINDER
A.E. Avlezova, I.E. Rymanova 29

АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАНА НА ЦИРКОНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СТРУКТУРНОГО ТИТАНА ZSM-5
А.А. Алферова, Л.Н. Восмерикова, А.Н. Волынкина 32

ВЛИЯНИЕ НОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИСАДОК НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ
Д.Э. Астурян, Ю.В. Лоскутова, Н.А. Небогина 35

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МАГНИТНОЙ В СМЕСИ $LiFe_5O_8$+AL_2O_3
Э. Тойчбай, А.Л. Астафьев, Е.Н. Лысенко 38

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ И КИСЛЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО ОТЛОЖЕНИЯ
А.М. Аюрова, Н.Н. Герасимова 41

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
Д.Е. Бабенков, В.В. Отмахов 44

ABSTRACT TITLE: DECREASE IN EMISSIONS OF GREENHOUSE GASES THROUGH PRODUCTION WASTE MANAGEMENT
L.N. Babich 47

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕШЕННОГО ГИДРОКСИДА ОЛОВО-МАГНИЯ $MgSn(OH)_6$
С.К. Багавиева, А.В. логинов, А.И. Апарнев 50

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТОВ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ ЭФИРНЫЕ МОСТИКИ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА
О.С. Баканова, А.А. Орешина, В.Р. Антипенко 53

КОНСТРУИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ С НАНЕСЕННЫМ В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ
Т.А. Баранова, А.К. Чубенко, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева 56

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ С P- И D-ЭЛЕМЕНТАМИ
Д.Е. Башкирцев, А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова 59

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НА УСТАНОВКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ
Н.С. Белинская, И.В. Зырянова, Н.В. Попова 62

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОКСИКИСЛОТ НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
Т.В. Белянинова 65

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ [RhCl6]3- → [Rh(OH)6]3- В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ГЕКСАХЛОРОРОДИАТА(III) КАЛИЯ
С.Н. Бердюгин 68

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ
И.С. Бердюгина, Ю.П. Стексова, В.И. Чушенков 71

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА
А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина 74

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ НА ПОРОШКЕ ДЕРНОВИНЫ СФАГНУМА БУРОГО
Е.Н. Блохина, Н.В. Келус, Я.А Новикова, А.В. Анисимова 77

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА β-сиалон – Fe МЕТОДОМ СВС
К.А. Болгару 80

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗУЧЕНИЯ
Т.М. Ботвина 83

SYNTHESIS AND STUDY OF SOME GLUCOLURIL DERIVATIVES
I. Boudebouz, S. Arrous, A.A. Bakibaev 86

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ТОКАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
А.Ю. Бузимов, Л.А. Гомзе, И. Кочерха 88

COMPOSITE SORBENT BASED ON POTASSIUM CARBONATE AND ALUMINA FOR CARBON DIOXIDE ABSORPTION FROM AMBIENT AIR
J.V. Veselovskaya, V.S. Derevschikov, A.G. Okunev 91

INFLUENCE OF HIGH-INTENSITY Zr ION BEAM TREATMENT ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH STRENGTH 30CrMnSiNi2 STEEL
I.V. Vlasov, V.P. Sergeev, S.V. Panin 94

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ
М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов 97

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ CdS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МЕТАСИЛИКАТОМ НАТРИЯ
Е.А. Гавриленко 100

NEW APPROACH TO INVESTIGATION OF ELECTROCHEMISTRY STABILITY OF CARBON SUPPORTS: 14C ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY
V.A. Golovin, N.V. Maltseva, P.N. Kalinkin 103

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В ЖИДКОСТИ
Д.А. Гончарова 106

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТРИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С.В. Гордиенко, С.А. Сосновский, Е.В. Обходская, Ли Хунда 109

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS
Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков 112

COMPOSITES “LICL/VERMICULITE” FOR ADSORPTION HEAT STORAGE
A.D. Grekova, L.G. Gordeeva 115

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОПОРОШКА ALN НА СВОЙСТВА ОБЪЕМНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА ИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ
М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман 118

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА
А.О. Гусар, Т.Ж. Газалиев, Г.Я. Губа, А.А. Бакибаев 121

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА
Д.В. Давыдова, И.В. Пухова, Е. Шаповалова, Ю.С. Ращупкина 124

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ SIO_2 НА ФИТОРЕМИДИАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ MEDICAGO SATIVA L., ДЛЯ ПОЧВ ЗАГРЯЗНЕННЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ Cd, Pb, Cu, Zn
Е.Б. Дайбова, О.Н. Змеева, Л.Д. Проскурина, Б.И. Макаров 127

СИНТЕЗ 1,1,2,2- ТЕТРАБУТОКСИЭТАНА
О.Н. Деева, Н.Ю. Селихова 130

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ГЛИКОЛУРИЛЕ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЭЖК- И CHNS-АНАЛИЗА
Н.Б. Деменьтьева, Е.Н. Блохина, Д.А. Кургачев 133

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛМЕТИЛИРОВАНИЯ ТОРФА И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В БУФЕРНЫХ СРЕДАХ
О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов 136

DIE BESTÄNDIGE ARYLDIAZONIUMSULFONATE: METHODEN DER SYNTHESE UND UNTERSUCHUNGEN
R.C. Dovbnya, A.A. Chudinov, A.Zh. Kassanova 139

УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ ОТ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ
И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, К.А. Васючка 142

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПЛОТНЫХ ИЗДЕЛИЙ
У. Досеке, Э.С. Двилис, М.С. Петюкевич 145

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРВОВИТНОЙ ПЛЕНКИ
Е.Г. Дроган 148

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ РАДИАЦИАННО-ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
А.А. Дюсембекова, А. Каримов, А.П. Иль 151

ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА
Е.Е. Емельяненко, И.А. Лысак, Г.В. Лысак 154

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ФАЗЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ЭСДО И ЭПР
В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, А.В. Хромочкин 157

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ IN-DY-SN-O
В.В. Жек, А..А. Владимиров, М.В. Политов 160

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И.В. Жук, Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко 163

СТРУКТУРА АДДИТИВНОЙ КОРУДНОВОЙ КЕРАМИКИ
В.В. Промахов, И.А. Жуков, С.А. Ворожцов 166

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ
С.В. Загарская 169

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СТАДИИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
О.Ю. Зуйкова 172

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ
И.А. Зятиков, Е.С. Полищук, А.С. Мешавкина 175

МЕТОД СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ
К.Е. Исакова 178

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ZN- И CU-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ
А.А. Казакбаева, Е.Г. Комарова 181

ВЛИЯНИЕ ФЛЮСОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНА АК7Ч. ЧАСТЬ 1.
Л.А. Казанцева, А.П. Зыкова 184

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛУМИНОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ В РАСПЛАВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ. ЧАСТЬ 2.
Л.А. Казанцева, А.П. Зыкова 187

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ ГИДРИДОВ РЗЭ-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
А.В. Полянская, М.Е. Калаев, П.Б. Молоков, В.И. Сачков 190

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ
М.Е. Калаев, С.С. Семенов, П.Т. Циркунов, Г.А. Фатеев 193

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ БЕТУЛИНА С ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ
С.С. Калиева, О.С. Любимова, С. Арруос, И. Будебу 196

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ АНИОНОВ В ПОЧВЕ ВБЛИЗИ СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ
П.А. Капустянская, М.О. Кузьмина 199

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСТВОРИМОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ
Е.Е. Карепина, А.В. Куровский 202

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОЧАГА ГОРЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ГОРЕНИЯ ТОРФА
М.В. Агафонцев, Д.П. Касымов 205

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
Т.С. Квашина, В.И. Чушенков, Ю.П. Стексова 208

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМ ВОЛОКНОМ ИЗ НЕВОДНЫХ СРЕД
Д.М. Китаева, Т.А. Максименко 211

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
А.С. Классен, Н.Н. Герасимов 214

USE OF BIOLUMINESCENT ASSAY SYSTEMS TO DETECT ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FULLERENOLS
E.S. Kovel, A.S. Sachkova, G.N. Churilov, N.S. Kudryasheva 217

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ТЕНЗИОМЕТРИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НЕФТЬ-ВОДА
И.С. Кожевников 220

РАЗРАБОТКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ СОЗДАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРААЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА
К.Н. Коломойцева, Ю.А. Ларин 223

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПАССИВАЦИИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ИХ ПОВЕРХНОСТИ
Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова 226

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА
Н.М. Кочурова, Е.Ф. Сутормина, А.Н. Саланов 229

СИНТЕЗ ДИФТОРМЕТИЛПОЛИФТОРАРИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ РЕАКЦИИ С O-, S- И N-НУКЛЕФИЛАМИ
Б.В. Кощеев 232

АНАЛИЗ ОЛИГОМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЛАКТИДА-СЫРЦА МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ
Д.С. Крутась, А.Л. Зиновьев, М.К. Заманова 235

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТА БАРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ(III)
Е.Е. Кузнецова 238

УСТАНОВЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА
Д. А. Кургачев, Н. Б. Дементьева, В. Р. Кущербаева 241

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА
В.Р. Кущербаева, Д. А. Кургачев, Н. Б. Дементьева 244

SCHAUMGLASMATERIALIEN MIT REFLEXIONSSCHÜTГENDEM STOFFWERT
K.S. Lavrova 247

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИМПЛАНТИРУЕМОГО ИОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
О.А. Лапуть, И.В. Пухова 250

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА Y_2O_3:Eu
Л.А. Лебедев, Н.С. Радионов, А.В. Родионова 253

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ СМЕСИ ОКСИД-ГИДРОКСИД
Р.В. Левков, В.И. Масловский, С.Н. Кульков 256

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ
А.В. Ливанова, А.П. Зыкова 259

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ ОСУШИТЕЛЕЙ
А.В. Ливанова 262

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, А.А. Лозицкий, В.В. Шеховцов 265

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА ОБРАЗЦОВ НА МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ
О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.И. Радишевская 268

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SIO2–CAO–P2O5–TIO2
Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова 271

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ МЕДИ
Е.Н. Грязнова, С.О. Магомадова 274

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛОМ
А.И. Макарычева, А.К. Пономаренко 277

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКОМУ КРАСИТЕЛЮ РОДАМИНУС
Т.А. Максименко, Е.М. Свиридова 280

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ
Н.В. Мальцева, В.А. Головин, А.Г. Окунев 283

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ ЦЕОЛИТА НА АКТИВНОСТЬ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА
Н.С. Маношкин, А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына 286

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И НИКЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ В РЕАКЦИИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
Д.В. Марковская, Е.А. Козлова, В.Н. Пармон 289

SYNTHESIS OF NEW VERDAZYL BUILDING BLOCKS
E.A. Martynko, P.V. Petunin, E.A. Mostovich 292

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ВИДИМОЙ И ИК СПЕКТРОСКОПИИ ИСКУССТВЕННО СОСТАРЕННЫХ ТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Ю.В. Марчук 295

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ
Ю.Г. Мингажева 298

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma$-Al_2O_3КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА
А.В. Моисеев 301

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ
Е.О. Набокова, А.А. Регер, В.Н. Баталова 304

ТЕРМОДИНАМИКА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ ГЛИЦИЛ-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ
М.С. Надымова, Ю.И. Чеботков 307

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА: ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева 310

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ $Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) НАНОМАТЕРИАЛОВ
Д.В. Нефедова, Е.В. Матус, И.З. Исмагилов 313

ACTIVITY OF PHENOXY-IMINE TITANIUM CATALYSTS IN ETHYLENE POLYMERIZATION: QUANTUM CHEMISTRY APPROACH
S.V. Nikitin, I.I. Oleinik, I.V. Oleinik, E.G. Bagryanskaya 316

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ
И.Ю. Никишкин 319

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА $LiFeO_2$
Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко 322

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА С ДОБАВКОЙ ZrO_2
С.А. Николаева, Е.Н. Лысенко 325

СВС ПОРИСТОЙ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ. ВЛИЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕСС
А.В. Овчинников, Н.С. Пичугин 328

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЧИСТЫХ СПИНОВЫХ ФУНКЦИЙ В DFT РЕШЕНИЯХ С НАРУШЕННОЙ СПИНОВОЙ СИММЕТРИЕЙ В БАЗИСЕ ПАРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ
Д.А. Овчинников, С.Ф. Рузанкин, И.Л. Зильберберг 331

VERBUNDKERAMIK AUF DER BASIS VON ALUMINIUMNITRID
A.S. Orechov 334

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА
А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов 337

УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК O_2 И CO_2
А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов 340

АДСОРБЦИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2
Ю.В. Папина 343

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД НА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ
Е.А. Пахнутова, Д.В. Дубникова 346

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА НА АКТИВНОСТЬ Cr-Al КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА
Р.В. Петров, А.А. Зирка 349

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ХЛАДОНА R-125 НА Cr-Al КАТАЛИЗАТОРЕ
Р.В. Петров, А.А. Зирка 352

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ
М.А. Петрова, С.В. Шумар 355

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ
М.С. Петрушин, И.С. Хисамутдинов, Д.О. Перевезенцева 358

THE RELAXATION OF THE CRUDE OILS AFTER ULTRASONIC IRRADIATION
A.V. Petukhova, R.V. Anufriev, G.I. Volkova 361

СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Н.В. Пигалева, Р.В. Левков 364

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА
Т.Е. Пироженко 367

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ NI-AL ГОРЕЛОК
Н.С. Пичугин, А.В. Овчинников 370

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА И РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА
А.А. Пичугина, С.А. Киселев, Д.А. Афанасьев 373

ФОТО И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)
Н.В. Понарин 376

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С КАПРОЛАКТАМОМ И БЕТУЛИНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ
В.А. Попова, А.А. Бакибаев, И.Р. Долгов, Д.К. Джампеисов 379

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА
М.В. Попов, Д.А. Першина, С.Е. Тонкодубов 382

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF YTTRIUM OXIDE OBTAINED FROM THE YTTRIUM OXALATE
N.S. Radionov 385

ELECTROSPUN POLB (ε-CAPROLACTONE) (PCL) NANOFIBERS FOR PARACETAMOL CONTROLLED RELEASE
A.A. Rakina 388

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ - ПУТЬ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ РЕАКЦИЙ
С.И. Решетников 391

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ МОНОМЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ
К.В. Рубцов, А.А. Бакибаев 392

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
К.А. Рыжинская, И.Н. Лапин 395

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ
Н.С. Рыжова , Ю.В. Лоскутова 398

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ СИНТЕЗА
А.Е. Рябиков, Л.Н. Скворцова, М.В. Шерстобоева 401

РОЛЬ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ ПРОГРЕВЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО MoO_3
М.В. Сивак, А.Н. Стрелецкий, И.В. Колбанев 404

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ МЕТАБОЛИТОВ В ГАЗОВЫХ БИОПРОБАХ БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЁГКИХ
В.И. Скоморощенко, О.В. Пенкова, Д.А. Кузьмин 407

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛИБДАТОВ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕРАХ
Е.В.Солтыс, Х.Х. Уразов, Т.С. Харламова 410

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА
Ю.П. Стексова, Т. С. Квашина, И.С. Бердюгина 413

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ АМИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА
С.В. Сушкова, И.Л. Глазко, Е.В. Флигина 416

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МАГНИЙ-ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
Е.Д. Сущенко, Т.С. Харламова 419

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*L*-ЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА
В. Сюсюкина, Е. Шаповалова 422

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
А.Н. Тафилевич 425

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АНТРОПОГЕННЫХ ФИТОЦЕНОЗАХ
А.Ю. Токарева, Е.И. Попова 428

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ОБЪЕКТАХ СО СЛОЖНЫМИ МАТРИЦАМИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
А.В. Тё 431

СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ МЕДИ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ
Х.Х. Уразов, Е.В. Солтыс, Т.С. Харламова 434

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ ГРАНИЧНЫХ РАЙОНОВ КРАСНОДАРСКОГО И СТАВРОПОЛЬСКОГО КРАЕВ
Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков 437

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ПРИСАДОК ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ КАПРОЛАКТАМА
А.Р. Утаганова, А.С. Князев, Е.В. Томилова 440

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРИОГЕЛИ С ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ
В.Р. Утяганова, М.С. Фуфаева, В.Н. Манжай 443

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИКАГЕЛЯ ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ
Ж.В Фаустова, А.В. Владимирова 446

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННОГО ФТОРОМ И АЗОТОМ ДИОКСИДА ТИТАНА
Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина 449

ПРИМЕНЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ, НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
В.С. Овсянникова, Д.А. Филатов 452

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЯХ КУЗБАССА
Е.Р. Хабибулина, З.Р. Исмагилов, Н.В. Журавлева, С.А. Созинов 455

THE APPLICATION OF EXTERNAL FIELDS TO MANUFACTURING NEW MMC BASED ON ALUMINUM ALLOY REINFORCED WITH ScF_3 NANOPARTICLES WITH NEGATIVE COEFFICIENT OF THERMAL EXPANTION
M.G. Khmeleva, A.P. Khrustalyov, S.A. Vorozhtsov 458

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РАФИНИРОВАННЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ
В.С. Хорохорин, Н.И. Косова, Е.Ю. Карташов, Ю.Н. Макасеев, П.Б. Молоков, В.Л. Софронов 461

USING BURNABLE ABSORBER IN THORIUM REACTOR
D.A. Khrapov, Yu. Yu. Kovalyova 464

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ
К.А. Хрусталева 467

THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MG ALLOY REINFORCED WITH ALN NANOPARTICLES
A.P. Khrustalyov, S.A. Vorozhtsov, V.V. Promakhov 470

СИНТЕЗ БОРИРЕНОВ РЕАКЦИЕЙ АЦЕТИЛЕНОВ С $BCL_3 \cdot SME_2$, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ CP_2TICL_2
Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина 473

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ИТРРИЙ-БАРИЕВЫХ КУПРАТОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ
А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков 476

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ НА ОСНОВЕ α-ЗАМЕЩЁННЫХ ОКСИМОВ РЯДА α –ПИНЕНА
К.П. Черемных 479

ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕТАЛЛ-ИНДУЦИРОВАННОГО СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО СТРЕССА ДЛЯ СКРИНИНГОВЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
А.А. Чумаков, В.Н. Баталова, Ю.Г. Слижов 482

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИБОРИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
В.И. Чушенков, Т.С. Квашина, И.С. Бердюгина 485

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В АЛЮМИНИИ ПРИ ЕГО ЛЕГИРОВАНИИ ВОЛЬФРАМАТОМ ЦИРКОНИЯ
В.С. Шадрин 488

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ
О.В. Шаравина, А.М. Аюрова, Н.Н. Герасимова 491

PRODUCING ULTRADISPERSED MATERIAL CU-SI SYSTEM IN ELECTRODISCHARGE PLASMA
K.N. Shatrova, A.Ya. Pak 494

ВЛИЯНИЕ МАССЫ ПРЕКУРСОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
К.Н. Шатрова, И.И. Шаненков 497

ПОЛУЧЕНИЕ 4,10-ДИ(ОКСО-2-ПИРРОЛИДИНАЦЕТИЛ)-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА
А.В. Шевченко, Д.А. Кулагина 500

ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
М.В. Шерстобоева, Е.Е. Емельяненко, Г.В. Лысак 503

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОДЕАЗОТИРОВАНИИ
А.В. Моисеев, Ю.А. Юдина 506

DESIGN OF AUTOMATED HYDROCARBON FACILITY
A.A. Yurkin, V.A. Bokov 509

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДИЭФИРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
С.Л. Юртанов, В.В. Ботвин 512

METHODS TO CHARACTERIZE THE EVOLUTION OF CATALYSTS DURING REACTION: BENEFITS, LIMITATIONS AND PROSPECTS

F.J. Cadete Santos Aires

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon – IRCELYON

UMR5256 CNRS/Univ. Lyon1, 2, Avenue Albert Einstein. 69626 – Villeurbanne. France.

Laboratory of Catalytic Research – LCR

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 36, 634050

email: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

ABSTRACT

A catalyst is a very divided material generally composed of active phase nanoparticles supported on a powder support. In such configuration the synthesis methods generally lead to collections of supported nanoparticles in which a large number of parameters vary (size distribution, exposed faces, chemical composition, …). In order to determine the influence of a given parameter on the catalytic behavior of the catalyst we can minimize the influence of other parameters which can be done by using extended catalytic surfaces (singlecrystal, vicinal, polycrystal) where only a few (ideally one) parameters vary (orientation/surface coordination, chemical composition, …). The study of both types of materials is essential to progress in the understanding of the behavior of the catalysts, verify that the results obtained on extended surfaces can be extrapolated to finite catalysts and ultimately devise the catalytic mechanisms. The sum of this information may then lead to the design of more effective catalysts with specific controlled properties.

To perform such studies the development of methods of characterization of the catalytic materials in realistic conditions capable of providing structural, morphololologic and chemical information with high spatial, temporal and energy resolution is essential. However, despite their extraordinary performances and capabilities we also have to be aware of the limitations of these methods.

Based on examples of studies performed on the morphologic/structural and chemical evolution of extended surfaces under reaction conditions and examples of dynamic real-time modification with high-spatial resolution of supported catalysts we will dwell on the benefits, limitations and prospects of such approach of heterogeneous catalysis.

BILDUNG DES SYNTHETISCHE ANALOGONS INTERLEUKINA-4

D.M. Abdrachmanova, E.K. Prokhorets, E.S. Kazanceva
Wissenschaftsleiter: Hr. Dr. A. Khlebnikov
Politechnische universität tomsk
Russland, Tomsk, Lenin av., 30, 634050
E-mail: da-56789@mail.ru

СОЗДАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ИНТЕРЛЕЙКИНА-4

Д.М Абдрахманова, Е.К. Прохорец, Е.С Казанцева
Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.И. Хлебников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: da-56789@mail.ru

Аннотация. *Целью исследовательской работы является описание методики создания синтетического аналога человеческого интерлейкина- 4, который будет использован для нанесения на поверхность биоматериалов на основе биодеградируемых полимеров с целью придания иммуномодулирующих свойств и увеличения биосовместимости.*

Die vorliegende Arbeit ist auf die Bildung des synthetischen Analogen von menschlich Interleukin -4 (IL-4) gerichtet, der für das Auftragen auf die Oberfläche der Biomaterialien auf der Grundlage biologisch abbaubarer Polymere (der Polymilchsäure) zwecks des Verleihens von immunmodulatorischen Eigenschaften und Vergrößerung der Biokompatibilität verwendet sein wird. Das Ziel des Artikels ist die Beschreibung der Herangehensweise des Erhaltens des synthetischen Analogen von Interleukin-4.

Das Molekül-Analogon wurde aufgrund des Wissens über die kristallinische Struktur des Komplexes von Ligand-Rezeptor (IL-4/IL-4-R 1/IL-4-R2) entwickelt. Das angebotene Herangehen meint die Aufspürung der spezifischen Seiten der Wechselwirkung zwischen IL-4 und IL-4-R1 und die Prognostizierung der Struktur der möglichen Analogen IL-4. Die Wechselwirkung zwischen der angebotenen Analogen und dem Rezeptor IL-4-R1 wurde mit Hilfe der Rechenmethoden, solcher, wie molekulares Doking und die molekulare Dynamik, bewertet, die zulassen, die Stufe der strukturellen Komplementation des synthetischen Analogen zum Rezeptor zu bestimmen. Aus der Analyse des Moleküls, die am wahrscheinlichsten auf die Anordnung komplexer IL-4 / IL-4-R1 führt, war die Vereinigung N, N'-di-(4-formylphenyl)acetamid ausgewählt. Sie wurde unter Ausnutzung des Herangehens der klassischen organischen Synthese synthetisiert.

Als Ausgangsverbindung war Diphenylamin verwendet (Abb 1).

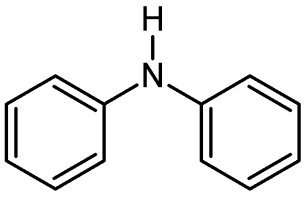


Abb.1. Diphenylamin

Der erste Schritt der Synthese ist die Acylierung der Aminogruppe, um die Nebenwirkungen zu vermeiden. Acylierungsmitteln können Säureanhydride und Säurechloride und in einigen Fällen sogar Ethern und Säureamiden sein. Als Acylierungsmittel wurde in unserem Fall Essigsäureanhydrid verwendet, weil es mehr zugänglich ist [1].

Der Schutz der Amino-Gruppen wurde durch die folgende Prozedur durchgeführt. Eine Mischung aus sekundären Amin (1 mol) Essigsäureanhydrid wurde auf 100 ° C erwärmt und dann im Laufe von 3 Stunden erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde festes Produkt in Mathanol (100 ml) geschwemmt und durch Filtration isoliert.

Das flüssige Produkt wurde mit Dichlormethan (200 ml) gemischt. Die resultierende Lösung wurde mit wässrigem Natriumhydroxid extrahiert Essigsäure zu entfernen. Die organische Schicht wird isoliert und durch Destillation $CaCl_2$ getrocknet [2].

Die zweite Stufe der Synthese ist immer Phosphoroxychlorid zu bekommen, was für nachfolgende Formylierung von acylierten Diphenylamin erforderlich ist (Abb 2) [3].

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$$

Abb. 2. Die Bildunng von Phosphoroxychlorid

Nach der Reaktion muss Phosphoroxychlorid von Nebenprodukten gereinigt werden.

Im dritten Schritt der Synthese wird Formylierung von acylierten Diphenylamin hergestellt. Die Formylierung erfolgt nach dem folgenden Verfahren. Destilliertes frisches Phosphoroxychlorid (12,6 ml, 82 6 mmol) wird bei 0 °C tropfenweise mit 5,5 ml wasserfreiem DMF zugegeben. Später acyliertes Diphenylamin wird mit 20 ml 1,2-Dichlorethan und der obengenannten erhaltenen Lösung gemischt und bei 90 °C im Laufe von 48 Stunden erwärmt. Die Lösung soll weiter bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, in Eiswasser gegossen und durch tropfenweise Zugabe von gesättigter Natriumhydroxidlösung auf 6-7 pH neutralisiert. Dialdehyds wird mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Schicht wird über wasserfreiem Na2SO4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird auf chromatographischen Säule gereinigt [4].

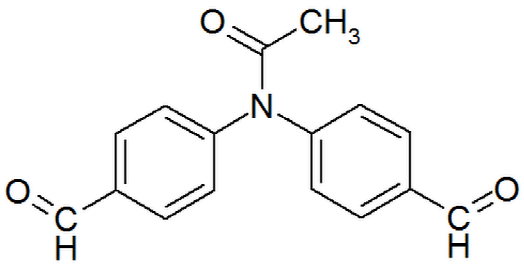


Abb. 3. N, N'-di- (4-formylphenyl)acetamid

Der vierte Schritt der Synthese ist die Nitrierung von Benzolring. Benzol reagiert mit nitrierischen Mischung: konzentrierte Salpetersäure und Schwefelsäure (Abb 4).. Nitrierung ist notwendig für die anschließende Einführung der Aminogruppe in Benzolring.

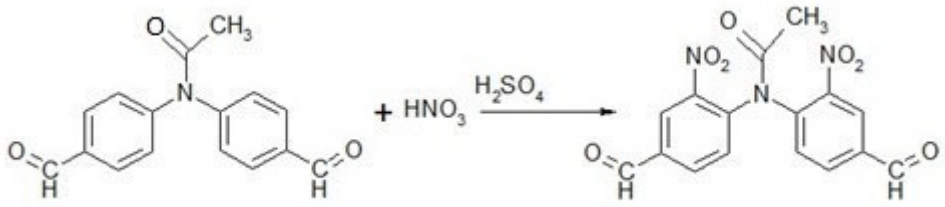


Abb. 4. Nitrirung

Der fünfte Schritt der Synthese ist die Wiederherstellung der Nitrogruppe vor Aminogruppe (Abb. 5).

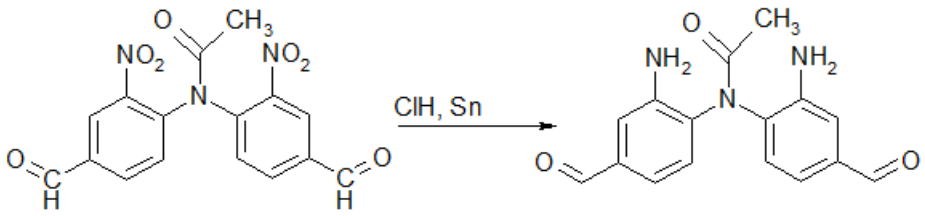


Abb. 5. Wiederherstellung

Weiter ist geplant, die Abnahme der schützenden Gruppe von dem Stickstoff-Atom und die Einführung von verschiedenen Substituenten, die eine entscheidende Rolle bei der Interaktion zwischen Ligand an den Rezeptor spielen.

Der Einfluss des erhaltenen Produkts auf die Richtung der Differenzierung der Makrophagen wird fernen unter Ausnutzung von menschlichen Monozyten experimental bewertet. Die Ergebnisse des Artikels können für die weitere Erforschungen in dieser Richtung von Bedeutung sein.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Webseite Zusammensetzungen mit niedrigem Chlorgehalt aus polyalkylen-substituierten Carbonsäure-Acylierungsmitteln [elektronische Ressource] // URL: http://www.patent-de.com/20041007/DE69726790T2.html.
2. Heyde C. (2000) A Simple Route to N,N-Dialkyl Derivatives of 2-Amino- 5-thiophenecarboxylates. Eur. J. Org. Chem, pp 30–36.
3. Webseite Phosphorus Oxychloride (POCl3) [elektronische Ressource]// URL: http://www.airproducts.com/industries/Semiconductors/phosphorus-oxychloride-pocl3-safe-handling.aspx (Behandlungsdatum: 18.02.2016).
4. Vishnumurthy K.A. (2011). New diphenylamine-based donor–acceptor-type conjugated polymers as potential photonic materials. Reactive & Functional Polymers, no.71, pp 1119–1128.

СОЗДАНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЛАТУНИ

Е.В. Абдульменова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eva5@tpu.ru

CREATING OF PATINA ON THE SURFACE OF COPPER AND BRASS

E.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: associate Prof., PhD in chemistry. G.V. Lyamina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eva5@tpu.ru

Abstract. *In paper studied the literature on the creation of patina on architectural objects, which made from copper and its alloy. In purposes of cleaning and patination invited to use the polymer a gel, the mixture of polymethylmethacrylate and polymethacrylic acid, polyethylene glycol containing gold nanoparticles. It was found, that using of polymer gel can protect object from environmental hazards, allows us to give a decorative painting, can control processes at the interface of polymer gel electrolyte-copper (brass). Besides, it can restore object complex shape.*

Сохранение и восстановление металлических предметов, в особенности сделанных из меди и её сплавов имеют историческую и художественную значимость. Под воздействием вредных факторов на меди и ее сплавах, образуется слой продуктов окисления, называемой патиной.

Естественная патина образуется спонтанно в течение длительного времени пребывания в окружающей среде. Цвет патины, зависит от продуктов окисления, от сплава и частично от окружающей среды. Зеленый цвет формируется в городской атмосфере из-за образования карбоната меди/сульфатных кристаллов [1]. Красный, при формировании оксида меди (I) [2].

Синтетическая или искусственная патина с определенным химическим составом [3]. Например, более тёмный оттенок формирует сульфид меди или свинца, а более светлый оттенок придаёт наличие карбоната свинца или оксида олова. Бронза коричневого цвета достигается за счет использования сульфидов аммония и натрия. Для того чтобы цвет от зелёного до синего необходимо использовать хлорид аммония и сульфат аммиак. Водный раствор хлорида железа используется для образования ржаво-коричневого цвета и красно-коричневого. Патина приобретает чёрный цвет, если в составе есть куприт [4]. Но на цвет патины влияет не только состав раствора, но и условия проведения эксперимента. В работе [5] установлено определяющее влияние кислотности и основности среды растворов на цвет полученных патин в растворах солей меди: в сильнокислых средах патина имеет розовый цвет; в сильнощелочных средах патина имеет желтый цвет; в кислых, слабокислых, нейтральных, слабощелочных и щелочных средах патина имеет фиолетово-коричневую гамму;

Патина может не только декоративно украсить объект реставрации, но и защитить изделие от дальнейшего разрушения, однако, существуют ряд опасных соединений, которые напротив разрушают объект интенсивнее, например, хлоридные патины приводят к «раку бронзы».

Сложность создания защитного слоя на реальных объектах заключается в том, что они имеют окисленный слой, зачастую сложного минерального состава. Предварительная очистка образца не всегда возможна, так как можно уничтожить рельеф изделия, который представляет историческую и художественную ценность. В связи с этим поиск методов, которые позволяют проводить щадящую очистку и патинирование является актуальной задачей.

Учёные, занимающиеся реставрацией медных сплавов, используют для создания патин водные растворы различного состава. Например, в работе [6] коричневая патина была получена с помощью нанесения на бронзовую поверхность 6% раствора сульфида калия. Бронзовая поверхность была предварительно нагрета до температуры около 100 °С. Затем поверхность промывали дистиллированной водой. Для придания зелёного цвета (хлоридная патина) на теплую поверхность полученной коричневой патины (около 50°С) наносили щеткой водный раствор состава: $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4Cl. Нитратную патину (зелёную) наносили на горячую поверхность с помощью кисти: при варьировании времени выдержки коричневой патины можно получить цвет от синего до зелёного.

В нашей работе мы предлагаем использовать для очистки и мягкого патинирования гель на основе метакриловых сополимеров, содержащий наночастицы благородных металлов (рис.1). Благородные частицы создают на поверхности систему микрогальвнических элементов, которая усиливает процессы образования продуктов окисления.

В качестве объекта исследования в работе использовались модельные образцы меди и латуни. На поверхности очищенной меди (латуни) создавалась патина с помощью водных растворов по традиционным методикам патинирования [7, 8] и полимерных гелей. Полимерный гель электролит использовался в двух видах: прессованной плёнки и раствора.

Проведенные исследования показали, что при использовании полимерных гелей на основе метакриловых сополимеров с добавлением наночастиц золота, можно получать воспроизводимые патины с широким спектром цветов и однородной структурой (рис.2.).

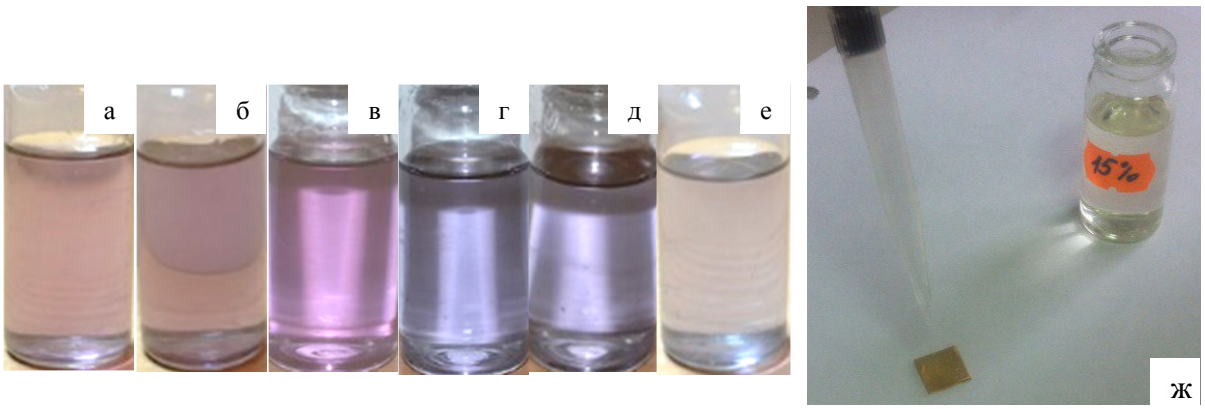


Рис. 1. Коллоидный раствор с наночастицами золота: а, б, в – ММА, МАК, ПЭГ; г, д, е - ММА+МАК+ПЭГ+ CF_3COONH_4, после 1 (а, г), 2 (б, д), 3 (в, е) дней выдержки; ж – нанесение геля на латунь

Патины, полученные с использованием ММА-МАК-ПЭГ-Au коррозионно более устойчивы в нейтральной среде, чем патины, сформированные в растворах; имеют сравнимую коррозионную устойчивость в кислой и щелочной средах.

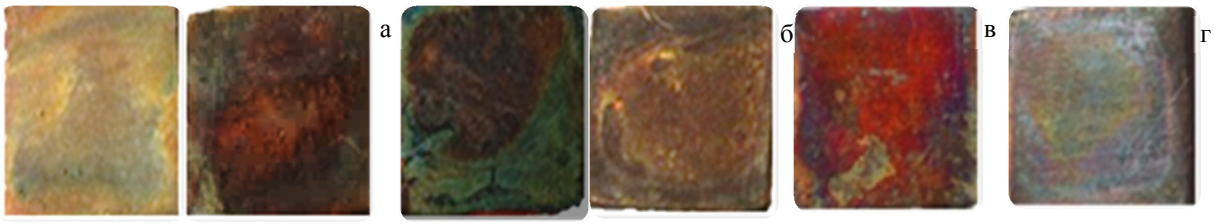


Рис. 2. Фотографии патин, полученных с помощью раствора ММА-МАК-ПЭГ: а- 20%, н.ч – 0 мг/л; б – 20%, н.ч – 44 мг/л; в – 20%, н.ч – 32 мг/л; ГЭМА, МАК, ПЭГ, CF3COONa, $NaClO_4$ 25%, н.ч 0 мг/л

Соответственно, использование полимерного геля электролита в целях реставрации позволяет защитить изделие от вредного воздействия, придать декоративную окраску, проконтролировать реакции на границе раздела полимерный гель-электролит – металл в процессе очистки и патинировании, реставрировать изделия разной формы и локализовать процесс на определенном участке. Кроме того, при получении геля используются относительно недорогие реактивы, производимых на территории РФ и доступные технологии синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Marusˇic´K., H. Otmacˇic´ -C´ urkovic´, Sˇ. Horvat-Kurbegovic´, H. Takenouti, E. Stupnisˇek-Lisaca. Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor // Electrochimica Acta. – № 54. – 2009. – P 7106–7113
2. Cronyn J.M. The Elements of Archaeological Conservation // Routledge. – London and New York. – 199. – P 213
3. Katarina Marusˇic´, Helena Otmacˇic´ Curkovic´, Hisasi Takenouti. Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolylimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium // Electrochimica Acta. – № 56. – 2011. – P 7491–7502
4. C. Chiavari, A. Balbo, E. Bernardi, C. Martini, M.C. Bignozzi, M. Abbottoni ,C. Monticelli. Protective silane treatment for patinated bronze exposed to simulated natural environments // Materials Chemistry and Physics 141. – 2013. – P 502–511
5. Павлова А. Е. Технология изготовления декоративно прикладных изделий из сплавов на основе меди / А. Е. Павлова // Сб. науч. тр. II Всероссий-ской научно – практической конференции студентов, аспирантов и молодых учѐных: Актуальные проблемы управления техническими, информационными, социально-экономическими и транспортными системами. – СПб.: Изд-во СЗТУ, 2008. – С 143–148
6. Tadeja Koseca, Helena Otmacic´ Curkovic, Andraz Legat. Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze. // Electrochimica Acta. – № 56. – 2010. – P. 722–731
7. Никитин К., Мельников Е.П. «Химия в реставрации» Л.: Химия, 1990. – С 304
8. Бродеран Г.Г. Золотая рецептура. – М:Альфа. – 1992. – С 272

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛИДА ТИТАНА И СОСТОЯНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

П.В. Абрамова, А.В. Коршунов, А.И. Лотков, О.А. Кашин
Научный руководитель: д.х.н., доцент А.В. Коршунов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: bozhkopv@tpu.ru

INFLUENCE OF NITINOL STRUCTURE AND ITS SURFACE LAYER STATE ON THE PARAMETERS OF OXIDATION WHEN HEATED IN AIR

P.V. Abramova, A.V. Korshunov, A.I. Lotkov, O.A. Kashin
Scientific Supervisor: Associate Professor, DrSc A.V. Korshunov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050
E-mail: bozhkopv@tpu.ru

Abstract. *The influence of composition and structure of the surface layer of nitinol TiNi on the oxidation process under isothermal heating in air is studied. It is shown that the transition from coarse-grained TiNi (d = 20...40 μm) to submicrocrystalline (d= 0.6 μm) structure leads to increased thermal stability under isothermal heating due to the formation of more dense protective nanocrystalline oxide layer enhancing diffusion limits the process. It is established that the surface modification of TiNi with silicon ions leads to increase in heat resistance of the sample at temperatures less than 500 °C.*

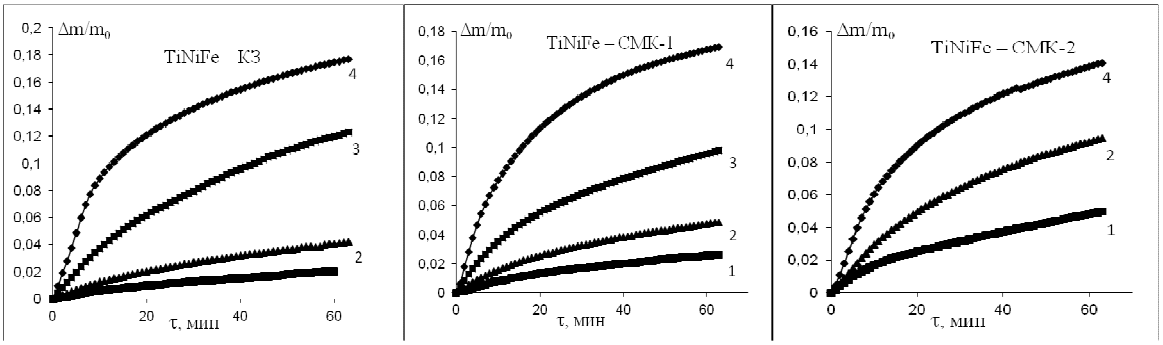
Введение. Наноструктурирование металлических материалов приводит к существенному улучшению их физико-механических характеристик (повышение микротвердости, возрастание пределов прочности и текучести, понижение уровня деформации до разрушения) по сравнению с крупнозернистыми материалами [1–2]. Термическая обработка никелида титана в интервале температур 300…600 *ºС* также приводит к улучшению физико-механических характеристик [3]. Изделия из сплавов на основе никелида титана широко используют при повышенных температурах [4], поэтому большое значение как для решения вопросов практического применения никелида титана, так и для развития фундаментальной физико-химии твердого тела имеет установление характера влияния объемной структуры (размеров структурных единиц) этого сплава на его термическую стабильность.

Материалы и методы исследования. В работе использовали сплавы никелида титана $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (далее *TiNi*) и сплав $Ti_{50,0}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ (далее *TiNiFe*) с крупнозернистой структурой. Для получения субмикрокристаллической (СМК) структуры прутки *TiNi* и *TiNiFe* подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) с углом 90° и числом проходов 1…3. Поверхность КЗ образцов подвергали механическому шлифованию (МШ), химическому травлению и электролитическому полированию (ЭП). Обработку поверхности КЗ образцов *TiNi* кремнием (*Si*) осуществляли двумя способами: ионно-лучевой [5] и плазменно-иммерсионной ионной имплантацией (ПИИМ) [6].

Параметры процесса окисления при нагревании в атмосфере сухого воздуха определяли методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора SDT Q 600. Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием профилометрии (New-View 5000), оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), Оже-спектрометрии (Шхуна-2), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором). Для изучения фазового состава образцов применяли метод рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD 6000).

Результаты исследования. В условиях РКУП из КЗ образца *TiNiFe* ($d_{ср}$=30 мкм) были получены 2 образца *TiNiFe* с СМК-1 ($d_{ср}$=0,6 мкм) и СМК-2 ($d_{ср}$=0,25 мкм) структурой. В условиях обработки поверхности в объемной плазме по различным режимам получены два образца *TiNi*: первый с покрытием из чистого кремния, толщиной 300 нм и второй без формирования покрытия.

Влияние объемной структуры на процесс окисления. Анализ полученных кинетических зависимостей показал, что при нагревании образцов *TiNiFe* в интервале температур 500–550 *ºС* с уменьшением размеров зеренной структуры наблюдается увеличение скорости прироста массы, а при дальнейшем увеличении температуры выше 600 *ºС* наблюдается противоположная зависимость.



а *б* *в*

Рис. 1. Зависимости прироста массы порошкообразных образцов TiNiFe: а - КЗ, б - СМК-1 и в - СМК-2 от времени при температурах: 1) 500; 2) 550; 3) 600; 4) 650 ºС (m_0 = 10 мг, $v_{возд}$ = 100 мл/мин)

Таблица 1

Кинетические параметры процесса окисления порошкообразных образцов TiNi и TiNiFe в изотермических условиях (m_0=10 мг, $v_{возд}$=100 мл/мин)

Образец	Средний размер зерен, мкм	*t*, ºС				E_a, кДж/моль
		500	550	600	650	
		$k_п \cdot 10^3$, мин$^{-1/2}$				
TiNi КЗ	100	0,01	0,04	0,1	0,3	130±5
TiNiFe КЗ	30	0,009	0,03	0,3	0,5	195±5
TiNiFe СМК-1	0,6	0,01	0,04	0,2	0,7	167±5
TiNiFe СМК-2	0,25	-	0,04	0,2	0,5	192±5

Из анализа полученных кинетических данных процесса окисления образцов сплава (табл. 1) следует, что уменьшение среднего размера элементов зеренной структуры сплава способствует понижению скорости окисления при *t*≥600 ºС, при этом эффективная энергия активации E_a процесса возрастает (табл. 1). Наблюдаемая закономерность связана с образованием более плотных мелкокристаллических оксидных

слоев на поверхности сплава с мелкозернистой структурой, обусловливающих увеличение диффузионных ограничений процесса окисления.

Влияние способа обработки поверхности никелида титана на термическую стойкость к окислению. Установлено, что при обработке TiNi пучками ионов кремния при t<500 ℃ устойчивость поверхности к формированию рыхлого оксидного слоя существенно выше, чем для ЭП образца. Уменьшение размеров зерен при переходе от КЗ к СМК структуре сплава приводит к формированию оксидных слоев большей толщины с пониженным содержанием Ni за счет преимущественного образования оксида Ti (рутил).

При температуре 700 ℃ и выдержке 1 ч в поверхностном слое ЭП и модифицированнго ИИ образцов TiNi происходит увеличение содержания кислорода и титана, и уменьшение доли никеля. При данной температуре образцы обладают близкой устойчивостью к окислению. Для образцов TiNi с кремниевым покрытием, которое сформировано в объемной плазме происходит отслаивание и растрескивание покрытия, сопровождающееся значительным увеличением доли никеля в поверхностном слое. Для образцов TiNi, обработанных в объемной плазме без формирования покрытия характерно формирование плотного оксидного слоя, преимущественно состоящего из рутила.

Заключение. Таким образом, модифицирование поверхности *TiNi* кремнием с использованием методов ионно-лучевой и плазменно-иммерсионной обработки способствует повышению термической устойчивости сплава к окислению в области температур t<500 ℃, предотвращает деструкцию поверхностного слоя за счет снижения скорости диффузионного перераспределения *Ti:Ni* в приповерхностных слоях сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pushin V.G. Kourov N.I., Kuntsevich T.E. Specific features of martensitic transformations, microstructure, and mechanical properties of nanostructured shape memory TiNi-TiFe alloy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – P. 1027–1029.
2. Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading // Phys. Met. & Metallography. – 2009. – V. 107. – P. 298–311.
3. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: МИЦ, 2006. – 296 с
4. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
5. Абрамова П.В., Коршунов А.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Мейснер С.Н., Батурин А.А., Копылов В.И., Семин В.О. Влияние структуры никелида титана на особенности процесса окисления при нагревании и на коррозионную стойкость в хлоридсодержащих растворах // Известия Томского политехнического университета – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 88–95.
6. Коршунов А.В., Лотков А.И., Кашин О.А., Абрамова П.В., Борисов Д.П. Влияние модифицирования поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях плазменно-иммерсионной обработки на его коррозионную стойкость в хлоридсодержащих средах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 9. – С. 114–123.

SYNTHESIS OF NATURAL ARYL GLYCOSIDES, VANILLYL AND 3,4-DIHYDROXYBEZOYL ALCOHOLS DERIVATIVES

D.L. Avetyan

Scientific Supervisor: Assistant Prof., PhD E.V. Stepanova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, 634050

E-mail: ave.dave@mail.ru

СИНТЕЗ ПРИРОДНЫХ АРИЛГЛИКОЗИДОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ВАНИЛИНОВОГО И 3,4-ДИГИДРОКСИБЕНЗИЛОВОГО СПИРТОВ

Д.Л. Аветян

Научный руководитель: старший преподаватель, к.х.н. Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ave.dave@mail.ru

Аннотация. *Как известно, медицинские препараты, полученные из природных источников, представляют из себя композицию соединений с различными свойствами, в которой необходимо определить наиболее полезный компонент и выделить его отдельно от остальных, либо получить его синтетический аналог. К таким веществам относятся арилгликозиды, обладающие противовоспалительными, антиоксидантными и другими полезными свойствами. Именно поэтому, в представленной работе нами была разработана схема синтеза и впервые проведён полный синтез природных арилгликозидов, производных ванилинового и 3,4-дигидроксибензилового спиртов (**1**, **2**) и их сложных эфиров с остатками кофейной, ванилиновой и бензойной кислот (**3**-**7**).*

Natural glycosides vanillyl and 3,4-dihidroxybenzyl alcohols derivatives, such as vanilloloside **1** and calleryanin **2** were isolated from *Nelumbo nucifera* stamens [1] and *Pyrus Calleryana* leaves [2] respectively. In addition, vanilloloside along with its derivative 7-*O*-*trans*-caffeoylvanilloloside **3** were isolated from *Strychnos axillaris* Colebr. [3]; 7-*O*-*trans*-caffeoylcalleryanin **4**, derivative of calleryanin, was isolated from *P. Calleryana* [4]. Another derivative of vanilloloside, 7-*O*-vanilloylvanilloloside **5** was isolated from *Ilex litseaefolia* stems [5].

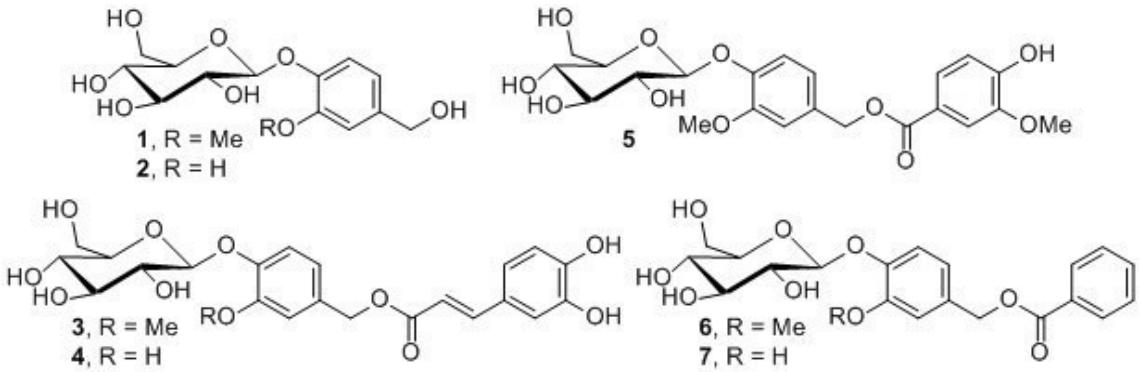


Fig. 1. Desired aryl glycosides

All these compounds have specific biological activity. Studies of vanilloloside **1** reveal that it has specific activity against cancer cells, such as HeLa (cervix cancer) and MCF-7 (breast cancer) [6], and is extremely efficient at inhibiting fermentative activity of acetylcholinesterase and, thereby, could potentially be utilized to cure Alzheimer [1]. Additionally, 7-*O*-*trans*-caffeoylvanilloloside **3** and 7-*O*-vanilloylvanilloloside **4** may have similar medical activity and show a specific activity related to residues of caffeic and vanillic acids respectively. Furthermore, calleryanin **2** shows an antioxidant and scavenging activity [2] and may have anti-inflammatory activity [4]. Moreover, its derivative **5** may have the similar activity and in analogy to the compound **3** it may show a specific activity related to caffeic acid residue.

All these aryl glycosides occur in a number of different plants and can be isolated by means of known and commonly accepted methods, for instance, extraction followed by chromatographic separation. However, isolation of separated compounds from plants is disadvantageous, because it requires high expenses of natural and often inaccessible raw materials and specific technologies of their processing and gives the yields of few milligrams. Whilst that, chemical synthesis gives an opportunity to utilize common substrates, which are cheaper than plants, and get the higher yields.

Based on this assumption and the fact that none of these glycosides was previously mentioned as synthesised, it was decided to develop a scheme of synthesis of natural aryl glycosides vanillyl and 3,4-dihidroxybenzyl alcohols derivatives and their esters with residues of caffeic and vanillic acids. In addition, it was decided to synthesise their benzoic acid esters which isolation from plants was not mentioned before.

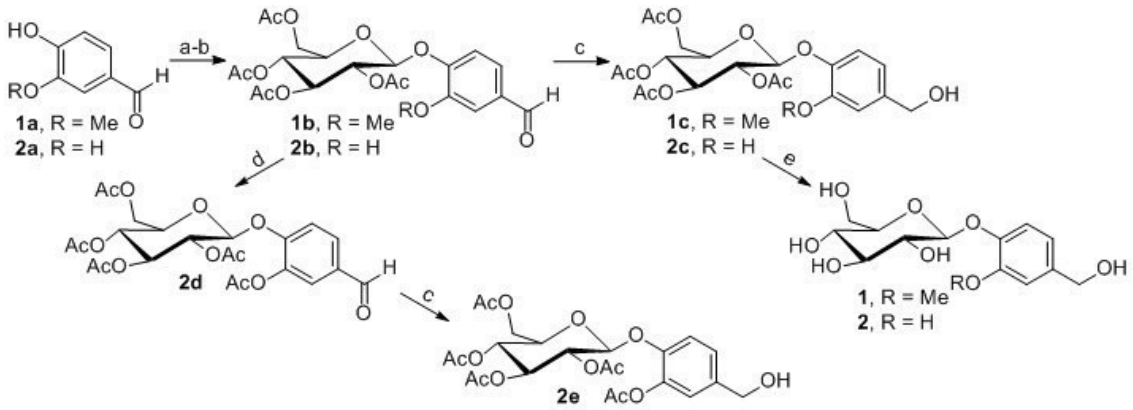


*Fig. 2. Synthesis of desired aryl glycosides **1**, **2**: **a** – Ag_2O, ABG, quinolone, 2h; **b** – ABG, KOH, MeOH, CH_3Cl, 78°C, 3h; **c** – $NaBH_4$, CTMAB, $CHCl_3$, H_2O, RT, 3-6h; **d** – 2 eq. Ac_2O, Py, RT, 24h; **e** – MeOH, MeONa, RT, 10 min*

On the first step of the synthesis we performed glycosylations of vanillin **1a** and protocatechuic aldehyde **2a** with acetobromoglucose (ABG) in two different systems. Vanillin was glycosylated in a suspension of silver oxide and quinolone to give a glycoside **1b**; and protocatechuic aldehyde was glycosylated in a solution of dry MeOH and dry $CHCl_3$ in the presence of KOH to give a glycoside **2b**. The yield in the first reaction was higher (60%) than in the second one (25%). Obtained glycosides **1b** and **2b** were subjected to selective reduction of aldehyde group with $NaBH_4$ in conditions of interphase catalysis with CTMAB [7] (cetyltrimethylammonium bromide) to give tetraacetates of vanilloloside **1c** and calleryanin **2c** respectively. Then the last glycosides were deacetylated in the presence of MeONa [8] to give desired vanilloloside **1** and calleryanin **2**.

Glycoside **2b** was acetylated to protect hydroxyl of the aglycon in further synthesis. Obtained pentaacetate of aldehyde **2d** was also reduced with $NaBH_4$ to give glycoside **2e** (pentaacetate of calleryanin).

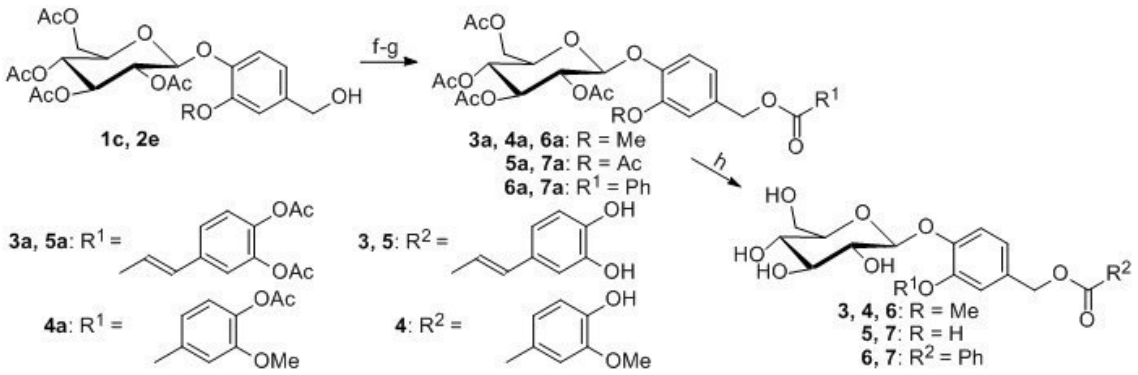


*Fig. 3. Synthesis of desired aryl glycosides **3-7**: **f** – R^1OCl, 2 eq. Py, $CHCl_3$, RT, 24h; **g** –vanillic acid acetate, DMAP, DCC, CH_2Cl_2, RT, 24h; **h** – HCl/EtOH/$CHCl_3$ (1:3:1)*

Then we preformed esterification of glycosides **1c** and **2e** with chlorides of diacetate of caffeic acid and benzoic acid in the chloroform in the presence of the 2 equivalents of pyridine. Furthermore, we performed esterification of vanilloloside tetraacetate **1c** with acetate of vanillic acid in methylene chloride with DMAP (dimethylaminopyridine) and DCC (*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide). Obtained glycosides **3-7a** were subjected to deacetylation in the system HCl/EtOH/$CHCl_3$ (1:3:1) [9] to give desired aryl glycosides **3-7**.

REFERENCES

1. Jung, H. A., et al. (2010) Selective Cholinesterase Inhibitory Activities of a New Monoterpene, Diglycoside and Other Constituents from Nelumbo nucifera Stamens. Biol. Pharm. Bull., no. 33, vol. 2, pp. 267–272.
2. Nassar, M. I., et al. (2011) Phenolic metabolites from Pyrus calleryana and evaluation of its free radical scavenging activity. Carbohydr. Res., no. 346, 64–67.
3. Atsuko, I., et al. (2008) Phenolic and iridoid glycosides from Strychnos axillaris. Phytochem., no. 69, vol. 5, pp. 1208–1214.
4. Challice, J. S., Loeffler, R. S. T., Williams, A. H. (1980) Structure of calleryanin and its benzylic esters from Pyrus and Prunus. Phytochem., no. 19, pp. 2435–2437.
5. Zhang, A.-L., et al. (2005) Phenolic and Triterpene Glycosides from the Stems of Ilex litseaefolia. J. Nat. Prod., no. 68, pp. 1531–1535.
6. Argyropoulou, A., et al. (2012) Polar Constituents of Marrubium thessalum Boiss. & Heldr. (Lamiaceae) and their Cytotoxic/Cytostatic Activity. Phytother. Res., no. 26, pp. 1800–1806
7. Stepanova, E.V., Belyanin, M.L., Filimonov, V.D. (2014) Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin, and arbutin. Carbohydr. Res., no. 388, pp. 105–111.
8. Avetyan, D. L. (2015) Synthesis of aryl glycosides, vanillyl alcohol esters. – Chemistry and chemical technology: Proceedings of XVI International scientific-practical conference of students and young scientists, dedicated to the 115th anniversary of birthday of Professor L. P. Kulyov: 2 vol. – Tomsk: TPU, 2015. – V. 2. – Pp. 117–119.
9. Avetyan, D. L., Rodin, B. A., Buyankina, A. S. (2013) – High technology in modern science and technology: Proceedings of II All-Russian scientific and technical conference of young scientists, PhDs and students with international participation: 2 vol. – Tomsk: TPU, 2013 –V. 2–Pp. 14–16.

STOWING MIXTURE ON THE BASIS OF MAGNESIAN BINDER

A.E. Avlezova, I.E. Rymanova

Scientific Supervisor: Prof., PhD N. A. Mitina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, 634050

E-mail: aea11@tpu.ru

СМЕСИ ЗАКЛАДОЧНЫЕ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

А.Е. Авлезова, И.Е. Рыманова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Н.А.Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aea11@tpu.ru

Аннотация. *В статье представлены исследования твердеющих закладочных смесей на основе магнезиального вяжущего. В качестве заполнителей для закладочных смесей использовали попутные породы, отходы добычи горные пород: базальт и доломит. Повышение водостойкости и придание гидравлических свойств закладочным смесям связано с применением раствора бикарбоната магния. Исследования свойств закладочных смесей при затворении раствором бикарбоната магния показало, что прочностные характеристики образцов на основе каустического магнезита с доломитом, а также с базальтом в качестве наполнителя имеют высокие значения, удовлетворяющие поставленным целям нашего исследования.*

Nowadays the main disposal methods for vertical shafts by backfilling with construction- and- repair work waste and burnt rock of mine dumps don't allow creating the shrink-proof and water-proof filling mass on the place of vertical shafts and, as a result, it leads to hydro-geological and environmental problems. When choosing a stowing mixture, it is necessary to consider physico-mechanical and operational characteristics, such as, compressive strength and flexural strength, density, capacity for soaking and leaching, water-resistance.

One of the most popular ways to dispose vertical shafts are the methods with the use of stowing mixture based on binding systems, where Portland-cement and mixtures with magnesian and dolomic binders are mainly used complying with the main requirements for stowing materials [1].

Magnesian binding grows in popularity as an alternative to the traditional stowing mixture on the basis of binding systems. Having unique properties it doesn't concede according to characteristics, and sometimes it surpasses them. However, the reason of limited usage of magnesian materials is due to low water resistance properties as magnesian binder belongs to an air- setting binder group. It is also connected with magnesium usage as additive component to salt solutions with the result that, in reaction products we receive water-soluble compounds, which are dissolved in water or due to the damp atmosphere, destroying the structure of a product and a composition in general.

The purpose of the research is to study the opportunity of receiving of waterproof and eco-friendly stowing mixture on the basis of magnesian binder for vertical shafts disposal. To achieve the purpose it is necessary to

solve the main objective, i.e to improve the water resistance properties of magnesian binder, which is achieved through the synthesis of water-soluble reaction products of caustic magnesian powder and mixing water.

The investigations to produce waterproof magnesian binder based on solution of magnesium bicarbonate have been conducted by the researchers of TPU [2]. First, hydration reaction occurs when caustic magnesian powder interacts with water solution of $Mg(HCO_3)_2$:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (1)$$

Then, the obtained magnesium hydroxide reacts with magnesium carbonate according to the reaction:

$$Mg(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O + CO_2, \quad (2)$$

to form hydroxycarbonate hydrate of magnesium and carbon dioxide, which reacts with an excess of magnesium hydroxide to form a secondary BCM:

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \quad (3)$$

Again, secondary magnesium bicarbonate reacts with magnesium hydroxide due to the reaction (1) to form a new portion of magnesium hydroxycarbonate hydrate, which along with magnesium hydroxide forms primary hydration products of magnesium cement to provide its solidification during recrystallization of colloidal products in crystalline state. Consequently, as a result of consecutive and competing reactions (1, 2, 3) in cement rock, two major crystalline phases (magnesium hydroxide and magnesium hydroxycarbonate hydrate) are formed with the quantitative ratio determined by the content of magnesium bicarbonate in a liquid of mixing [3]. The resulting crystalline hydrates are practically insoluble in water and determine high water-resistance of magnesian rock [4].

In this paper we used caustic magnesite (grade PMK-75) on the basis of magnesite rock of Savinskoye field (Irkutsk region) as a source of caustic magnesian powder with active MgO of 75,64 wt. %, respectively (Table 1). These materials were obtained by firing the magnesian rocks at a temperature of 800 ° C at LLC «Siberian powders" (Irkutsk).

Table 1

The chemical composition of raw and calcined magnesian rocks deposit Savinskoye

Material	Oxides content wt. %							
	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MnO	$\Delta m_{пр}$	Сумма
raw	46,88	1,60	0,59	0,85	0,80	0,29	50,26	101,27
calcined at 800 °C	75,64	3,18	-	4,24	-	-	16,94	100

The aqueous solution of magnesium bicarbonate with a concentration of 13-19 g/l obtained by artificial carbonizing of suspension of caustic magnesian powder was used as a solvent in an autoclave at a pressure of CO_2. Basalt and dolomite with fraction of 0–5 mm were used as fillers. To study the effect of separate components the composition with a specific filler was prepared. The samples of molded cubes hardened during 28 days in various media: air, humid condition (in chamber of normal hardening) and in water, were formed. The test results are shown in Table 2 and 3.

Table 2

The composition and characteristics of stowing mixtures on the basis of basalt

Code mixture	Ratio of mixture, %		Density, kg/m^3			Compressive strength, MPa			Water resistance coefficient
	binder	filler	air	moist air	water	air	moist air	water	
B10	10	90	1,626	1,615	1,799	1,45	1,9	2,2	1,51
B20	20	80	1,74	1,795	1,79	3,5	8,7	7,6	2,17
B30	30	70	1,75	1,855	1,785	4,4	7,45	9,1	2,07
B40	40	60	1,788	1,834	1,81	11,3	17,1	17,1	1,51
B50	50	50	1,652	1,605	1,78	10,4	17,2	17,5	1,68

B60	60	40	1,705	1,725	1,73	15,7	20,9	21,2	1,35
B70	70	30	1,651	1,673	1,79	15,7	22,9	22,2	1,41
B80	80	20	1,581	1,703	1,78	19,4	27,9	31,5	1,62
B90	90	10	1,642	1,775	1,802	21,3	30,6	32,5	1,53

The studies of properties of the mixtures with stowing mixing with magnesium bicarbonate solution showed that the strength properties of the samples based on caustic magnesite with dolomite as a filler have higher values than the samples based on basalt caustic magnesite as a filler. During hardening in water the strength of the samples is higher compared to the samples hardened in air.

Table 3

Composition and characteristics of stowing mixtures on the basis of dolomite

Code of mixture	Ratio of mixture, %		Density, kg/m3			Compressive strength, MPa			Water resistance coefficient
	binder	filler	air	moist-air	water	air	moist-air	water	
D10	10	90	1,93	1,79	1,86	1,9	5,2	5,2	2,73
D20	20	80	1,79	1,85	1,83	7,9	11,5	13,2	1,67
D30	30	70	1,78	1,91	1,83	12,8	13,5	13,5	1,05
D40	40	60	1,81	1,83	1,84	14,8	22,4	23,8	1,61
D50	50	50	1,58	1,69	1,69	16,4	18,9	25,0	1,52
D60	60	40	1,63	1,68	1,74	18,1	20,5	25,4	1,40
D70	70	30	1,63	1,65	1,67	18,5	21,3	25,4	1,37
D80	80	20	1,60	1,67	1,66	19,0	26,9	27,2	1,43
D90	90	10	1,55	1,66	1,68	22,4	30,3	30,4	1,36

The stowage mixture based on magnesian binder obtained during the investigation refers to hardening stowing materials with relatively low requirements for compressive strength (at least 2 MPa). According to Table 3, the samples of stowing mixtures based on dolomite containing 10-30% magnesian binder have the compressive strength from 5 to 13 MPa, which satisfies and exceeds the condition the minimum value of the tensile strength and reduce expenses on magnesian binder. When crumb basalt is used as a filler, the necessary and sufficient binder component content is 20-30% with a corresponding compressive strength from 3,5 to 9,1 MPa. The increase of magnesian binder in the composition of filling mixture increases the compressive strength, which proves the possibility of its usage for important geological constructions of a complex.

Filling mixture's waterproof coefficient with dolomite as a filler is from 1,05 to 2,73; basalt is from 1,35 to 2,17.

In addition to water resistance, the hardened filling mixtures of these compounds show a high ecological compatibility, as the reaction products have a chemical composition which is similar to natural compounds of hydromagnesite rocks formed as associated rock of magnesia deposits.

REFERENCES

1. Kurilenko O.D. Quick reference to chemistry. Naukova Dumka 1974, pp 156–159.
2. Lotov V.A., Lotova L.G. RF Patent 2404144 magnesia astringent. Stated. 31.07.2009. Publ. 20.11.2010. Bull. Number 3.
3. Lotov V.A., Mitina N.A. (2010).Getting waterproof magnesia binder. Technique and technology of silicates, is. 17, no. 3, pp. 19–22.
4. Tsiganek I. (HSB, Czech Republic), (1993).Yarembash I.F. Selection of backfill material of liquidated vertical shafts. Ostrava.

АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАНА НА ЦИРКОНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СТРУКТУРНОГО ТИПА ZSM-5

А.А. Алферова[1], Л.Н. Восмерикова[2], А.Н. Волынкина[2]

Научный руководитель: ст. науч. сотр., к.х.н. Л.Н. Восмерикова

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

AROMATISATION OF PROPANE OVER ZIRCONIUM-ALUMOSILICATES WITH ZSM-5 STRUCTURE

A.A. Alferova[1], L.N. Vosmerikova[2], A.N. Volynkina[2]

Scientific Supervisor: senior researcher, PhD L.N. Vosmerikova

[1]Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634055

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Abstract. *A method of hydrothermal crystallization of alkaline alumosilicagels is used to manufacture Zirconium-alumosilicates with ZSM-5 structure. Their physicochemical and acid properties are investigated and their catalytic activity in the course of propane conversion to aromatic hydrocarbons is determined.*

Каталитические процессы позволяют вовлекать в производство моторных топлив и других ценных химических продуктов разнообразные виды углеродсодержащего сырья. Одним из таких процессов является ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов с применением активных и селективных катализаторов – высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [1–3].Частичное или полное замещение ионов алюминия в решетке кристаллического алюмосиликата катионами других металлов является эффективным способом регулирования свойств цеолитов с целью изменения их активности и селективности действия [4–5]. Применение этого способа позволяет исключить из схемы получения катализатора стадию его пропитки (или ионного обмена) с последующей промывкой. Тем самым упрощается технология производства катализатора, снижается объем вредных стоков и появляется возможность создания малоотходного цикла получения металлсодержащих пентасилов в одну стадию. Целью данной работы явилось изучение закономерностей ароматизации пропана на цирконийалюмосиликатах структурного типа цеолита ZSM-5.

Модифицирование высококремнеземного цеолита цирконием проводили изоморфным замещением ионов Si^{4+} на ионы Zr^{4+} в кристаллической решетке цеолита на стадии гидротермального синтеза путем частичной замены алюминия на цирконий в исходном алюмокремнегеле ($SiO_2/(Al_2O_3 + ZrO_2)=40$) с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина и жидкого стекла в

качестве источника кремния. Источниками оксидов алюминия и циркония служили растворы соответствующих солей.

Для перевода цеолита в активную Н-форму полученные образцы обрабатывали 25%-ным водным раствором NH_4Cl при 90 °С в течение 2 ч, после удаления катионов натрия цеолиты в NH_4-форме сушили при 110 °С и прокаливали в атмосфере воздуха при 540 °С в течение 6 ч.

Контроль за качеством приготовленных образцов осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых цеолитов снимали на ИК-фурье спектрометре Nicolet 5700 в области 2000–400см$^{-1}$.

Данные о составе и степени кристалличности цирконийалюмосиликатов приведены в таблице 1. Увеличение содержания циркония в катализаторе приводит к небольшому снижению степени кристалличности цирконийалюмосиликатов, которая для всех образцов сохраняется высокой.

Таблица 1

Характеристика кристаллических цирконийалюмосиликатов

Катализатор	Концентрация, % мас.		Мольное отношение		Степень кристалличности, %
	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/ZrO_2	
0,81 % Zr-AC	0,81	3,37	48	240	100
2,03 % Zr-AC	2,03	2,35	69	96	95
2,43 % Zr-AC	2,43	2,02	80	80	94
3,64 % Zr-AC	3,64	1,01	160	53	80

Процесс превращения пропана в ароматические углеводороды проводили в стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 400–600 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч$^{-1}$. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов реакции, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

Исследования каталитических свойств цирконийалюмосиликатов показали, что превращение пропана на них начинается при температуре реакции 450 °С, а при 550 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C_{9+}, нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины C_2-C_4, а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре реакции 600 °С конверсия и селективность образования ароматических углеводородов на образце 0,81 % Zr-AC достигают соответственно 94 и 35 %. Увеличение концентрации оксида циркония в катализаторе приводит к снижению как общей, так и ароматизирующей активности, и на образце 3,64 % Zr-AC селективность образования ароматических углеводородов при 600 °С составляет всего 3,9 % при конверсии пропана 54 %. В продуктах реакции, образующихся на данном катализаторе, содержится значительное количество низших олефинов C_2-C_4, селективность образования которых при 600 °С составляет 47,9 % (табл. 2.)

Таблица 2

Показатели ароматизации пропана на цирконийалюмосиликатах

Катализатор	T, °C	X, %	A, %	Селективность образования продуктов, %				
				H_2	CH_4	Алканы C_2–C_5	Алкены C_2–C_4	Арены
0,81 % Zr-AC	450	21	0,9	1,3	21,1	62,5	5,8	4,4
	500	43	2,7	1,5	35,3	43,2	13,7	6,4
	550	75	16,2	2,0	38,3	30,0	13,2	21,6
	600	94	35,0	2,5	34,5	15,1	10,7	37,3
2,03 % Zr-AC	450	16	0,8	0,5	19,8	57,1	17,4	5,2
	500	33	3,1	1,1	29,3	38,8	21,6	9,2
	550	58	4,4	1,6	38,0	26,8	25,9	7,7
	600	87	23,9	2,0	34,2	15,7	20,6	27,5
2,43 % Zr-AC	450	8	0,3	0,3	19,2	50,9	25,1	4,5
	500	21	0,7	0,9	27,3	39,6	28,9	3,2
	550	42	1,8	1,5	34,9	26,1	33,1	4,3
	600	72	5,0	2,6	40,9	18,7	30,9	7,0
3,64 % Zr-AC	450	3	0,2	0,2	21,3	30,7	41,2	6,6
	500	11	0,2	0,5	24,4	27,2	45,8	2,1
	550	28	1,3	0,9	27,7	20,4	46,4	4,6
	600	54	3,9	1,5	30,3	13,1	47,9	7,2

Примечание. T – температура; X – конверсия; A – выход ароматических углеводородов.

На основании структурно-морфологического исследования цирконийалюмосиликатных катализаторов установлено, что модифицирование цеолита цирконием приводит к формированию частиц, отличающихся по морфологии и элементному составу. Изучение электронного состояния активных центров показало, что изоморфное замещение ионов Si^{4+} в кристаллической решетке цеолита ионами Zr^{4+}, несмотря на низкие энергии связи Zr3d, обуславливает стабильность систем Zr-AC.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой активности и селективности цирконийалюмосиликатов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, что связано со своеобразием их физико-химических свойств и локализацией атомов промотора в различных элементах цеолитной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ечевский Г.В. Получение ароматических углеводородов из ПНГ и других легких фракций // Нефтегазовые технологии. – 2012. – № 4. – С. 92–96.
2. Восмерикова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмериков А.В., Зайковский В.И. Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах структурного типа ZSM-5 // НефтеГазоХимия. – 2015. – № 1. – С. 37–41.
3. Дергачев А.А., Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 15–21.
4. Ионе К.Г., Вострикова А.А. Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов // Успехи химии. − Москва, 1987. − № 3. − Т. 56. − С. 393–427.
5. Восмерикова Л.Н., Рябова Н.В., Восмериков А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства элементоалюмосиликатов в процессе ароматизации низших алканов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. − № 2.− С. 35–39.

ВЛИЯНИЕ НОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИСАДОК НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Д.Э. Асатурян[1], Ю.В. Лоскутова[2], Н.А. Небогина[2]

Научный руководитель : доцент, канд. хим. наук Н.В. Ушева[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина,30, 634050

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

INFLUENCE OF THE NEW MODIFIED ADDITIVES ON VISCOUS AND TEMPERATURE PROPERTIES OF HIGH-PARAFFINIC OIL

D.E. Asaturyan[1], Yu.V. Loskutova[2], N.A. Nebogina

Scientific Supervisors: Associated professor, Cand. Sc. {Chemistry} N.V. Usheva

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina Street, 30

[2] Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 634055, Russia, Tomsk, Akademichesky Street, 4

E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

***Abstract**. Influence of new polymeric additives on viscous and temperature behavior of the high-paraffinic high-stiffening oil of the Muskrat field is studied. It is shown that efficiency of effect of additives at decrease in viscosity in the field of negative temperatures significantly differs from their depressor activity on oil hardening fall of temperature. Only the additive DP5/15 well works as a depressor, lowering on 18 °C temperature of hardening and for 46% viscosity of oil.*

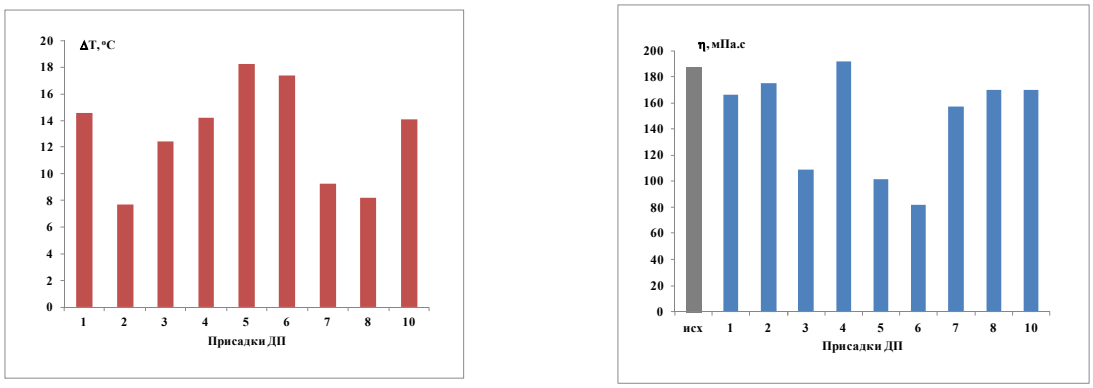
Осложненные условия добычи, подготовки и перекачки нефтей, характеризующихся повышенной температурой застывания, вязкостью и образованием асфальтосмолопарафиновых отложений на поверхности оборудования, требуют дополнительных энергоресурсов и материальных затрат. Для предотвращения осложнений используются различные физико-химические методы воздействия: тепловая обработка, смешение, ввод химических реагентов, обработка добываемой продукции различными видами физических полей.

Реологические свойства парафинистых нефтей можно значительно улучшить депрессорными присадками – нефтерастворимыми полимерными продуктами, которые при введении в небольших количествах в нефть с повышенным содержанием парафина, способны изменять ее реологические свойства. Эффективность присадок, во многом зависит от состава нефти и соответствия молекулы присадки молекулам компонентов, образующих структуру. Из-за сложности и многообразия составов нефтей ни одна депрессорная присадка не может быть одинаково эффективной для всех типов нефтей. Поэтому в настоящее время подбор присадки проводится индивидуально путем исследования реологических свойств нефтей в лабораторных условиях, определяющих в итоге эффективность присадки.

В работе было исследовано влияние 9 новых полимерных присадок-депрессоров на вязкостно-температурное поведение высокопарафинистой высокозастывающей нефти Ондатрового месторождения (Томская область). Нефть при комнатной температуре является легкой, маловязкой с высоким газовым фактором, однако, за счет повышенного содержания парафинов характеризуется высокой температурой застывания (минус 7,5 °С), в ней отсутствуют асфальтены и содержится порядка 3,5 % мас. смол.

На приборе ИНПН «Кристалл» (ИХН СО РАН) в области отрицательных температур были получены вязкостно-температурные зависимости и данные по температуре застывания исследуемой нефти, обработанной химическими реагентами, являющимися образцами новых перспективных полимерных присадок российского производства (г. Дзержинск) (рис. 1). Присадки вводили в нефть при постоянном перемешивании при комнатной температуре в концентрации 0,03 – 0,05 % мас.

Полимерные присадки созданы на основе полиалкил(C_{16-20})акрилатов и различаются по содержанию активного вещества в растворителе, молекулярной массе полимера, а также модифицирующими добавками азотсодержащих соединений.



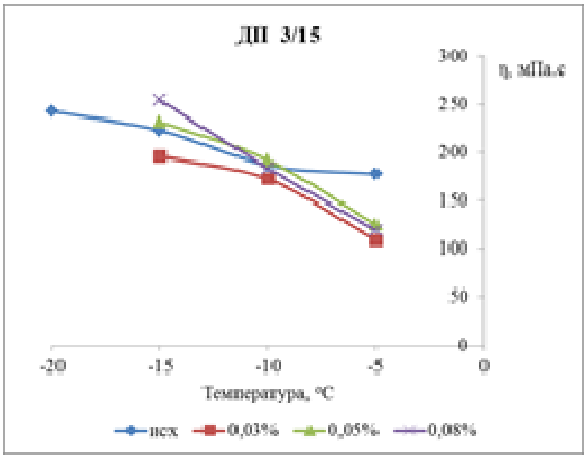
а б

Рис.1. Влияние полимерных присадок ДП1-10 на (а) изменение температуры застывания ΔTз и (б) эффективную вязкость η при температуре нефти минус 10 °С

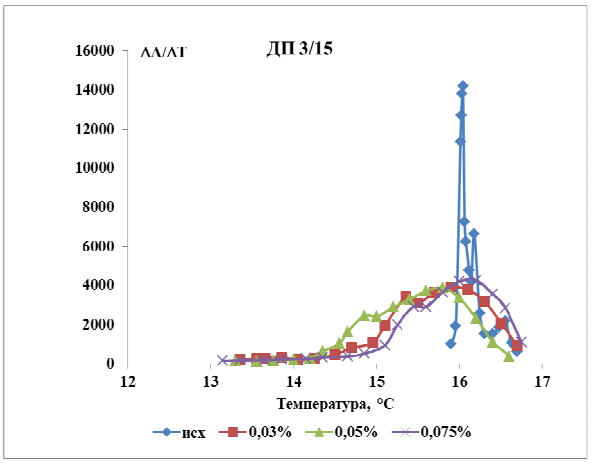
Наибольшей депрессорной активность обладают присадки ДП 1/15, 4/15, 5/15, 6/15 и 10/15, снижающие Тз на 14,1 – 18,2 °С. Максимальный эффект был получен при вводе в нефть 0,05 % мас. ДП5/15 (рис. 1 а). Однако эффективность действия этих же присадок при снижении вязкости в области отрицательных температур существенно отличается – максимальное снижения вязкости на 42 – 56 % достигается при вводе 0,03 % мас. ДП 3/15, 5/15 и 6/15 (рис. 1 б).

Таким образом, только при добавлении 0,03 – 0,05 %мас. присадки ДП5/15, характеризующейся невысокой молекулярной массой полимера (Mn=7000, Mw=8100), наблюдается как значительный эффект снижения эффективной вязкости на 46 %, так и понижения на 18,2 °С температуры застывания ондатровой нефти.

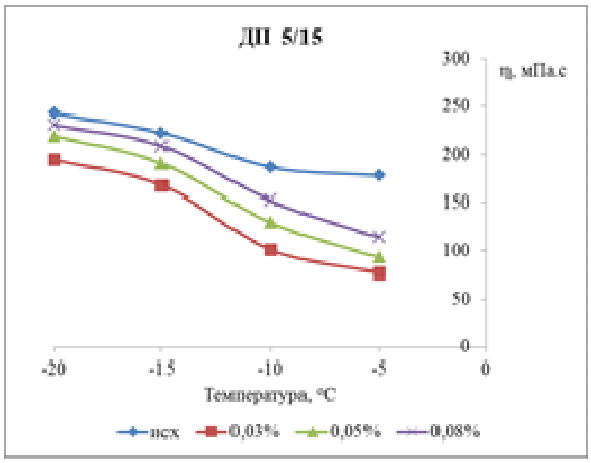
Все исследуемые полимерные присадки препятствуют агрегированию кристаллических парафиносодержащих частиц в процессе охлаждения нефти до температур, близких к температурам застывания. В присутствии присадки кристаллические парафиносодержащие частицы более длительный период удерживаются в дисперсионной среде, и их массовое выпадение также сдвигается в область более низких температур, препятствуя образованию нефтяных отложений на стенках подземного нефтепромыслового оборудования и наземных нефтепроводов.



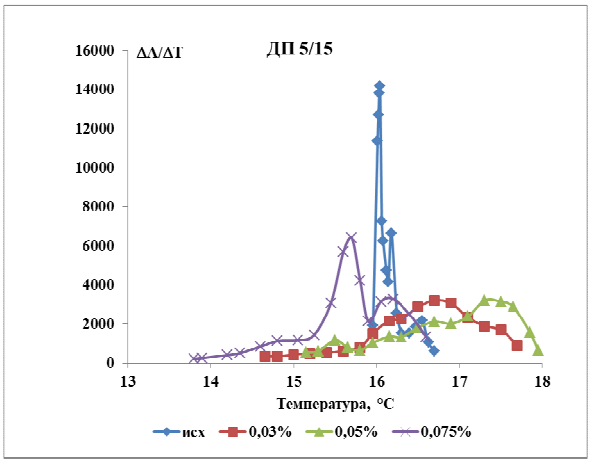
а



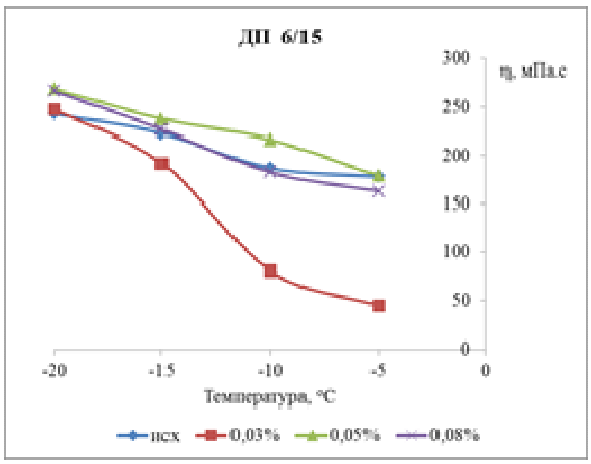
б



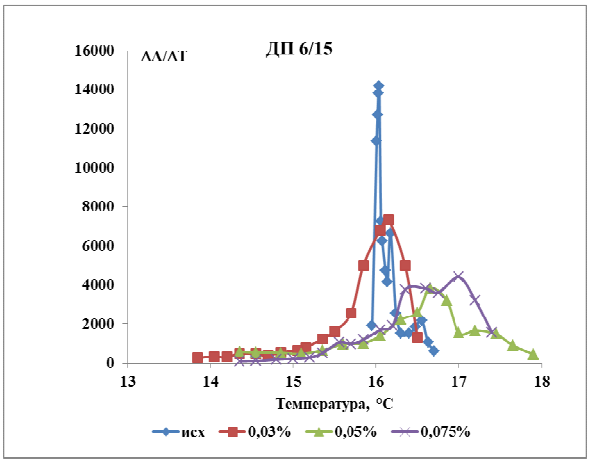
в



в



д



е

Рис. 2. Зависимости вязкости от температуры нефти с добавкой 0,03, 0,05 и 0,075 %мас. ДП 3/15, 5/15 и 6/15 (а,в,д) и их дифференциальные кривые зависимости коэффициента Кк (dA/dT) от температуры обработанной нефти (б,г,е)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-13-00032).

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МАГНИТНОЙ ФАЗЫ В СМЕСИ $LiFe_5O_8$+AL_2O_3.

Э. Тойчбай, А.Л. Астафьев, Е.Н. Лысенко.
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. А.П. Суржиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: astafyev@tpu.ru

THE SENSITIVITY OF THERMOMAGNETOMETRIC ANALYSIS FOR MAGNETIC PHASE DETERMINATION IN $LiFe_5O_8$+AL_2O_3 MIXTURE.

E. Toichbay, A.L. Astafyev, E.N. Lysenko.
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050
E-mail: astafyev@tpu.ru

Abstract. *In this work, the sensitivity of thermomagnetometric method for determination of magnetic phase in a components mixture was estimated by thermogravimetric analysis in magnetic field of pure lithium ferrite and aluminum oxide mixture at various weight ratios of 0.5, 1, 2 wt. %. Samples were investigated with using thermal and X-Ray analysis and it was shown that the thermomagnetometric method allows to determine a ferrite magnetic phase which is not less than 0.5 mass % in analyzed mixture.*

Необходимость оценки фазового состава многокомпонентных магнитных материалов и невозможность корректного разложения рентгеновских отражений фаз с близким параметром решетки приводит к необходимости разработки дополнительного метода. Одним из таких методов является термомагнитометрический анализ. Возможности ТГ метода продемонстрированы в ряде работ как на качественном [1], так и на количественном уровне [2], а также установлена чувствительность данного метода для смеси $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$ +Fe_2O_3 [3].

Данная работа является продолжением работы [3], в которой в качестве исследуемого материала использовался $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$ обладающий максимальной намагниченностью порядка 356 Гс, и направлена на определение применимости термомагнитометрического метода оценки фазового состава для материала, обладающего меньшим значением намагниченности насыщения. В данной работе, в качестве такого материала был выбран $LiFe_5O_8$ обладающий намагниченностью насыщения 264 Гс. Идентификация фаз проводилась в немагнитном материале оксиде алюминия.

Методика эксперимента. Исследованный литиевый феррит изготавливался методом твердофазного синтеза по реакции Li_2CO_3+Fe_2O_3→$LiFe_5O_8$ на воздухе, в печи сопротивления при температуре 900 °С в течении 2 часов. Полученный феррит исследовался на фазовую однородность методом рентгенофазового анализа, который показал 100% содержание конечного продукта синтеза. Литиевый феррит измельчали в агатовой ступке и смешивали путем протирания смеси через сито с промышленным порошком Al_2O_3 в различных весовых пропорциях таким образом, чтобы получились образцы с относительным весовым

содержанием фазы пентаферрита лития равным 0,5, 1, 2 вес.%. Таким образом, образцы представляли собой смесь магнитной и немагнитной фаз общим весом 2 грамма с различным процентным весовым содержанием $LiFe_5O_8$.

Образцы исследовались методом термогравиметрического анализа (ТГ/ДТГ), проводимому на термическом анализаторе STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия), а также исследовались рентгенофазовым анализом на дифрактометре ARL X-TRA с полупроводниковым Si(Li) Пельтье детектором в диапазоне углов 2θ от 10 до 70°. Обработка полученных термогравиметрических кривых проводилась в программном продукте Proteus Analysis (Netzsch, Германия). Рентгенограммы расшифровывались методом полнопрофильного анализа с использование специализированного программного комплекса Powder Cell 2.5.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены ТГ и ДТГ кривые для образцов $LiFe_5O_8$+Al_2O_3 с различным содержанием литиевой ферритовой фазы. Термический анализ кривой для чистого литиевого феррита (рис. 1а) выявил наличие магнитного фазового перехода при температуре 625,3 °C, которая соответствует точке Кюри для $LiFe_5O_8$ [1]. При этом высота скачка на ТГ кривой максимальна и равна 0,353 %. С уменьшением содержания магнитной фазы в смеси (рис. 1б, в, г), наблюдается уменьшение высоты скачка ТГ кривой вплоть до 0,0008% для смеси с 0,5 % содержанием $LiFe_5O_8$ (рис 1г). При этом отчетливо можно оценить положение, высоту и полуширину кривой ДТГ. И как было установлено в работе [2], значения площадей пиков ДТГ можно сопоставить с количественным содержанием фаз в феррите.

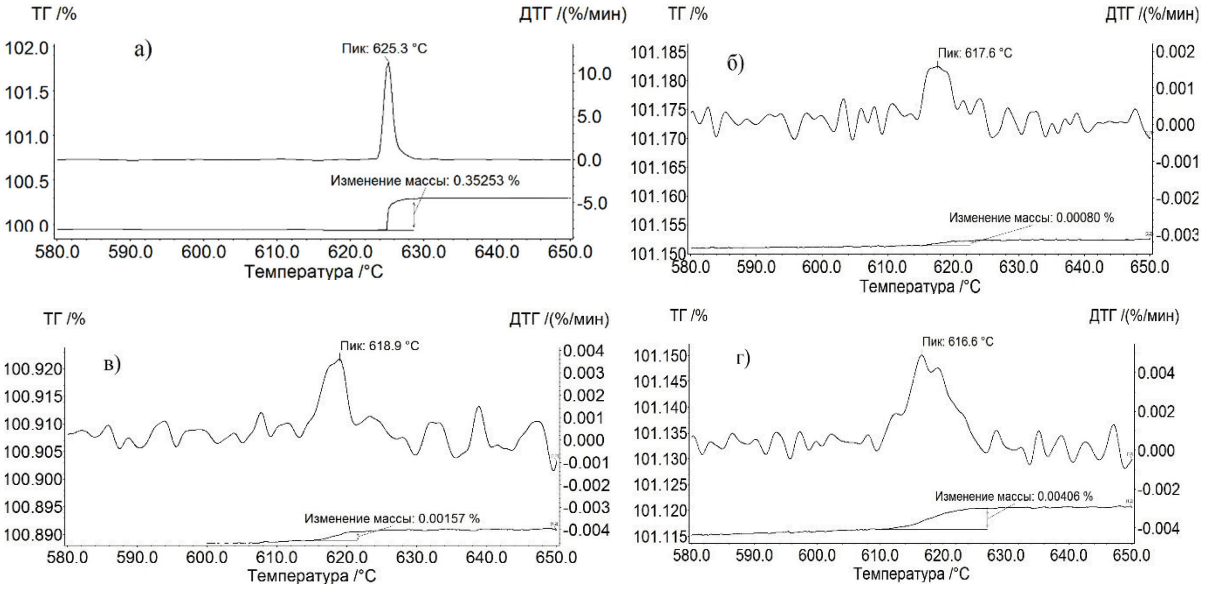


Рис. 1. ТГ/ДТГ зависимости для образцов $LiFe_5O_8$+Al_2O_3 при различном содержании пентаферрита лития в смеси: а) 100 вес.%, , б) 0,5 вес.%, в) 1 вес. %, г) 2 вес.%

Как показано в работе [1, 3], содержание ферритовой фазы определяется по величине скачка в весовой зависимости при прохождении образцом температуры Кюри во внешнем магнитном поле. Как видно из рисунка 1, увеличение содержания магнитной фазы в смеси компонентов ведет к росту значения весового скачка на термогравиметрической кривой. На рентгенограммах (рис. 2) наблюдается

увеличение интенсивности для трех основных рефлексов пентаферрита лития, однако это увеличение не существенное.

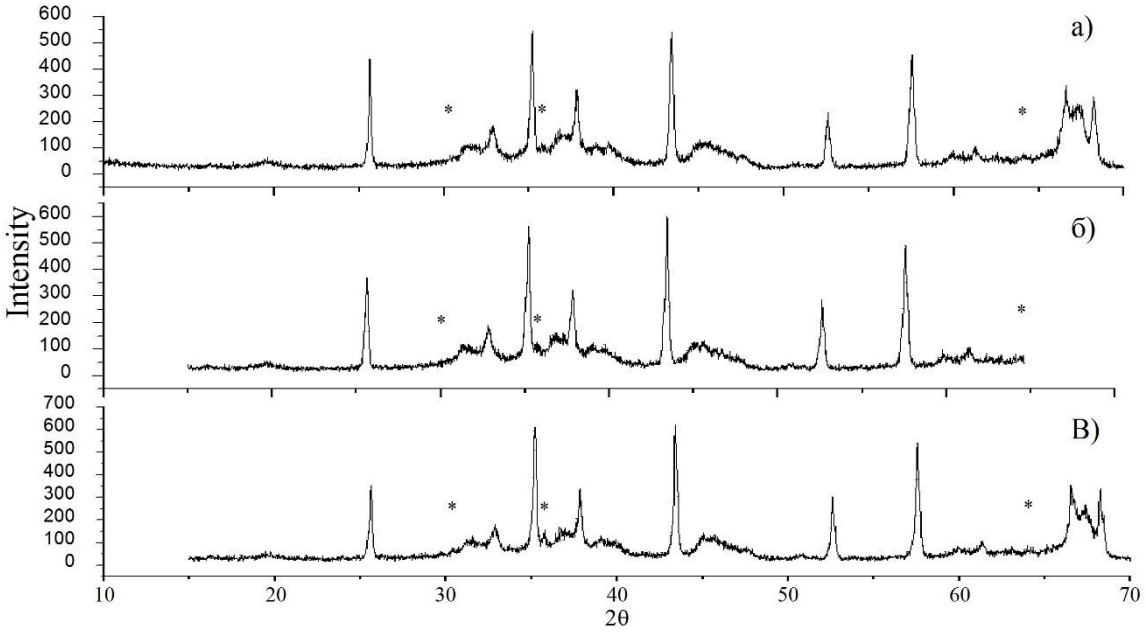


Рис. 2. Рентгенограммы для образцов состоящих из смеси компонентов ($LiFe_5O_8$+Al_2O_3) в различных весовых пропорциях: а) 1 вес.%, б) 1,5 вес.%, в) 2 вес.%. (фаза $LiFe_5O_8$)*

Расшифровка рентгенограмм, для всех исследованных образцов дает значения содержания пентаферрита лития на уровне погрешности метода измерения. Таким образом корректное определение $LiFe_5O_8$ возможно только при 2 и более вес. %.

Таким образом, исследование показало, что метод термомагнитометрического анализа позволяет определить ферритовую фазу не менее чем 0,5 вес. % в смеси с немагнитным компонентом для образцов с намагниченностью насыщения более 264.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Lysenko E.N., Vlasov V.A., Vasendina E.A., Malyshev A.V. Analysis of the phase composition and homogeneity of ferrite lithium-substituted powders by the thermomagnetometry method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013 – Vol. 112. – P. 739–745.
2. Astafyev A.L., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Neudahina N.A. Development of control method for ferrite phase composition using thermomagnetometric analisys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 66. – Paper #012037.
3. Astafyev A.L., Lysenko E.N., Surzhikov A.P. Estimation of thermomagnetometry method sensitivity for magnetic phase determination // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2016. – Vol. 110. – Paper #012090.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ И КИСЛЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО ОТЛОЖЕНИЯ

А.М. Аюрова, Н.Н. Герасимова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

NITROGEN-CONTAINING BASES AND ACIDIC COMPOUNDS OF HIGH-PARAFFINIC OIL AND ORGANIC SEDIMENT

A.M. Ayurova, N.N. Gerasimova

Scientific Supervisor: associate professor, Dr. N.N. Gerasimova

Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Academichesky av., 4, 634055

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

***Abstract**. Distribution and structure the nitrogen-containing bases and acidic compounds of high-paraffinic oil and organic sediment are studied. It is shown that among heteroatomic compounds the content of high-molecular components with strongly developed alkyl replacement is increased. The share of such connections in ARPS is higher, than in oil.*

В связи с увеличением добычи нефтей, обогащенных твердыми парафинами, перед нефтяной отраслью стоят задачи создания технологий эффективного использования такого альтернативного сырья. Разработка новых процессов сдерживается из-за недостатка данных о компонентах высокопарафинистых нефтей. При этом особого внимания заслуживают гетероатомные соединения, в частности, азотсодержащие основания (АО) и кислородсодержащие кислые соединения (КС) высокопарафинистых нефтей. Они являются природными поверхностно-активными веществами и влияют на поведение нефтяной дисперсной системы при техногенном воздействии на нефтяные флюиды [1]. Входя в состав смолисто-асфальтеновых компонентов они могут участвовать в образовании асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), осложняющих добычу и транспорт нефтей. Для определения участия АО и КС в механизме образования отложений необходима детальная информация об их составе и содержании в высокопарафинистых нефтях и в АСПО. В данной работе представлены результаты сравнительного изучения распределения и состава АО и КС в высокопарафинистой нефти и её АСПО.

Исследовали высокопарафинистую нефть с содержанием твердых парафинов (ТП) – 9,2 % мас.), смолисто-асфальтеновых веществ (САВ, 7,8 % мас.), основного азота (Nосн., 0,02 % мас.) и карбоксильных групп (COOH – 0,02 % мас.). Органическое отложение, выделенное методом холодного стержня в лабораторных условиях [2] (выход 17,5 % мас.), характеризуется более высоким, чем исходная высокопарафинистая нефть, содержанием ТП (22,9 % мас.), САВ (11,0 % мас.), Nосн. (0,03 % мас.) и COOH (0,07 % мас.)

АО выделяли из деасфальтенизатов нефти и АСПО по схеме, включающей осаждение высокомолекулярных компонентов газообразным хлористым водородом (АО-1), экстракцию низкомолекулярных компонентов уксуснокислым раствором серной кислоты (АО-2) и жидкостно-адсорбционную хроматографию на оксиде кремния, импрегнированном соляной кислотой, для доизвлечения высокомолекулярных оснований (АО-3 и АО-4) [2]. Преобладают в обоих образцах высокомолекулярные основания со средними молекулярными массами (ММ=718–1090 а.е.м.) (таблица 1). Большую часть оснований составляют АО-3 и АО-4. В нефти с ними связано 32,4, в АСПО–25,6 % отн. основного азота. На долю оснований АО-1 в органическом отложении приходится меньше Nосн., чем в нефти. Количество низкомолекулярных оснований АО-2 в обоих случаях незначительно.

Таблица 1

Выделение азотсодержащих оснований

Образец	ММ, а.е.м.		Выход, % мас.		Содержание Nосн., % мас.		Доля Nосн., % отн.	
	Нефть	АСПО	Нефть	АСПО	Нефть	АСПО	Нефть	АСПО
АО-1	836	793	0,66	0,76	0,75	0,41	24,8	9,2
АО-2	354	365	0,11	0,19	1,54	0,93	8,5	5,2
АО-3	926	1090	5,03	2,06	0,07	0,05	17,6	3,2
АО-4	800	718	0,87	3,04	0,34	0,30	14,8	22,4

Концентраты АО-1, являющиеся сложными смесями соединений, разделяли на растворимые (АО-1гр) и нерастворимые (АО-1гнр) в гексане компоненты [2]. Гексанорастворимые основания обоих образцов имеют меньшие средние молекулярные массы (484–538 а.е.м.), чем гексанонерастворимые (1243–956 а.е.м.). По количеству они не превышают 24 – 39 % от исходных концентратов. То есть, в нефти и АСПО преобладают наиболее высокомолекулярные основания АО-1гнр.

В соответствии с результатами структурно-группового анализа [2] средние молекулы оснований АО-1гр, АО-1гнр, АО-3 и АО-4 представлены полициклическими нафтеноароматическими структурами с различным по величине алкильным замещением (таблица 2). Средние молекулы оснований АО-1гнр характеризуются. повышенной общей цикличностью средних молекул (Ко). Структуры соединений АО-1гр, АО-3 и АО-4 – наименее цикличны. В циклических ядрах средних молекул насыщенные циклы (Кн), как правило, преобладают над ароматическими (Ка). Наиболее развитое алкильное замещение (Сп) имеют средние молекулы высокомолекулярных оснований АО-3 и АО-4, а наименьшее – высокомолекулярные соединения АО-1гнр.

Таблица 2

Структурно – групповой состав высокомолекулярных азотсодержащих оснований

Параметры		Нефть				АСПО			
		АО-1гр	О-1гнр	О-3	О-4	АО-1гр	АО-1гнр	АО-3	АО-4
Число алкильных углеродных атомов в средней молекуле	Сп	9,96	4,48	33,43	20,45	10,11	3,00	47,77	17,09
Кольцевой состав	Ко	5,58	21,83	7,01	8,16	6,28	17,04	5,60	7,28
	Ка	2,33	9,19	4,91	3,34	2,10	6,40	1,06	2,42
	Кн	3,25	12,64	2,10	4,82	4,18	10,64	4,54	4,86

Кислые соединения выделяли из деасфальтенизатов нефти и АСПО методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, импрегнированном КОН [3]. В результате КС сконцентрировались в двух фракциях: КС-1 и КС-2. Выходы кислых соединений из АСПО, выше, чем из нефти (таблица 3). С ними связано более 90 % кислот нефти и АСПО. Соединения характеризуются высокими ММ. По данным ИК-спектроскопии они представлены карбоновыми кислотами, на что указывают полосы поглощения валентных колебаний С=О и ОН групп в областях 1730–1700 и 3300–3100 $см^{-1}$.

Таблица 3

Выделение кислых соединений

Образец	ММ, а.е.м.		Выход % мас.		Содержание СООН, % мас.	
	Нефть	АСПО	Нефть	АСПО	Нефть	АСПО
КС-1	464	490	1,8	14,5	0,59	0,62
КС-2	450	455	1,0	10,1	0,78	0,76

По данным структурно-группового анализа [2] средние молекулы кислых соединений нефти и органического отложения являются алкилзамещенными полициклическими нафтеноароматическими структурами (таблица 4). Существенных различий в размерах циклических ядер КС нефти и АСПО не наблюдается. Однако молекулы кислых соединений, входящих в состав органического отложения имеют более развитое алкильное замещение.

Таблица 4

Структурно-групповой состав кислых соединений

Параметры		Нефть		АСПО	
		КС-1	КС-2	КС-1	КС-2
Число алкильных углеродных атомов В средней молекуле	Сп	7,0	2,51	8,78	8,82
Кольцевой состав	Ко	5,98	6,52	5,99	5,00
	Ка	3,57	1,54	2,76	1,50
	Кн	2,41	4,98	3,20	3,50

Таким образом, АО и КС высокопарафинистой нефти характеризуются повышенным содержанием высокомолекулярных компонентов с сильно развитым алкильным замещением. Доля таких соединений в АСПО выше, чем в нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2004. – 112 с.
2. Аюрова А.М., Герасимова Н.Н. Азотистые основания высокопарафинистой нефти и асфальто-смоло-парафинового отложения // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды XII Международн. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2015. – С. 335–337.
3. Ершов В.А., Жильцов Н. И., Захарова Т.Ф., Самохвалова Г.И. Применение импрегнированного силикагеля для получения нефтяных кислот //Сб. Проблемы нефти и газа Тюмени. Тюмень, 1980. – Т. 47. – С.50.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Е. Бабенков, В.В. Отмахов

Научный руководитель: профессор, д.т.н., В.И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет

Россия, г. Томск, просп. Ленина, 36, 634050

E-mail: denis_babenkov@list.ru

DEVELOPMENT OF ARC ATOMIC-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS TECHNIQUES FOR PHYSICAL–CHEMICAL RESEARCH METHODS OF GLASSY AND CERAMIC MATERIALS

D.E. Babenkov, V.V. Otmakhov

Scientific supervisor: Prof., Dr. V.I. Otmakhov

National research Tomsk state university, Faculty of chemistry

634050 Russia, Tomsk, prosp. Lenina, 36

E-mail: denis_babenkov@list.ru

Abstract. *This work considers the problems of creating arc atomic-emission spectral analysis technique for investigations of glassy and ceramic material. Techniques were created on the basis of complex approach, which contain thermodynamic and kinetic modeling of high-temperature hetero-phase processes in plasma of arc discharge. Parameters of plasma were estimated by program complexes and optimal conditions for stabilization of atom analytical signals were selected. Prior metrological attestation of techniques was carried out.*

В настоящей работе рассмотрены вопросы создания методик элементного дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа для исследования стекловидных и керамических материалов. Методики создавались на основе комплексного подхода, включающего термодинамическое и кинетическое моделирование высокотемпературных гетерофазных процессов, протекающих в плазме дуговых разрядов. С помощью программных комплексов рассчитаны параметры плазмы и подобраны оптимальные условия стабилизации аналитических сигналов атомов. Проведена предварительная метрологическая аттестация методик, доказывающая правильность выбранных подходов.

В процессе получения стекловидных и керамических материалов с наилучшими эксплуатационными характеристиками особая роль отводится аналитическому контролю на всех стадиях производства. Попадание неконтролируемых примесей, либо нарушение химического состава вводимых добавок с неизбежностью приводят к браку в изделиях. Для создания методик, позволяющих одновременно охватить все возможные примеси и установить точное содержание вводимых добавок, целесообразно использовать метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [1–3]. Целью настоящих исследований является разработка методик прямого определения модифицирующих добавок и контролируемых примесей в стекловидных и керамических материалах.

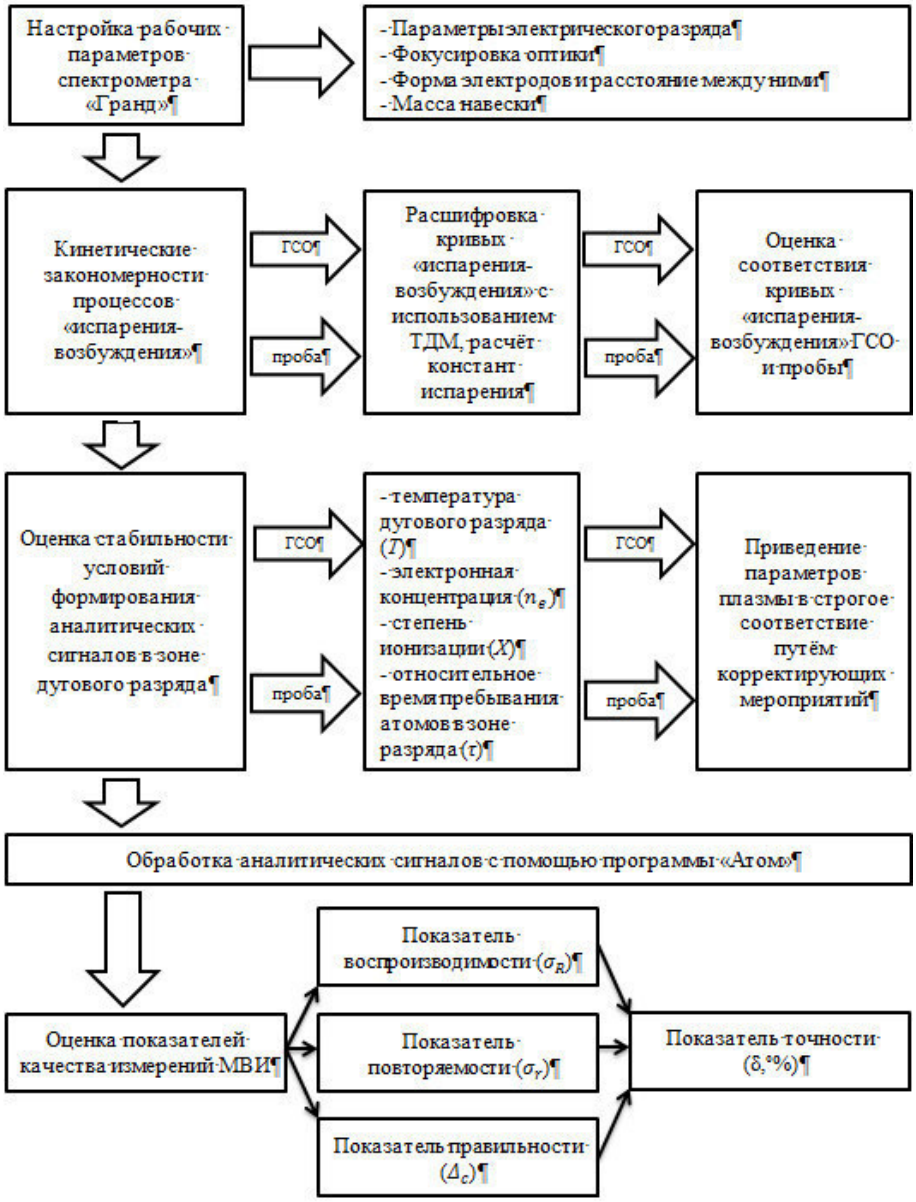


Рис. 1. Структурно-модельная схема создания методики для метода дугового атомно-эмиссионного анализа

В настоящей работе при создании методик спектрального анализа для физико-химических методов исследования стекловидных и керамических материалов предложена структурно-модельная схема проведения комплекса мероприятий, предшествующих метрологической аттестации методик, направленных на оптимизацию дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа (рис.1). После настройки рабочих параметров спектрального комплекса «Гранд» НПО «Оптоэлектроники», Россия, целесообразно начать кинетическое моделирование процессов «испарения-возбуждения» атомов. Характер поступления атомов в зону разряда и их уход из зоны можно оценить по виду кривых «испарения-возбуждения», которые строятся путем развертки спектра во времени. Если кинетические кривые имеют вид похожий на кривую Гаусса, атом равномерно поступает в зону разряда и равномерно ее покидает. Данный характер кривых «испарения-возбуждения» способствует проведению анализа с хорошими метрологическими характеристиками. Однако часто из-за матричных влияний при анализе объектов со сложной матрицей равномерность поступления атомов в зону разряда нарушается, и, как

следствие, кинетические кривые стандартов и пробы не совпадают, что противоречит основному принципу применимости стандартов, который говорит о том, что стандарты должны быть приведены в строгое соответствие с анализируемой пробой. Для устранения данного несоответствия подбираются различные добавки, которые получили название «буферных смесей». Хорошо зарекомендовали себя «буферные смеси» солей щелочных металлов, которые в небольшом количестве вводятся в пробу и стандарты. Но все-таки, основным условием проведения достоверного спектрального анализа с заданными метрологическими характеристиками является стабильность дугового разряда, которая характеризуется следующими параметрами: температурой дугового разряда, электронной концентрацией, степенью ионизации атомов и относительным временем пребывания атомов в зоне разряда. Эти характеристики должны быть стабильными для стандартов и определяемой пробы. Параметры плазмы дугового разряда рассчитывали по специально написанной для этих целей программе «Плазма». Важность стабильности протекания дугового разряда заключается в том, что в зоне разряда при высоких температурах порядка 7000 К почти всегда происходит ионизация атомов. Поэтому в зоне разряда мы имеем некоторое равновесие между содержанием атомов и ионов одного и того же элемента. А потому небольшой скачок, приводящий к изменению параметров плазмы, приведет к смещению этого равновесия, и, как следствие, к занижению либо увеличению аналитического сигнала атома, если анализ проводится по атомной линии, или иона, если по ионной линии. Стабильность дугового разряда съемки спектров стандартов и пробы достигается путем правильного выбора варианта подготовки. После приведения в соответствие кинетики поступления атомов в зону разряда и параметров плазмы при анализе стандартов и пробы с помощью программного обеспечения спектрометра «Гранд» (программа «Атом») проводятся дополнительные мероприятия по оптимизации проведения анализа. С помощью программы «Атом» осуществляется оптимальный подбор спектральных линий, вариант построения калибровочных графиков, введение внутреннего стандарта, вычитание холостого опыта и т.д. На заключительном этапе, в соответствии со структурно-модельной схемой, приступаем к оценке показателей качества измерений в соответствии с РМГ 61-2010г. В результате проведенной метрологической аттестации показатель точности не должен превышать 25 отн.%. На основе предложенных подходов разрабатывается пакет методик для керамических, композиционных, стекловидных и керамоматричных материалов, а также керамических покрытий, полученных методом микродугового оксидирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В., Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 9. – С. 589-593.
2. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа оксидно-силикатных материалов // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 8. – С. 799–804.
3. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Бабенков Д.Е, Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа тугоплавких керамик на содержание регламентируемых примесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014, № 4. – С. 28–32.

ABSTRACT TITLE: DECREASE IN EMISSIONS OF GREENHOUSE GASES THROUGH PRODUCTION WASTE MANAGEMENT

L.N. Babich

Scientific Supervisor: associate professor, Ph.D. Yu. V. Borodin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 634050, str. Lenin, 30

E-mail: lusee1995_2011@mail.ru

НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ЧЕРЕЗ УПРАВЛЕНИЕ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА

Л.Н. Бабич

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ю.В. Бородин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск пр. Ленина 30, 634050

E-mail: lusee1995_2011@mail.ru

Аннотация. *В настоящее время население мира растет очень быстро. Такой рост населения способствует высокому загрязнению окружающей среды. Сжигание углеводородного топлива неизбежно ведет к накоплению в атмосфере углекислого газа и усилению парникового эффекта.*
Цель исследования заключалась в оценке возможности использования в производственном цикле вторичной переработки использованных ПЭТ бутылок как варианта утилизации отходов, который может существенно уменьшить экологические проблемы, связанные с отходами пластиковых бутылок. Количество парниковых газов может быть сокращено за счет отказа от захоронения и сжигания в пользу переработки. Переработка является экологически более предпочтительной для утилизации ПЭТ продуктов.

The combustion of hydrocarbon fuels on scales of planet conducts to an increase in the content of the dioxide of carbon CO_2 in the atmosphere. according to the data of German physical society the content CO_2 it increased in 100 years, beginning from 1850 through 1950 by ~15% and then it rose yearly to 1988 to ~0,3–0,5%. At the beginning of this century it already has to exceed 390 ppmv.

The increase in the maintenance of CO_2 (and also NO_2, CH_4 and some other gases) in the atmosphere conducts to greenhouse effect. It is connected with what the content of carbon dioxide in the atmosphere generally defines a share of the thermal radiation of Earth going to space. With increase in the maintenance of CO_2 in the atmosphere this share decreases. Because of it there is a shift of dynamic balance towards the general warming on Earth. In the recent decades greenhouse effect and its likely consequences are studied in the entire world by many specialized academic institutions and are analyzed by outstanding specialists. Forecasts are not consoling. Grand average warming up to 1–2 K, expected in the next decades, it will cause the completely catastrophic planetary consequences: the melting of the glaciers of the Arctic and Antarctic, a sharp climate change on the Earth.

The production of different forms of polymers has absolutely different energy consumption and a volume of emissions. On this stage it was examined the production of PET bottles for calculating the ecological profile at the stage of the production (Table 1).

Production Stage – Emissions and Energy Requirements for producing a 1L PET bottle.

Table 1

Environmental Profile for PET – PET Production Stage

Raw material	Oil & natural gas	Main Product	1kg PET is produced
Energy	83,8 MJ/kg	Solid waste	0,045130 kg/kg
Transport	0,2 MJ/kg	Emissions	CO_2-2330 g/kg; SO_x-25 g/kg; NO_x -20,2 g/kg; CO-18 g/kg HCs-40 g/kg

Disposal of PET plastic bottle Waste. Plastic waste can be disposed-off using different kinds of methods: recycling, export of waste to the landfill, incineration. Recycling was also one of the improvement methods to be considered in this study. Important to note, that recycling activities will reduce the waste generated to the earth and eventually lessens the risks of environmental burdens caused by the PET bottle [1, 2, 3].

PET Waste Recycle – Emissions and Energy Requirements. Where reuse is not the most environmentally sound way of extracting value from plastic bottle wastes, an alternative is to recycle them into feedstock or into energy recovery so that their intrinsic value is not lost. These two technological methods of plastic waste recovery have been developed in the industrialized countries on a large scale, mechanical recycling and incineration with energy recovery. Once the recyclates have been cleaned and shredded, the process is much the same as for the production of the PET plastic bottles from feedstock. Most plastics are recycled mechanically, but chemical recycling is at a developmental stage. Plastic bottles are the main type of plastics collected and recycled from household waste. During the process of recycling, energy is required and emissions are released to environment.

Global Warming. Table 2 presents the environmental impact for a 1kg PET bottle treated with different waste disposal methods. Global warming is the rising of the global temperature due to emissions of greenhouse gases. The only greenhouse gas emissions of any significance in the manufacture and disposal stages of the PET bottle are carbon dioxide and methane. Based on the results in Table 2, the order of preference is that recycling is better than incineration and landfilling in terms of energy and emissions. The emissions contributing to global warming for incineration of PET bottle is rather similar to the emission for landfilling. This is because all the fossil carbon is released during incineration, as well as during landfilling.

PET can also be co-incinerated with other combustible products from the waste stream which will give even greater contributions to the reduction of greenhouse gases by the prevention of the emission of methane gas from landfills. Methane has a global warming potential of 30 times that of CO_2 [3. This is why the prevention of waste going to landfill is a key measure to reduce the greenhouse gas emissions.

Table 2

Environmental impact for different treatment methods of the PET bottle

Environmental Impact	Waste Recycled	Waste to Landfill	Waste Incinerated
Global Warming (kg CO_2-eq)	3,33	47	4,3

Example of Calculation for Global Warming Value

Process X releases 2.495 kg CO_2 and 0.040016 kg CH_4

The equivalency factors are the 100-year Global Warming Potentials (GWPs):

Q global warming-CO_2 = GWP CO_2 = 1 g CO_2

Q global warming-CH_4 = GWP CH_4 = 21 g CO_2/ g CH_4. The potential contribution to global warming of methane is:

Q global warming-CH_4 =21 g CO_2/ g CH_4 x 40 g = 840 g CO_2-Eq.

The total contribution of Process X to global warming is:

Total global warming = (2,495 + 840) kg CO_2 = **3, 33 kg CO_2-Eq.**

Summary. PET bottle plastics make a valuable contribution to the way we live, but as a society we need to find ways of using these plastics more wisely. The way we make, use and dispose of PET plastic bottles should have a minimal impact on the environment. Some of the methods to reduce the impacts on the environment are:

1) A greener plastics industry

The manufacture of plastic materials is one of the major industries with potential for serious pollution to the surrounding environment. Different types of plastics manufacturing processes and disposal methods will contribute to different effects on the environment. Therefore, government agency must ensure that industry operates in a way that minimises adverse effects on people and the environment, and contributes to the achievement of sustainable development.

2) Reducing the waste generation

As a society, we are generating an increasing amount of waste. As with other materials, more must be done to reduce the amount of PET plastic bottle waste we produce. There has been a shift towards a ‘disposable’ culture, and the lower cost of plastics may have contributed to this and the associated growth in waste.

3) Practicing recycling habit

The attitude of the public in recycling practices should be improved. The public should be well informed of the importance to recycle. Environmental influences appear particularly effective among members of the public who have a “strong belief in personal responsibility and influence, as well as the power of self-determination”. The public would recycle more if they had a greater understanding of the environmental benefits of recycling.

REFERENCES

1. Ncube A. (2012, June 7–9) Life cycle assessment of PET bottle as a way of saving energy [Electronic version]. Design Strategy of Young Science and Innovation Environment for Russian Power Industry Proceedings, pp. 183-196. Retrived February 20, 2016 from http://portal.tpu.ru/science/konf/studschool/sbornik/sbornik2.pdf.
2. Ncube A., Borodin Y. (2012, September 18-21) Life cycle assessment of polyethylene terephthalate bottle. 7th International Forum on Strategic Technology: Proceedings: in 2 vol., pp. 64–69.
3. Borodin Yu.V., Aliferova T.E., Ncube A. (2015) Management Through Life Cycle Assessment of Products. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 81: Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials. Retrived February 21, 2016 from http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012085.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕШАННОГО ГИДРОКСИДА ОЛОВА-МАГНИЯ $MgSn(OH)_6$

С.К. Багавиева, А.В. Логинов, А.И. Апарнев
Научный руководитель: д.х.н. Н.Ф. Уваров
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20, 630073
E-mail: svetlanakamilevna@mail.ru

STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF MIXED TIN-MAGNESIUM HYDROXIDE $MgSn(OH)_6$

S.K. Bagavieva, A.V. Loginov, A.I. Aparnev
Scientific Supervisor: Dr. Sci., N.F. Uvarov
Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marks, 20, 630073
E-mail: svetlanakamilevna@mail.ru

Abstract. *Magnesium hexahydroxystannate (IV) was prepared by sol-gel method as a precursor for synthesis of tin oxide(IV) – based nanocrystalline and mesoporous materials. Intermediate and final products of the thermal decomposition of $MgSn(OH)_6$ were characterized using methods of X-ray diffraction and thermal analysis.*

Одним из наиболее бурно развивающихся в последнее время направлений целенаправленного синтеза функциональных оловосодержащих оксидных материалов является золь-гель технология, которая позволяет контролировать отдельные этапы формирования первичных частиц фаз смешанных оксидов, их агрегацию и кристаллизацию. Кроме того, модификация нанодисперсной системы диоксида олова за счет введения новых фаз, приводящая к образованию неоднородных по структуре и составу наногетерогенных материалов или нанокомпозитов, позволяет повысить стабильность микроструктуры и способствуют уменьшению размера зерен [1–2].

Известно, что двойной гидроксид состава $MgSn(OH)_6$ обладает протонной проводимостью [3]. Кроме того, $MgSn(OH)_6$ можно использовать в качестве прекурсора для синтеза нанокристаллического станната магния. Последний вызывает значительный интерес из-за широкого спектра его применения в различных областях, включая керамические диэлектрические материалы, газовые и жидкостные датчики, термически стабильные конденсаторы и электродные материалы батарей [4]. Нами проведена работа по синтезу двойного гидроксида $MgSn(OH)_6$ с целью изучения продуктов его термического разложения.

В настоящей работе использован наиболее доступный и простой по исполнению метод получения прекурсора $MgSn(OH)_6$ – метод совместного осаждения из растворов солей.

Двойной гидроксид олова-магния был получен путем совместного осаждения олова(IV) и магния из солянокислых растворов $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ при нейтрализации их водным раствором 6 М аммиака при перемешивании при pH = 10. Полученные осадки отделялись центрифугированием, промывались дистиллированной водой, сушились на воздухе при 60°С, а затем прокаливались в интервале температур 120–1000°С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного образца и продуктов термического разложения проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 Advance с использованием излучения $Cu_{K\alpha}$. Идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF2. Расчет параметров кристаллической решетки проводили с помощью программы Powder Cell 2.0. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили в области температур 25-1000°C с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH Jupiter STA 449C, сопряженного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (TG-QMS) в потоке аргона (99,999%).

По данным РФА дифрактограмма свежеосажденного образца $MgSn(OH)_6$ соответствует кристаллической структуре типа шенфлисита (рис. 1, слева) с кубической элементарной ячейкой (пространственная группа симметрии $Pn\bar{3}m$). Значение параметра решетки, a = 0,7761 нм, хорошо согласуется с литературными данными a = 0,7770 [5] и a = 0,7755 нм [6], файлы PDF2 №№ 74-366 и 9-27, соответственно.

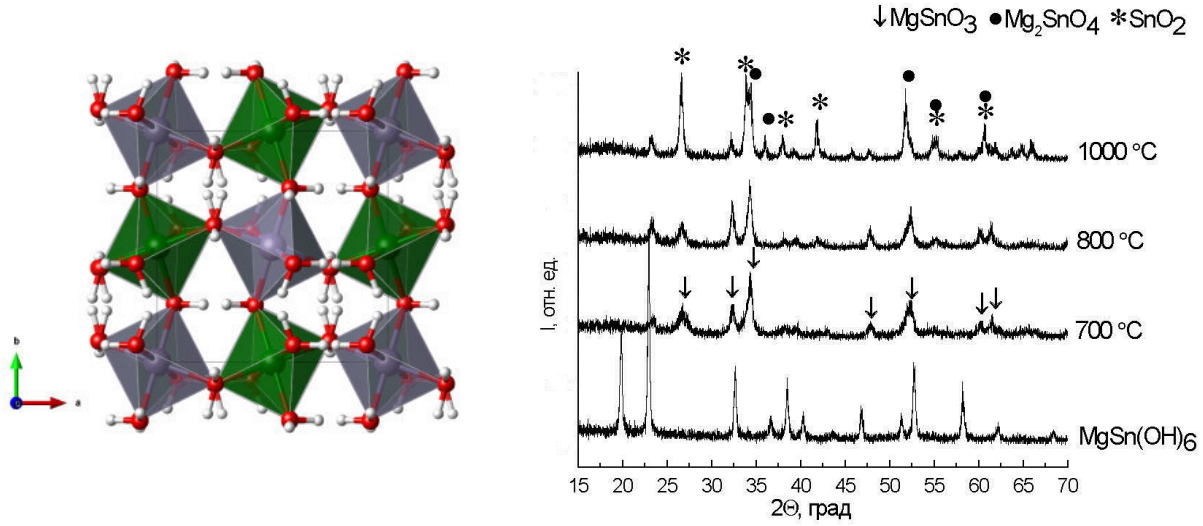


Рис. 1. Слева – кристаллическая структура шенфлисита. Справа – дифрактограммы образца $MgSn(OH)_6$ и продуктов его термического разложения после прокаливания при 700, 800 и 1000°C

Размер частиц, оцененный по уширению пиков с помощью формулы Шеррера, составляет примерно 40 нм, т.е. свежеосажденные кристаллиты двойного гидроксида относительно малы и, судя по их размерам, полученное соединение может быть отнесено к классу нанокристаллических веществ.

Термическое разложение двойного гидроксида $MgSn(OH)_6$ и процессы, происходящие при его дальнейшем нагревании, были изучены методом ДТА (рис. 2).

При температурах 140-300 °C наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы связанной с дегидратацией исходного образца. По данным РФА, образец, полученный прогревом гидроксида при 300 °C в течение 2 час, представляет собой рентгеноаморфный продукт. При дальнейшем нагревании образца наблюдается резкий экзотермический эффект при 680-700 °C, связанный с распадом аморфной фазы и ее кристаллизацией в фазу кристаллического станната магния $MgSnO_3$, что подтверждается результатами РФА (рис. 1, справа). Кристаллический $MgSnO_3$ обладает структурой типа ильменита ($FeTiO_3$, пространственная группа $R\bar{3}$) и характеризуется малыми размерами зерен, 40-50 нм, близкими по величине к размерам зерен двойного гидроксида. На дифрактограмме также наблюдаются

уширенные пики нанокристаллического диоксида олова, что указывает на сложный механизм кристаллизации аморфного продукта. Прокаливание при 1000 °С приводит к разложению $MgSnO_3$ с образованием фазы SnO_2 и фазы Mg_2SnO_4 со структурой шпинели.

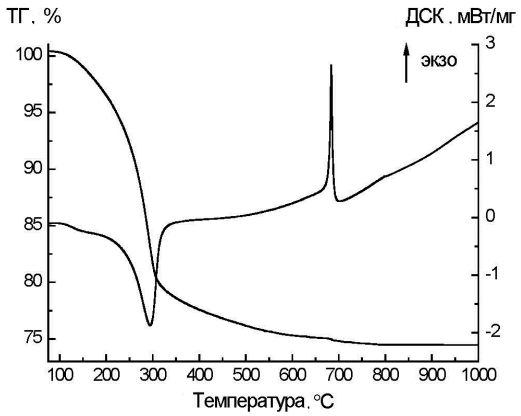


Рис. 2. Кривые дифференциального термического анализа свежеосажденного $MgSn(OH)_6$

Следует отметить, что даже после прогрева при 1000°С, размер частиц диоксида олова в композитах не превышал 100 нм, что указывает на высокую стабильность наноструктуры и открывает возможности использования композитов и нанокомпозитов на основе диоксида олова в практических применениях.

В частности, функциональные нанокомпозиты на основе диоксида олова различных составов типа SnO_2-$MgSnO_3$ и SnO_2-Mg_2SnO_4. перспективны для использования в качестве твердых композиционных электролитов. Кроме того, смешанный двойной гидроксид $MgSn(OH)_6$ может быть использован в качестве прекурсора для синтеза нанокристаллических темплат на основе SnO_2.

Работа проведена при поддержке проекта № 10.1151.2014/К, выполняемого в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48(1). – P. 1–29.
2. Yitai, Q., Yuan, H., Chengyun, W., Zuyao, C., Bing, L., Chengao, F. On the thermal stability of pure and doped SnO_2 ultrafine particles // Nanostructured Materials. – 1992. – Vol. 1, No. 4. – P. 347–353.
3. Hrudananda Jena, Govindan Kutty, K.V., Kutty T.R.N. Ionic transport and structural investigations on $MSn(OH)_6$ (M = Ba, Ca, Mg, Co, Zn, Fe, Mn) hydroxide perovskites synthesized by wet sonochemical methods // Materials chemistry and physics. – 2004. – Vol. 88, No. 1. – P. 167–179.
4. Rashad, M.M., El-Shall, H. Effect of synthesis conditions on the preparation of $MgSnO_3$ powder via co-precipitation method // Powder Technology. – 2008. – No. 183. – P. 161–168.
5. Faust, G.T., Schaller, W.T. Schoenfliesite, $MgSn(OH)_6$ // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1971. – Bd. 134, – P. 116–141.
6. Strunz, H., Contag, B. Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg, Ca[$Sn(OH)_6$] und duren Kristallstruktur // Acta Crystallografphica. – 1960. – Vol. 13, iss. 8. – P. 601–603.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТОВ, СВЯЗАННЫХ ЧЕРЕЗ ЭФИРНЫЕ МОСТИКИ В МАСЛАХ ПРИРОДНОГО БИТУМА

О.С. Баканова[1], А.А. Орешина[2], В.Р. Антипенко[1]

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Р. Антипенко

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [1]avr@ipc.tsc.ru, [2]sasha.oreshina.94@mail.ru

PROCEDURE FOR IDENTIFYING STRUCTURES OF FRAGMENTS BONDED VIA ETHER AND ESTER BRIDGES IN OILS OF NATURAL BITUMEN

O.S. Bakanova[1], A.A. Oreshina[2], V.R. Antipenko[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.R. Antipenko

[1]Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634055

[2]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [1]avr@ipc.tsc.ru, [2]sasha.oreshina.94@mail.ru

Abstract. *The urgency of the discussed issue is due to the necessity to obtain and summarize the information on the composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources – heavy high-viscosity crudes and natural bitumen, to identify ways their genesis and to solve the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained. The main aim of the study was to develop a procedure for identifying compositions and structures of molecular fragments bonded via C–O linkages in ether and ester bridges in oily components of natural bitumen. The methods used in the study: a chemical reactions of ether and ester linkages ruptures using BBr_3, analysis of the formed organic bromides with gas chromatography-mass spectrometry. The initial oils were also characterized by gas chromatography-mass spectrometry. Two isomers of monobromide and dibromides of alkyltrimethyl benzenes homologues series C_{13}-C_{21} were identified in the reaction products. Among the mono- and dibromides of alkyltrimethyl benzenes we have identified the derivatives of C_{13}–C_{17} homologues which were absent in the initial oils. Therefore unlike homologues C_{18}–C_{21} these homologues in the initial oils were completely linked with other fragments of the complex high-molecular components via one or two ether and ester bridges. In addition analyzing the results of the gas chromatography-mass spectrometry we have revealed that mass-spectra of certain peaks contained ions corresponding to mono- and dibromides of naphthalene, phenanthrene, dibenzothiophene and their homologues. Therefore some of the mentioned types of the compounds were bonded in complex high-molecular components of the initial oils via one or two ether and ester bridges.*

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых являются биодеградированными, необходима для выявления путей их генезиса, решения проблем их добычи, транспортировки, переработки и рационального использования [1]. Использование селективных химических реакций для разрыва сульфидных и эфирных мостиков [2], а также термической деструкции масел в условиях двухступенчатого флэш-пиролиза (300, 600 °С, 15 с) [3] в сочетании с анализом полученных продуктов газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) в режимах «off-line» и «on-line» позволило установить, что алканы, алкилтриметилбензолы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны, фенантрены, бензо- и дибензотиофены присутствуют в маслах нефтей и природных битумов не только в молекулярной форме, но и в виде химически связанных структурных фрагментов в составе сложных высокомолекулярных компонентов. Следует, однако, отметить, что разрыв эфирных мостиков в присутствии BBr_3 сопровождается образованием бромидов органических соединений, которые перед ГХ-МС-анализом подвергают восстановлению алюмогидридом лития. При этом атом брома в молекуле замещается на атом водорода [2, 4]. При низком относительном содержании в маслах «связанных» структурных фрагментов изменения в составе анализируемых типов соединений при сравнительном ГХ-МС анализе исходных масел и продуктов их химической модификации могут оказаться незамеченными. Кроме того, при использовании описанной методики информация о числе эфирных мостиков, связывающих упомянутые структурные фрагменты, теряется на стадии восстановления бромидов.

В настоящей работе предложен лишенный вышеназванных недостатков альтернативный вариант методики, в котором исключена стадия восстановления бромидов. Бромпроизводные структурных фрагментов, которые находились в исходных маслах в связанном через эфирные мостики виде, достаточно легко определяются в смеси других органических соединений при ГХ-МС-анализе продуктов селективной реакции по наличию в их масс-спектрах характерных дублетов и триплетов, обусловленных примерно одинаковым относительным содержанием стабильных изотопов брома (^{79}Br и ^{81}Br).

Исследования проведены на маслах природного битума Ашальчинского месторождения (МАБ), расположенного на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Методики выделения МАБ из природного битума и селективного разрыва С–О связи эфирных мостиков в компонентах МАБ изложены в [2]. Полученные продукты бромирования после очистки жидкостно-адсорбционной хроматографией от кислородсодержащих полярных примесей были проанализированы методом ГХ-МС с использованием DFS прибора «TERMO-Scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR5MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Газ носитель - гелий.

В неполярной фракции продуктов бромирования (МАБ-БР-НФ) с использованием ГХ-МС идентифицированы моно- и дибромиды гомологического ряда алкилтриметилбензолов (АТМБ) от АТМБ-C_{13} до АТМБ-C_{21} (Рис. 1). Наличие в масс-хроматограмме по характеристическим ионам с m/z=211+213 двух рядом стоящих пиков (Рис. 1), скорее всего, обусловлено наличием двух изомеров монобромида гомологов АТМБ, отличающихся положением атома брома в молекуле.

Важно отметить, что среди моно- и дибромидов присутствуют производные гомологов АТМБ состава C_{13}–C_{17}, которые отсутствовали в исходном МАБ. Следовательно, эти гомологи, в отличие от гомологов

состава C_{18}–C_{21}, в исходных маслах были полностью связаны с другими фрагментами сложных высокомолекулярных образований одним или двумя эфирными мостиками.

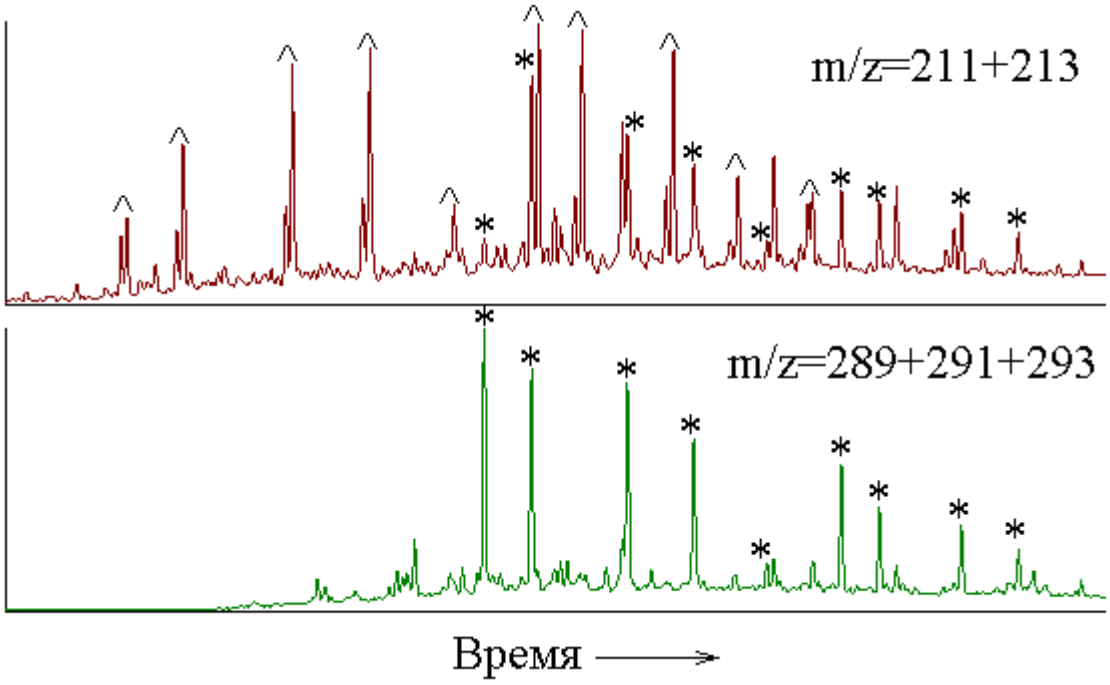


Рис. 1. Масс-хроматограммы МАБ-БР-НФ по характеристическим осколочным ионам монобромидов (^) и дибромидов (*) алкилтриметилбензолов

Кроме того, при анализе результатов ГХ-МС установлено, что в масс-спектрах некоторых пиков присутствуют ионы, соответствующие моно- и дибромидам нафталина, фенантрена, дибензотиофена и их гомологов. Следовательно, некоторая часть перечисленных типов соединений была связана в сложных высокомолекулярных образованиях изученных масел одним или двумя эфирными мостиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
2. Антипенко В.Р., Чешкова Т.В. Состав соединений, связанных через эфирные и сульфидные мостики в маслах природного битума Ашальчинского месторождения // Известия Томского политехнического университета. − 2014. − Т. 324. − № 3. − С. 16−21.
3. Антипенко В.Р., Баканова О.С., Меленевский В.Н., Ельчанинова Е.А. Состав «связанных» соединений в маслах биодеградированных нефтей по результатам их «on-line» флэш-пиролиза // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. − 2015. – Т. 326. – № 6. – С. 46–55.
4. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens // Energy & Fuels. – 1999. – V.13. – № 2. – P. 248–265.

КОНСТРУИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ С НАНЕСЕННЫМ В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМ НЕОРГАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

Т.А. Баранова, А.К. Чубенко, А.И. Мамаев, В.А. Мамаева
Научный руководитель: профессор, д-р хим. наук А.И. Мамаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: konstantinova.ta9@gmail.com

CONSTRUCTION OF COMPOSITIONAL HEAT-RESISTANT MATERIALS BASED ON METAL WITH NON-METALLIC INORGANIC COATINGS DEPOSITED IN MICROPLASMA REGIME

T.A. Baranova, A.K. Chubenko, A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Mamaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: konstantinova.ta9@gmail.com

***Abstract**. In this paper presents the construction heat-resistant coating on the valve metal alloys. The method of metallization nanostructured non-metallic inorganic coatings to make them heat and conductive properties. Research the process of destruction coatings under the conditions of thermal shock.*

На сегодняшний день актуальным является вопрос конструирования материалов, позволяющих работать без разрушения в условиях высоких и повышенных температурах.

Особый интерес, в этой связи, представляет сравнительно новый класс покрытий – наноструктурные неметаллические неорганические покрытия (ННН-покрытия) [1], получаемые в условиях локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз металл – раствор электролита, сопровождающийся эффектами микроплазменных разрядов. На основе данного класса ННН-покрытий возможно создание композиционных материалов различного состава и назначения [1]. Применение таких материалов в качестве конструкционных представляется перспективным для электроники, микроэлектроники, микромашин, а так же для военной, космической техники и общего машиностроения.

Кроме того, метод пошагового микроплазменного текстурирования [2-5] является одним из наиболее оптимальных способов текстурирования поверхности вентильных металлов и способом управления границей раздела слоистых материалов [2-5]. Материалы с волнообразным текстурированием границы раздела обладают повышенной стойкостью к термическим и механическим нагрузкам [2-5].

Технология нанесения наноструктурных покрытий в микроплазменных режимах имеет уникальную особенность – возможность создавать пористые покрытия. Микроплазменные разряды обуславливают возникновение пор. Введение в поры и на поверхность дополнительных материалов, например, металлов, позволяет придавать покрытиям функциональные свойства.

Для решения задачи увеличения термостойкости материалов на их поверхность наносятся наноструктурные неметаллические оксидные слои. Температура плавления ННН-слоев составляет, например, для оксидов алюминия 2050 °С, оксидов титана 1780 °С.

С целью исследования возможностей по улучшению отвода тепла, выравнивания температурных напряжений в случае ударных термических нагрузок и в целом увеличения стойкости материала к локальным термическим воздействиям в поры ННН-покрытия и на его поверхность были введены теплопроводные материалы, такие как медь, никель и серебро. Медные слои, нанесенные на поверхность ННН-покрытий, также могут быть использованы в качестве промежуточных слоев для последующего нанесения различных металлов гальваническим методом. Медь характеризуется хорошим сцеплением с различными металлами.

Температура плавления меди – 1080 °С, никеля – 1455°С, серебра – 962°С. Благодаря тому, что данные металлы осаждаются в поры оксидного материала, стойкость этих слоев при внешних воздействиях значительно повышается. При значительных термических нагрузках предполагается плавление слоев меди, никеля, серебра с заполнением микропор и микротрещин, что будет приводить к эффекту «залечивания» вновь появившихся дефектов.

Исследования по созданию металлизированных наноструктурных материалов проводились на подложках из сплавов алюминия – Д16, магния – МА2-1, титана – ВТ 1-0. Указанные сплавы широко распространены в технике и промышленности.

Металлические подложки предварительно обрабатывались в микроплазменном режиме с получением текстурированной границы раздела и неэлектропроводного слоя неметаллического неорганического покрытия, что обуславливает необходимость использования для последующего нанесения металлических покрытий химических методов.

Химическое осаждение меди, никеля и серебра осуществляли из водных растворов без пропускания электрического тока. Осаждение меди было основано на реакциях восстановления комплексных ионов меди, серебра, никеля формалином или другим восстановителем, например гидразином. Химическое металлизация инертной неметаллической неорганической поверхности имеет ряд особенностей [6], а сама поверхность требует специальной подготовки. Подготовка поверхности заключается в двух последовательных операциях – сенсибилизации и активации [6].

В результате на поверхности образцов были сформированы тонкие, равномерные, плотно прилегающий к основе электропроводные слои меди, никеля и серебра (рисунок 1).



а) *б)* *в)*

Рисунок 1 – Образец магния с наноструктурным неметаллическим неорганическим покрытием после металлизации: а) никелем; б) серебром; в) медью

Полуколичественная оценка элементного состава поверхности образцов с химически нанесенными медью, никелем и серебром проводилась при помощи микроанализатора EDAX Genesis. Было показано,

что содержание меди, никелем и серебра в поверхностном составило 98,8 % масс., 75,1 % масс. и 76,5 % масс. соответственно.

Осаждаясь в порах, металлы «сшивают» оксидный слой (ННН-покрытие) по продольным и поперечным порам, образуя монолитное композиционное металлоксидное покрытие. Осаждаемый металл – медь, никель, серебро, способствует заращиванию микронеровностей оксидного слоя (ННН-покрытия), благодаря чему снижается коэффициент трения, а также делает поверхность тепло- и электропроводной.

Полученные образцы были подвергнуты испытаниям на термоудар в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 360 °С. Время выдержки на экстремальной температуре составляло – 2 часа, количество циклов – 10. В ходе испытаний покрытие самопроизвольно не разрушалось и/или отслаивалось.

Таким образом, на металлической основе с использованием методов микроплазменного воздействия в растворах электролитов и последующей химической металлизации был получен композиционный материал, представляющий собой прочносцепленное с основой наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие, поры и поверхность которого заполнены теплопроводными металлами (медью, никелем, серебром). Полученный материал продемонстрировал стойкость к ударным термическим нагрузкам в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 360 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Бориков В.Н., Дорофеева Т.И. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз: учеб. пособие. – Тмск: Изд-во Том. ун-та, 2010. – 360 с.
2. Konstantinova T.A., Mamaev A.I., Chubenko A.K., Mamaeva V.A. Method for phase boundary structure control of laminated materials; destruction process investigations of nanostructured coatings with predetermined phase boundary texture//IOP Conference series: materials science and engineering, Volume 116, accepted papers received: 15 February 2016, published online: 3 march 2016, DOI:10.1088/1757-899X/116/1/012032.
3. Константинова Т.А. Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном термическом воздействии//Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 25 – 29 мая 2015 г. – Томск.
4. Константинова Т.А. Влияние текстурирования границы раздела на прочность слоистого соединения при локальном механическом воздействии//Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 25 – 29 мая 2015 г. – Томск.
5. Konstantinova T.A., Mamaev A.I., Chubenko A.K., Mamaeva V.A., Beletskaya E.Yu. Phase boundary texturing influence on laminated compound durability under local thermal effect // Procedia chemistry. 16th International Scientific Conference “Chemistry and Chemical Engineering in XXI century” dedicated to Professor L.P. Kulyov, CCE 2015. – Volume 15, 2015, Pages 174–179, DOI:10.1016/j.proche.2015.10.028.
6. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика. Ч. 1.//Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 6. – С. 35–39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ С *P*- И *D*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Д.Е. Башкирцев, А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова
Научный руководитель: профессор, д.физ.-мат. н. Р.Т. Кузнецова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: danil.bashkirtsev@gmail.com

RESEARCHING OF FOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF DERIVATIVES DIPYRROMETHENE COMPLEXES WITH *P*- AND *D*-ELEMENTS

D.E. Bashkirtsev, A.A. Prokopenko, Iu.V. Aksenova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: danil.bashkirtsev@gmail.com

Abstract. *Study of complexes of dipyrromethene with different structure is one of the most successfully developing areas of modern chemistry. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrrins (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores. In comparison with BODIPY, advantage complexes of d-metals with dipyrrins is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent. Systematic observation of lasing, photochemical and photophysical properties and establishment of their connection with structural features of the complexes are required for successful usage of dipyrromethene complexes and creation of various hi-tech optical devices. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, lasing, sensory properties of different complexes of dipyrromethenes, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. In the study of a number of complexes of dipyrromethens found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of luminophores. The results obtained lasing and photochemical properties point to the possibility of creation stimulated emission with high efficiency. This means that it is possible to create an active medium on the basis of complexes of dipyrrins. The results obtained in this work can be used as the basis for the design of optical devices.*

Растущая потребность использования различных оптических устройств в современных технологиях приводит к необходимости создания новых органических люминофоров. Простейшими представителями хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой являются дипиррометены. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами *p*-, *d*-, *f*-элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Наиболее перспективные представители данного семейства это борфторидные комплексы дипиррометенов (*BODIPY*). В зависимости от структуры лиганда и растворителя они обладают нужными для флуорофоров характеристиками.

Комплексы *d*-металлов с дипиррометенами, в частности комплексы *Zn*(II), обладают рядом преимуществ, по сравнению с *BODIPY*. Данные соединения отличает легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей, как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами. Кроме того, дипиррометеновые красители успешно зарекомендовали себя в качестве лазерных красителей на зеленую область спектра. Комплексы цинка и меди используются в качестве ДНК интеркаляторов, данные соединения ингибируют репликацию ДНК в быстрорастущих раковых клетках [1]. На сегодняшний день продолжается активный поиск новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов для лазерных сред, флуоресцентных зондов, маркеров, сенсоров. В настоящее время на фоне активных синтетических работ по созданию комплексов наблюдается недостаток исследований в области фотоники этих соединений. Таким образом, сформировалась цель данной работы - систематически изучить фотохимические и фотофизические свойства различных дипиррометенов, что необходимо не только для развития фундаментальных представлений о взаимосвязи между структурой и свойствами, но и позволит выявить наиболее перспективные комплексы для успешного практического применения в различных оптических устройствах.

Объектами данного исследования являлись координационные соединения бора (III) и цинка (II) с дипиррометеновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [2].

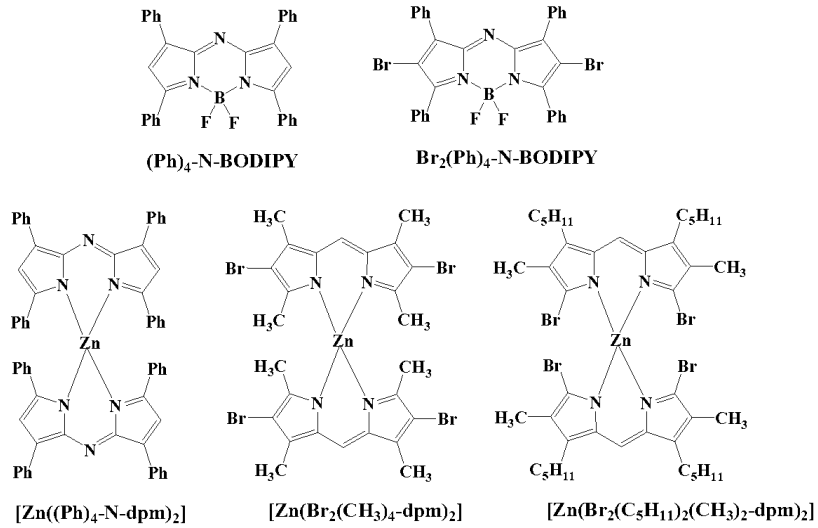


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре СМ2203 (SOLAR, Беларусь). Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77К в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varion) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Генерационных характеристики изучены при возбуждении третьей ($\lambda_{ген}$=355 нм) гармоникой *Nd:YAG*-лазера. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада). Изучение

взаимодействия с кислородом проводилось с помощью экспериментальной установки на основе спектрометра СМ2203 (SOLAR, Беларусь), дополненного устройством приготовления газовой смеси с программным управлением (УПГС) с возможностью создании атмосферы кислорода, аргона и их смеси. Оборудование для изучения сенсорных характеристик подробно описано в [3].

Согласно экспериментальным данным, аза-замещенные борфторидные комплексы дипиррометенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 643-647 нм, и излучения в области 671-674 нм. Введение тяжелых атомов брома в структуру комплекса приводит к незначительному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов. Как правило, введение атомов галогенов в качестве заместителей вместо алкильных групп в лиганде уменьшает эффективность флуоресценции и увеличивает выход интеркомбинационной конверсии и фосфоресценции (эффект «тяжелого атома»). Однако при введении галогенов в аза-замещенные борфторидные комплексы дипиррометенов не наблюдается этот эффект. Отсутствие фосфоресценции для галогенированных аза-замещенных BODIPY соединений может быть связано с ее эффективным тушением Т-состояний кислородом. Предполагается, что дальнейшее изучение этих комплексов необходимо проводить в среде, свободной от кислорода.

Двукратное увеличение числа хромофорных лигандов в дипиррометеновых комплексах цинка (II) приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с BODIPY, содержащих один dpm-лиганд. Квантовые выходы флуоресценции дипиррометенов цинка показывают меньшие значения по сравнению с соответствующими BODIPY.. При замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипиррометенах цинка(II) по сравнению с соответствующим комплексом BODIPY увеличивается, в результате чего в замороженных растворах появляется фосфоресценция. Галогенирование лигандов еще более увеличивает выход Т-состояний и увеличивает интенсивность и длительность фосфоресценции, которая в таких соединениях взаимодействует с молекулярным кислородом, находящемся в окружении триплетно-возбужденной молекулы, приводя к тушению фосфоресценции комплексов. Это явление может быть использовано для создания на твердотельных образцах, окрашенных комплексами дипирринатов цинка, сенсорных сред на определение кислорода в газовой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loudget A., Burgess K. BODYPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4891–4932.
2. Berezin M.B., Antina E. V., Vyugin A. I., Semeikin A.S., Yutanova S. L. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)- (1,2,3,7,8- pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9- P pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides // High Energy Chemistry. – 2015. – Vol. 49. – P. 16–23.
3. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Solodova T.A., Tel'minov E.N., Kopylova T.N., Mayer G.V., Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes // Dyae and Pigments. –2013. –V. 97. –P. 209–214.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НА УСТАНОВКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Н.С. Белинская, И.В. Зырянова, Н.В. Попова
Научный руководитель: ассистент Н.С. Белинская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: belinskaya@tpu.ru

IMPROVEMENT OF STABILIZATION PROCESS EFFICIENCY IN MIDDLE DISTILLATES CATALYTIC DEWAXING UNIT

N.S. Belinskaya, I.V. Zyryanova, N.V. Popova
Scientific Supervisor: Assistant N.S. Belinskaya
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: belinskaya@tpu.ru

***Abstract**. The aim of this work is to optimize the operation parameters and scheme of stabilizer (a part of catalytic dewaxing unit) so that to improve the removing of hydrogen sulphide from the product of the unit. To achieve this aim the model of stabilizer was developed and the research of operational parameters influence on the degree of hydrogen sulphide removal was conducted. The computational results show that optimal technological scheme includes recycle of stable gasoline from rectification section and hydrogen-containing gas injection into the column. This allows achieving complete removal of hydrogen sulphide from the product and, as a result, decreasing its corrosive activity and improve quality in the context of ecology.*

Сероводород, образующийся в реакторе каталитической депарафинизации по реакции Марковникова, должен быть удален из продукта данного процесса на следующей после реактора стадии – стадии стабилизации. Однако существующий режим работы колонны не позволяет полностью удалить сероводород ввиду недостатка восходящего парового потока. Повысить эффективность работы колонны возможно путем увеличения парового потока за счет увеличения острого орошения в колонну, рецикла стабильного бензина и введения водородсодержащего газа в колонну как дополнительных паровых агентов.

В данной работе проведен прогнозный расчет системы «реактор – колонна стабилизации» с применением модели реактора и модели колонны, разработанной в среде HYSYS на основе экспериментальных данных с блока стабилизации промышленной установки каталитической депарафинизации.

Результаты прогнозного расчета при различных схемах направления потоков в колонну стабилизации и составах нестабильного гидрогенизата представлены ниже.

Принятые сокращения: НГ – нестабильный гидрогенизат; БГО – бензин-отгон гидроочисток; ЛБ – легкий бензин; УВГ – углеводородный газ; СГ – стабильный гидрогенизат; СБ – стабильный бензин; ВСГ – водородсодержащий газ.

1. Схема потоков-1 – в колонну подается только острое орошение (ЛБ на орошение К-1).

Как видно из рис. 2, при увеличении расхода острого орошения в колонну К-1 с 70 до 100 м^3/ч содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается: при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 300 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 281 до 76 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 400 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 304 до 98 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 500 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 326 до 121 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 600 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 349 до 144 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 700 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 372 до 167 г.

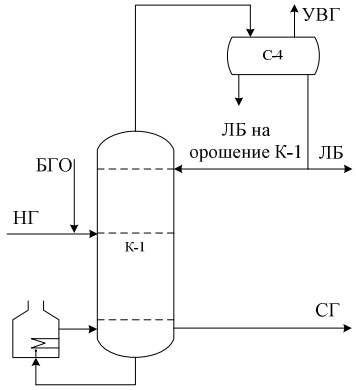


Рис. 1. Схема потоков-1 в колонну К-1

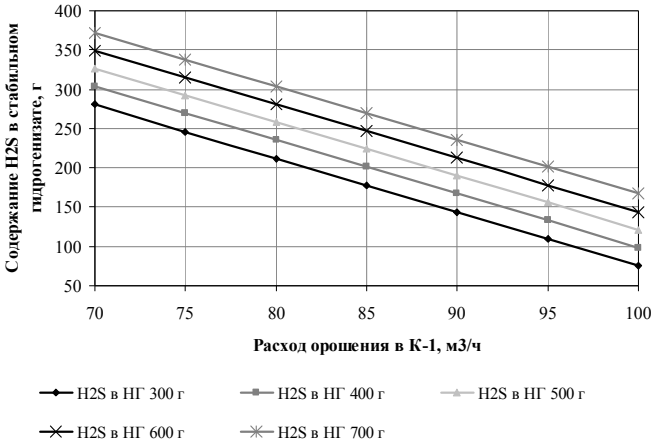


Рис. 2. Влияние расхода орошения на содержание H2S в стабильном гидрогенизате

Несмотря на то, что увеличение расхода острого орошения в колонну К-1 способствует снижению содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате, сероводород присутствует в стабильном гидрогенизате.

2. Схема потоков-2 – в колонну подается острое орошение (ЛБ на орошение К-1) и стабильный бензин в низ колонны (СБ от К-2).

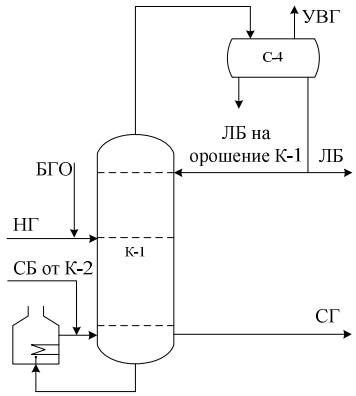


Рис. 3. Схема потоков-2 в колонну К-1

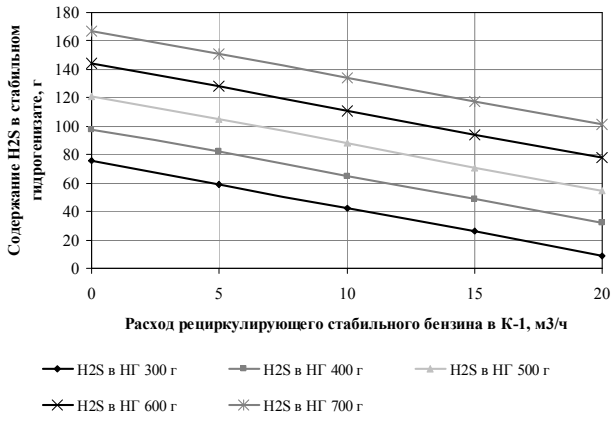


Рис. 4. Влияние расхода стабильного бензина в низ колонны К-1 на содержание H2S в стабильном гидрогенизате (расход орошения принят равным 100 м^3/ч)

Как видно из рис. 4, при увеличении расхода стабильного бензина в низ колонны К-1 с 0 до 20 м3/ч содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается: при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 300 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 76 до 9 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 400 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 98 до 32 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 500 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 121 до 55 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 600 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 144 до 78 г; при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 700 г содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается с 167 до 101 г.

Несмотря на то, что увеличение расхода стабильного бензина в низ колонны К-1 способствует снижению содержания сероводорода в стабильном гидрогенизате, сероводород присутствует в стабильном гидрогенизате, особенно при стабилизации нестабильного гидрогенизата с более высоким содержанием сероводорода (от 400 г).

3. Схема потоков-3 – в колонну подается острое орошение (ЛБ на орошение К-1), стабильный бензин в низ колонны (СБ от К-2), ВСГ.

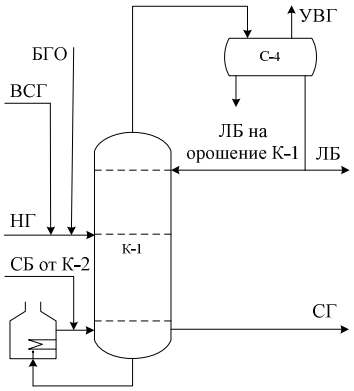


Рис. 5. Схема потоков-3 в колонну К-1

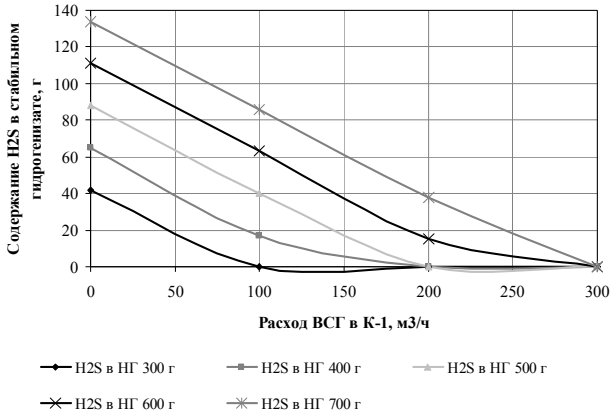


Рисунок 6. Влияние расхода стабильного бензина в низ колонны К-1 на содержание H_2S в стабильном гидрогенизате (расход орошения принят равным 100 м^3/ч, расход стабильного бензина в низ колонны 10 м^3/ч)

Из рис. 6 видно, что: при увеличении расхода ВСГ в колонну К-1 от 0 до 100 м3/ч содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается 42 до 0 г (при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 300 г); при увеличении расхода ВСГ в колонну К-1 от 0 до 200 м3/ч содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается 65 до 0 г (при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 400 г) и с 88 до 0 г (при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 500 г); при увеличении расхода ВСГ в колонну К-1 от 0 до 300 м3/ч содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате снижается 111 до 0 г (при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 600 г) и с 134 до 0 г (при содержании сероводорода в нестабильном гидрогенизате 700 г).

Таким образом, ввод потока ВСГ в колонну К-1 позволяет уменьшить содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате до следовых количеств и уменьшить коррозионную активность стабильного бензина, выделяемого в колонне ректификации на следующей стадии производства.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОКСИКИСЛОТ НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Т.В. Белянинова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

EFFECT OF VARIOUS HYDROXY ACIDS ON THE FORMATION OF CALCIUM ALUMINATE VIA THE SOL–GEL METHOD

T.V. Belyaninova
Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

Abstract. *Synthesis of the aluminates of alkaline earth elements is an urgent task at the moment, because there is a rapid development in areas such as lighting, quantum electronics, physical and chemical methods of research materials, which are based on luminescence analysis.*

This work is dedicated to the production of calcium aluminate $CaAl_2O_4$ using sol-gel technology with a variety of oxoacids for example tartaric, citric and malic, and to study the effect of polymerizing agent on the structural characteristics of the samples.

It was studied the process of the phase formation for three samples. It was found that the least formation temperature of 860°C occur in aluminate in which synthesis using malic acid. When we used a citric acid formation temperature was 900°C and when we used a tartaric the temperature of formation was 810°C.

Алюминат кальция благодаря своей высокой термической устойчивости, механической прочности, стойкости к растворителям различной природы и гидролитической стабильности находит применение в различных отраслях современной промышленности. Алюминат кальция, активированный ионами редкоземельных элементов используется в качестве люминофоров с широким спектром эксплуатационных свойств. Люминесцентные материалы на основе моноалюмината кальция применяются в люминесцентном анализе, в качестве активных сред низко пороговых твердотельных лазеров с оптической накачкой, в энергосберегающих лампах и др.

В настоящее время существует достаточно большое число способов получения алюмината кальция, например, метод спекания оксидов, гидроксидов, карбонатов; горение в растворе; осаждения с использованием аммиачных растворов. Золь-гель технология обладает рядом преимуществ, в сравнении с перечисленными методами, поскольку имеет высокую воспроизводимость, незначительную трудоемкость, способность контролировать процесс и варьировать условия протекания синтеза для получения необходимых свойств продукта, значительное снижение температур синтеза, а также высокую степень однофазности полученного вещества.

Фазообразование алюмината кальция включает несколько стадий: образование золя, гелеобразование, удаление растворителя при высушивании, термическая обработка прекурсора и формирование структуры алюмината кальция. Использование в синтезе алюмината кальция винной, лимонной и яблочной кислот обусловлено их хелатообразующем и полимеризующим действием. Для получения продукта синтеза в качестве исходных компонентов использовались: наногидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Al^{3+}), тетрагидрат нитрата кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Ca^{2+}), моногидраты винной (H_4Tart), лимонной (H_4Cit) и яблочной кислот (H_3Mal). Водные растворы реагентов смешивали в мольном соотношении Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Tart (H_4Cit; H_3Mal) равном 1:2:3 и перемешивали в течение 1,5 ч. для завершения реакций комплексообразования и поликонденсации. Затем, полученные золи оставляли до перехода в гель и высушивали при температуре 130ºС. Для определения стадий формирования продукта высушенные прекурсоры отжигали в муфельной печи в интервале температур 300-1200ºС в течение 3 ч. со скоростью нагрева 5 º/мин. Идентифицировали полученные продукты методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuKα – излучение, диапазон углов 2θ 3–100°). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных JSPDS. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па). Процесс фазообразования изучали, основываясь на данных термического анализа полученных образцов (прибор для термического анализа NETZSCH STA 449 C, атмосфера – воздух, скорость нагрева 5°/мин.). На термограммах четко прослеживается многостадийность процесса формирования алюмината кальция, который включает в себя удаления растворителя, а также разложение нитратов с выделением кислорода и диоксида азота, разложение органических комплексов: тартратного, цитратного и малатного и формирование структуры алюминатов кальция (рис. 1). Одновременное протекание физической десорбции растворителя и процесса разрушения прекурсора подтверждается относительно низким значением энергии активации данной стадии, рассчитанной по методу Метцгера–Горовица (табл. 1).

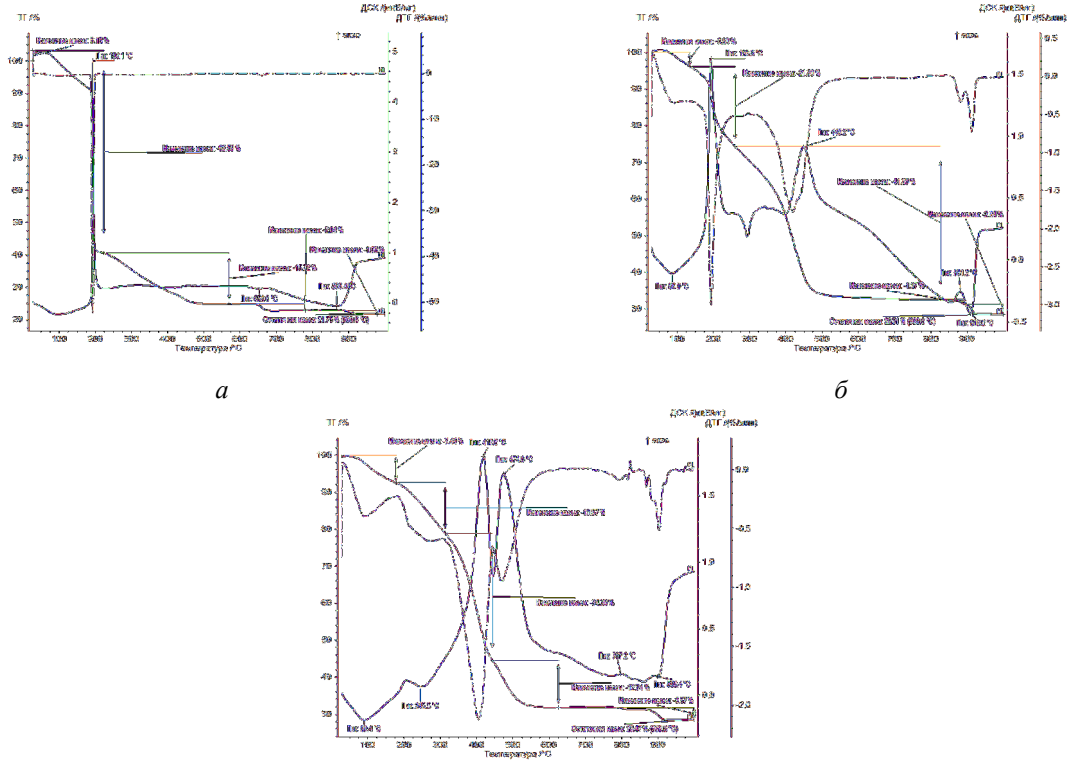
Таблица 1

Энергия активации процессов, протекающих при формировании алюмината кальция

Исходные реагенты	Температурный интервал, ºС	Энергия активации, E_a, кДж/моль
Ca^{2+}:Al^{3+}: H_3Mal	150–250 300–500 800–950	43,5 168,5 405,7
Ca^{2+}:Al^{3+}:H_4Tart	150–300 400–500 800–950	31,4 160,7 433,4
Ca^{2+}:Al^{3+}: H_4Cit	150–250 300–550 800–950	67,1 155,2 448,2

Одновременное протекание физической десорбции растворителя и процесса разрушения прекурсора подтверждается относительно низким значением энергии начальных стадий разложения, рассчитанной по методу Метцгера–Горовица (табл. 1). Увеличение температуры приводит к разложению полимерного комплекса, что сопровождается экзоэффектами. Формирование алюмината кальция начинается выше 910°С при использовании винной кислоты, 900°С – лимонной кислоты, и 860°С – яблочной.

Рассчитанные значения энергии активации подтверждают эффективность использования яблочной кислоты для снижения температуры синтеза.



а *б* *в*

Рис. 1. Термограммы образцов, полученных с применением:
а) яблочной кислоты; б) винной кислоты; в) лимонной кислоты

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что до 600°С образцы являются рентгеноаморфными, при 700ºС формируется карбонат кальция и, вероятно, аморфный оксид алюминия, при взаимодействии которых образуется моноалюминат кальция. Все образцы, полученные при температурах выше 800ºС содержат примесь кубического алюмината кальция $Ca_3Al_2O_6$, доля которого убывает с ростом температуры и практически исчезает в интервале температур 1100–1200°С. Установлено, что наименьшее количество примеси содержит образец, при синтезе которого полимеризующим агентом являлась винная кислота. Все конечные продукты синтеза представлены ромбической модификацией алюмината кальция с параметрами элементарной ячейки: для образца, при синтезе которого использовали винную кислоту a = 0,866 нм, b = 0,807 нм, c = 1,516нм; лимонную – a=8,72 Å, b=8,07 Å, c=15,23 Å; яблочную – a=8,72 Å, b=8,04 Å, c=15,02 Å.

Таким образом, золь-гель методом синтезирован ромбический моноалюминат кальция с использованием различных хелатообразующих агентов – оксокислот: винной, лимонной и яблочной. На основе термического анализа было установлено, что энергетически более выгодно использование в качестве полимеризующего агента яблочной кислоты, при этом формирование алюмината происходит при температуре выше 860°С, однако с целью получения однофазного продукта целесообразно применение винной кислоты.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ГЕКСАХЛОРОРОДИАТА(III) КАЛИЯ

С.Н. Бердюгин

Научный руководитель: канд. хим. наук Д. Б. Васильченко

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.3, 630090

Новосибирский государственный университет

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2, 630090

E-mail: snberdyugin@gmail.com

THE KINETIC STUDY OF REACTION $[RhCl_6]^{3-} \rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$ IN POTASSIUM HEXACHLORORODIATE(III) BASIC SOLUTIONS

S.N. Berdyugin

Scientific Supervisor: PhD D. B. Vasil'chenko

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

Novosibirsk State University

Russia, Novosibirsk, Pirogova st., 2, 630090

E-mail: snberdyugin@gmail.com

Abstract. *The kinetic of potassium hexachlororhodiate (III) base hydrolysis was studied by photometrical methods. The constants of this process were determined in a case of the proposed model.*

Щелочные растворы хлорокомплексов родия (III) могут быть использованы для приготовления высокоэффективных катализаторов органических реакций, что было показано на примере реакций 1,4-присоединения [1]. Кроме этого, обработка щелочью смеси хлорокомплексов платины(IV) и родия(III), может быть применена для разделения этих металлов в процессах аффинажа [2]. В тоже время, процессы, происходящие во внутренней координационной сфере родия (III) при взаимодействии его хлорокомплексов со щелочами, не были в должной степени исследованы. Известно лишь, что взаимодействие хлорокомплексов родия (например, гексахлородиат-аниона), приводит к образованию гидроксокомплексов, в том числе подиядерного строения.

В данной работе, превращения, происходящие в системе K_3RhCl_6-NaOH-H_2O, исследовались спектрофотометрическими методами. Нами обнаружено, что в данной системе протекают два процесса: а) замещение хлоридных лигандов на гидроксидные в координационной сфере родия и б) поликонденсация образующихся моноядерных гидроксокомплексов родия. При этом было показано, что путем подбора условий (температура, концентрации) можно разделить во времени эти два процесса и исследовать их динамику. На рисунке 1 представлено изменение электронных спектров поглощения исследуемой системы (концентрации реагентов: $C(Rh^{3+}) \approx 5 \cdot 10^{-3}$M, C(NaOH) ≈ 1M). Замещение хлоридных лигандов в исходном хлорокомплексе (рис. 1, слева), сопровождающееся гипсохромным

сдвигом полос поглощения родия(III), при комнатной температуре завершается через 10–15 минут, при этом:

1. Электронный спектр поглощения смеси не претерпевает дальнейших изменений в течение нескольких часов
2. Количественное осаждение родия (III) в твердую фазу с помощью нитрата стронция приводило к образованию единственного, согласно РФА, продукта – $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$, изоструктурного минералам типа гидрогранатов.
3. Потенциометрический анализ содержания хлоридных ионов в оставшемся после осаждения $Sr_3[Rh(OH)_6]_2$ маточном растворе показал, что все хлоридные ионы покидают координационную сферу родия(III).

Таким образом, замещение хлоридных лигандов на гидроксидные во внутренней координационной сфере родия в данных условиях протекает количественно с образованием гексагидроксородиат(III)-аниона. В процессе замещения, в спектрах наблюдается изобестическая точка, наличие которой свидетельствует о том, что промежуточные комплексные формы в этой реакции не накапливаются.

В то же время, в сильнощелочной среде (>0.1M NaOH) процессы поликонденсации протекают медленно (период полупревращения несколько дней при комнатной температуре, и часы при температуре более 40°C), при этом происходит рост поглощения в области полос переноса заряда (250-300 нм), который связан с образованием мостиковых OH-групп (рис. 1, справа).

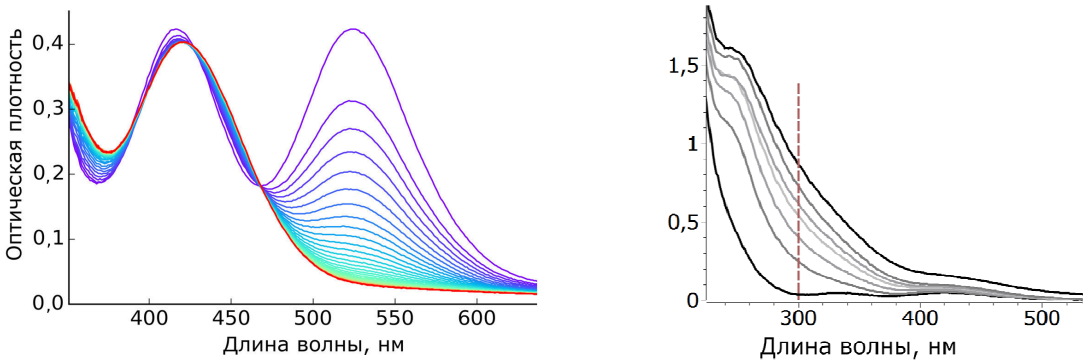


Рис. 1. Изменение спектров смеси K_3RhCl_6-NaOH-H_2O во времени. Условия записи спектров: C(NaOH) = 1M; $C(Rh^{3+}) \approx 5 \cdot 10^{-3}$M (слева), $C(Rh^{3+}) \approx 10^{-4}$M (справа)

Для определения кинетических параметров реакции образования **$Rh(OH)_6^{3-}$** путем замещения хлоридных лигандов в комплексе **$RhCl_6^{3-}$** методом фотометрии была разработана следующая методика измерений:

1. Готовился **исходный раствор K_3RhCl_6**: навеска **$K_3RhCl_6 \cdot H_2O$** растворялась в ледяной воде для замедления протекания акватации.
2. 1,5 мл раствора **NaOH** и 1,5 мл **исходного раствора K_3RhCl_6** с заданными концентрациями термостатировались в ячейке 1,5-2 мин, затем смешивались.
3. Начиналась запись кинетической кривой - оптической плотности на длине волны **523 нм**.

4. Один **исходый раствор K_3RhCl_6** использовался для записи 3 кинетических кривых для учета влияния акватации **$RhCl_6^{3-}$** в **исходом растворе**.

С помощью данной методики были записаны кинетические кривые в следующих условиях: T = 5,5°C – 15,3°C, C(Rh^{3+} = $4{,}2\cdot10^{-3}$ – $1{,}3\cdot10^{-2}$M, C(NaOH) = 0,434 – 1,085M.

Для математической обработки экспериментальных данных была предложена следующая кинетичекая модель: лимитирующей стадией исследуемого процесса является образование моногидроксопроизводного **$[RhCl_5(OH)]^{3-}$** (k_1, на схеме 1). Последующие стадии замещения протекают существенно быстрее за счет лабилизирующего влияния OH-группы и могут быть описаны как одна стадия с эффективной константой k_2.

$$[RhCl_6]^{3-} + OH^- \xrightarrow{k_1} [RhCl_5(OH)]^{3-} + 5OH^- \overset{k_2}{- - - - \rightarrow} [Rh(OH)_6]^{3-}$$

Схема 1. Кинетическая схема превращений

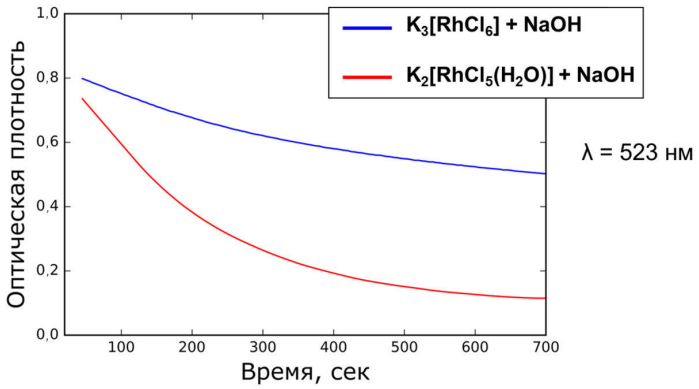


Рис. 2. Кинетические кривые для различных стартовых соединений

Данная модель была подтверждена следующим экспериментом: было записано изменение оптической плотности на длине волны 523 нм в зависимости от времени в системах $K_3[RhCl_6]$-NaOH-H_2O и $K_2[RhCl_5(H_2O)]$-NaOH-H_2O (рис. 2) при одинаковой стартовой концентрации родия. При этом поглощение второй системы уменьшалось в несколько раз быстрее, чем первой.

Математическая обработка полученных кривых производилась с помощью полнопрофильной аппроксимации экспериментальных данных решением кинетического уравнения, соответствующего предложенной математической модели.

В рамках указанных экспериментальных условий и кинетической модели энергия активации первой стадии (k_1) не испытывает существенных изменений и находится в пределах 105–115 кДж/моль, что свидетельствует о постоянстве механизма реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hara T. et al. Efficient 1,4-Addition of Enones and Boronic Acids Catalyzed by a Ni–Zn Hydroxyl Double Salt-Intercalated Anionic Rhodium(III) Complex // ACS Catal. – 2014. – Vol. 4(11). – P.4040–4046.
2. Brajter K. et al. Studies on optimization of conditions for separating rhodium and platinum by cation-exchange // Talanta. – 1980. – Vol. 27. – P.433–435.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ

И.С. Бердюгина, Ю.П. Стексова, В.И. Чушенков
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет
Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073
E-mail: irina_berdugina@mail.ru

STUDY OF THE THERMAL DEGRADATION KINETICS OF EPOXY COMPOSITIES FILLED WITH EXPANDED GRAPHITE

I.S. Berdyugina, Y.P. Steksova, V.I. Chushenkov
Scientific Supervisor: assistant professor, PhD A.G. Bannov
Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, K. Marks str., 20, 630073
E-mail: irina_berdugina@mail.ru

Abstract. *In this paper the process of epoxy composites obtaining based on thermally expanded graphite was developed and their thermal degradation was investigated. The analysis of the samples obtained and the estimation of their thermal stability was carried out. It was found, that thermal stability improves after expanded graphite addition.*

В настоящее время эпоксидные смолы (ЭС), а так же композиты на основе ЭС, широко используются во многих отраслях техники в качестве клеев, заливочных компаундов, связующих в производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ), защитных покрытий, электретов, а также в нефтехимическом, автомобильном и судостроительном производствах [1,2]. Однако эксплуатация композитов на базе ЭС при повышенных температурах может сопровождаться термической деструкцией. Добавление терморасширенного графита (ТРГ) в композиты на основе ЭС (в качестве наполнителя) позволяет улучшить их термическую стойкость [3]. ТРГ увеличивает связь между матрицей и наполнителем, и задерживает их термическую деградацию. Данный материал является одним из перспективных наполнителей, поскольку существенно дешевле многих широко исследуемых в настоящее время материалов (например, углеродных наноматериалов). Стоит отметить, что улучшение термической стойкости ПКМ является очень важной задачей. Также одной из важных задач, решаемых в данной работе, является получение образцов с равномерным распределением наполнителя в матрице.

В данной работе были предложены три способа получения эпоксидных композитов с добавлением ТРГ и проведено исследование их термической деградации. В качестве матрицы всех анализируемых образцов использовалась эпоксидная смола марки DER-331 (DOW Chemicals Co., содержание эпокси-групп 22,4–23,6%, температура размягчения 110°С) отвержденная полиэтиленполиамином (ПЭПА). Готовые образцы исследовались с помощью синхронного термического анализа.

Исходный образец был получен при смешении компонентов в отношении 6:1 с нагревом ЭС до 80°С и отвердевании при комнатной температуре. При помощи программы NETZCH Thermokinetics 3 и

модель–независимых методов оценки кинетических параметров были определены энергия активации, а также количество стадий процесса термической деструкции исходного объекта. На рисунке 1 представлен результат анализа ASTM 698 исходного (ненаполненного) образца.

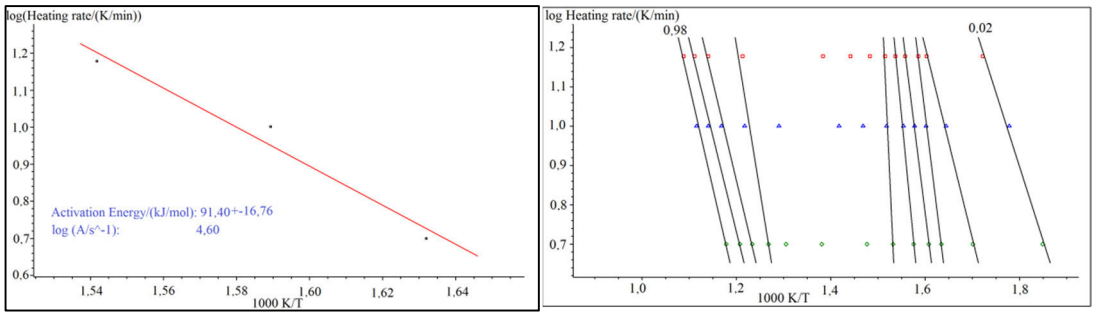


Рис. 1. Результаты анализа по ASTM 698(а) и анализа Ozawa –Flynn – Wall (б)

Из рисунка 1 видно, что энергия активации находится в интервале 91,40 ± 16,76 кДж/моль. Для сравнения использовался также метод Ozawa –Flynn – Wall (рисунок 1б). Определение количества стадий процесса деструкции исходного образца проводилось при помощи Friedman-анализа (рисунок 2).

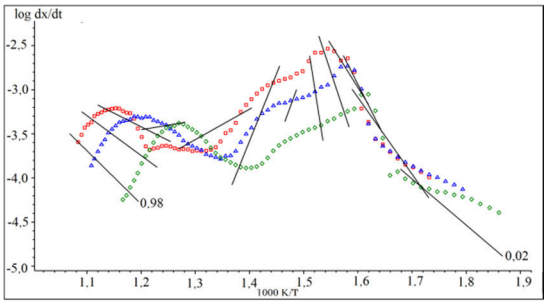


Рис. 2. Результаты Friedman-анализа

Из рисунка 2 видно, что процесс состоит из трех основных стадий, где первая и вторая стадии указывают на реакцию с ускорением, а третья на нормальную реакцию.

Также были получены наполненные образцы композитов ЭС/ТРГ. Образец № I был приготовлен с добавлением ТРГ (0,5 масс. %) с размером частиц менее 250 мкм. Образец был получен простым смешением эпоксидной смолы, отвердителя и наполнителя. Образец № II был приготовлен с аналогичной концентрацией ТРГ, но последний был обработан в 1 н. растворе HNO_3 для улучшения распределения ТРГ в матрице. Образец № III также был получен на базе химически обработанного ТРГ (аналогично образцу№ II), но перед вводом отвердителя в матрицу ЭС была растворена в 30 мл ацетона (хч). В полученную систему вводили наполнитель, после чего проводили ультразвуковое диспергирование смеси (частота озвучивания 22 кГц) с последующим выпариванием растворителя. Все образцы были приготовлены с одинаковой концентрацией ТРГ.

Результаты синхронного термического анализа представлены на рисунке 3 и в таблице 1. Таким образом, из рисунка 3 и таблицы 1 видно, что при добавлении в эпоксидный композит измельченного

ТРГ замедляется процесс термической деструкции. Однако при улучшении распределения наполнителя по матрице в образцах № II и № III термическая стойкость композитов значительно ухудшается.

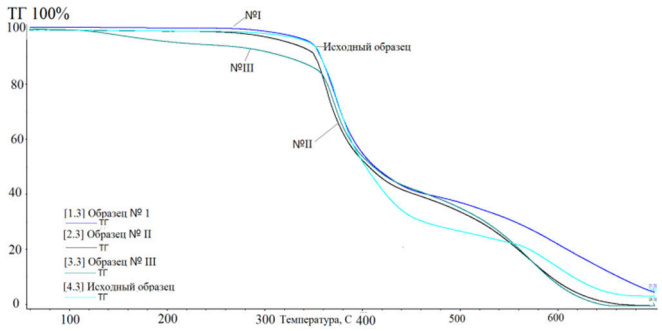


Рис. 3. ТГ-кривые исследуемых образцов

Таблица 1

Температуры, на которых наблюдается определенная потеря массы образца (5%, 20%, 50% и 80%) при скорости нагрева 15 °С/мин

	$T_{5\%}$, °C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{80\%}$, °C
Исходный образец	335	369	404	572
Образец № I	339	368	412	609
Образец № II	329	361	406	558
Образец № III	200	363	411	561

Стоит отметить, что ТРГ является перспективным материалом для использования его в качестве наполнителя эпоксидных композитов. Дальнейшие исследования позволят установить оптимальные параметры получения композитов на базе ТРГ, улучшить распределение наполнителя по матрице, а также улучшить их термическую стойкость.

Исследования проводились при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых - кандидатов наук (МК-5360.2016.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками / В. А. Богатов, С. В. Кондрашов, И.А. Мансурова и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №4. – С. 7–11.
2. Мостовой А.С. Рецептурная модификация эпоксидных смол с использованием новых высокоэффективных пластификаторов // Технические науки. Современные наукоемкие технологии. – 2015. – №7. – С. 66–70.
3. Бердюгина И. С. Исследование термической деградиции эпоксидных композитов с добавлением терморасширенного графита / И. С. Бердюгина, Ю. П. Стексова; науч. рук. А. Г. Баннов // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 1–5 дек. 2015 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – Ч. 3. – С. 162–164.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА

А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: annberezza@ya.ru

OBTAINMENT OF POROUS COMPOSITES BASED ON HYDROXYAPATITE AND COPOLYMERS OF LACTIDE AND GLYCOLIDE

A.A. Berezovskaya, D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: annberezza@ya.ru

Abstract. *Composite materials based on polymers and ceramics are one of the most promising materials in medical practice. Special properties of porous materials allow to solve the most complicated problems in various fields of medicine. Obtainment and investiation of the porous composites based on hydroxyapatite and copolymers of lactide and glycolide is the main aim of this work. Porosity influence on the certain physical properties of the composites is shown as well.*

Увеличение среднего возраста населения и количества травм, связанных с возрастным остеопорозом, а также улучшение хирургического мастерства, оборудования и оснащения привело к росту спроса на качественные костные имплантаты.

Кость – природный композит полимера (коллагена) и керамики (гидроксиапатита – ГА). Полимерные волокна обеспечивают высокую прочность на изгиб и растяжение, а костный минерал обеспечивает жесткость и высокую прочность на сжатие кости. Поэтому создание пористых каркасов из композитного материала является одним из методов имитации структуры кости.

Важными свойствами, которые следует учитывать при создании таких материалов, являются: открытая пористость, шероховатость и гидрофильность поверхности. От этих параметров напрямую зависит адгезия клеток костной ткани. [1]

Для разработки композиционного материала нами выбраны ГА и сополимер лактида и гликолида (СЛГ) – применяемый в медицине биосовместимый, биодеградируемый полимер. Гидроксиапатит, являясь основной неорганической составляющей костной ткани, в пористой форме может колонизироваться костной тканью, что способствует скорейшему восстановлению кости.

Целью работы является получение композиционных материалов с сетью взаимосвязанных макропор на основе биоразлагаемых полимеров и гидроксиапатита.

Композиты получали в несколько этапов. Первый этап – изготовление таблеток из ГА и порообразующего агента. В качестве порообразующего агента использовали хлорид натрия, который

имеет достаточную растворимость, будучи безвредным для организма. Гидроксиапатит с хлоридом натрия перетирали до образования гомогенной смеси и прессовали таблетки (P = 200 атм). Далее таблетки прокаливали при температуре 700°C в течение трёх часов. Различное содержание NaCl необходимо для получения композитов с различной пористостью.

Таблица 1

Состав подложек

Условное обозначение композита	Соотношение ГА:NaCl, масс%
К1	90:10
К2	75:25
К3	50:50

Второй этап – получение пористого каркаса для композита. Таблетки вымачивали в дистиллированной воде трое суток с обновлением воды каждые 12 часов. После чего пористый гидроксиапатит высушивали на воздухе, затем под вакуумом. В результате была получена линейка подложек с разной пористостью, которая возрастает от К1 к К3.

Третий этап – пропитка подложек полимером. Для этого СЛГ (80% лактида с ММ = 21000 г/моль) растворяли в хлороформе (концентрация 0,1 г/мл). Таблетки погружали в полученный раствор и обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин. Обработка ультразвуком необходима для удаления пузырьков воздуха из подложки с целью получения однородных покрытий. В результате соотношение компонентов в конечных продуктах составило (табл. 2):

Таблица 2

Соотношение компонентов в композитах

Условное обозначение композита	Соотношение ГА:СЛГ, масс%
К1	95:5
К2	93:7
К3	83:17

Можно видеть, что увеличивается проникновение раствора СЛГ в подложки, а массовая доля полимера в композите растет с увеличением количества пустот (макропор), образованных в результате вымывания хлорида натрия.

Анализ полученных композитов методом ИК спектроскопии показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ГА, так и для СЛГ. Смещений полос или появления новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами.

Методом низкотемпературной адсорбции азота определены значения удельной поверхности композиционных материалов и ГА (табл. 3). Видно, что удельная поверхность в линейке композитов уменьшается от К1 к К3, что связано с более равномерным покрытием изнутри подложек и заполнением части микро- и мезопор.

Таблица 3

Некоторые характеристики поверхности композитов и исходных компонентов

Образец	*S*уд., м^2/г, Δ ±10 %	θ,°	*Ra*, мкм
ГА	106	14,1 ± 0,8	1,25 ± 0,15
СЛГ	–	65,2 ± 1,9	7,24 ± 1,00
К1	12,7	54,0 ± 0,6	1,22 ± 0,35
К2	0,5	33,0 ± 2,3	2,16 ± 0,30
К3	0,2	85,0 ± 1,0	6,34 ± 1,20

Для всех композитов и исходных компонентов определяли краевой угол смачивания θ методом лежащей капли (вода). Все материалы и компоненты имеют гидрофильную природу, т.к. θ<90°.

Измерение шероховатости поверхности контактным методом показало, что среднее арифметическое отклонение профиля R_a возрастает от К1 к К3 за счёт увеличения пористости поверхности.

Проведена оценка биологической активности композита К3 в модельном *SBF*-растворе. [2,3] Образцы выдерживали в *SBF*-растворе при 37ºС в течение 28 дней, еженедельно регистрируя состояние поверхности композита методами СЭМ и РСМА. Микрофотографии показывают, что формирование кальций-фосфатного слоя происходит на подложках композита уже через 7 дней. Постепенно на поверхности композита происходит образование сферических частиц фосфатов кальция, что согласуется со снимками полученными методом РСМА.

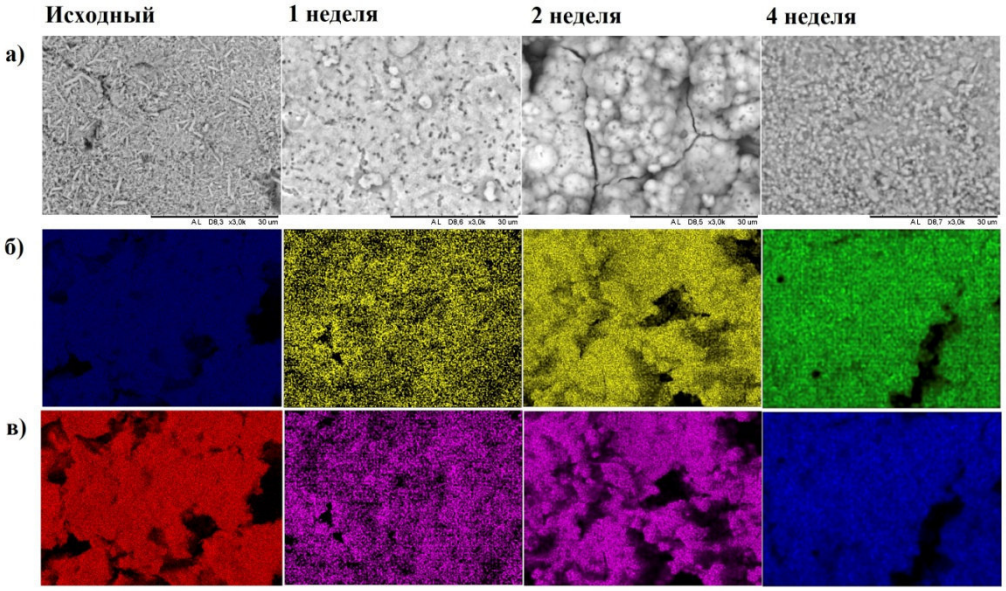


Рис. 1. Динамика роста кальций-фосфатного слоя на поверхности композита К3: а) микрофотографии поверхности подложек, увеличение ×3000; б) распределение Ca; в) распределение P, увеличение ×1000

Таким образом получены пористые композиционные материалы на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида. Установлено, что все полученные материалы являются гидрофильными, шероховатость поверхности композитов возрастает с увеличением массовой доли полимера. Выдерживание К3 в *SBF*-растворе показало, что композит способен формировать кальций-фосфатный слой на своей поверхности, что в дальнейшем будет способствовать адгезии костных клеток на поверхности материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 235 с.
2. Kokubo T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – № 15. – P. 2907–2915.
3. Rasskazova L. A., Lytkina D. N., Shapovalova E. G., Botvin V. V., Filimoshkin A. G., Korotchenko N. M. Bioactive Composites Produced in situ on the Basis of Calcium Phosphates and Lactic Acid Oligomers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 88, – № 4. P. 669–675.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ НА ПОРОШКЕ ДЕРНОВИНЫ СФАГНУМА БУРОГО

Е.Н. Блохина, Н.В. Келус, Я.А Новикова, А.В. Анисимова
Научный руководитель: ассистент, к.фарм.н. Н.В. Келус
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lpina5940@rambler.ru

INVESTIGATION OF ALUMINUM ION SORPTION OF BROWN PEAT MOSS POWDER

E.N. Blohina, N.V. Kelus, Y.A. Novikova, A.V. Anisimova
Scientific Supervisor: assistant, M.Sc.Pharm N.V. Kelus
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lpina5940@rambler.ru

***Abstract**. Sorption of metal ion Al+ was investigated on brown peat moss powder in aqueous solutions under static conditions. Adsorption isotherm was obtained and adsorption parameters were calculated. It was suggested that the mechanism of brown peat moss powder sorption is caused by adsorption and ion exchange.*

В настоящее время тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам окружающей среды. Накопление металлов в организме может привести к тяжёлым заболеваниям человека. Металлы влияют на многие стороны метаболизма, их действие на клетки носит, как правило, неспецифический характер.

Энтеросорбенты, способные выводить из организма токсичные и патогенные вещества, находят возрастающее применение в профилактике и лечении различных заболеваний человека и животных.

Сфагновые мхи или торфяные мхи известны в народной медицине с XI века. Однако научное признание получили лишь в настоящее время в связи с исследованием их адсорбционных свойств.

Ранее нами в экспериментах было показано, что сфагновые мхи обладают адсорбционными и детоксикационными свойствами [1].

Целесообразность широкого применения энтеросорбентов определяют потребность в препаратах этой группы с аффинитетом к веществам различной природы и обладающими оптимальными фармакоэкономическими характеристиками. Особого внимания заслуживают энтеросорбенты растительного происхождения, характеризуемые доступностью сырья, низким уровнем побочных реакцией и выраженным сорбционным потенциалом.

Сорбция из растворов является основой многих физико-химических процессов, связанных как с жизнедеятельностью живых микроорганизмов, так и с техногенной деятельностью. Это обусловило необходимость установления физико-химических закономерностей процесса сорбции ионов тяжелых металлов из водных сред порошком дерновины сфагнума бурого.

Цель данной работы – исследование сорбционной сопобности дерновины сфагнума бурого по отношению к ионам трехвалентных металлов (на модели Al^{3+}).

Объектом исследования являлся порошок дерновины сфагнума бурого (ПДСБ). Дерновину сфагнума бурого высушивали в проветриваемом помещении до воздушно-сухого состояния. Высушенное сырье измельчали до высокодисперсного порошка при помощи аналитической мельницы (IKA, Германия). Сорбционную активность ПДСБ с дисперсностью 0,1 мм исследовали по отношению к ионам алюминия на атомно-эмиссионном спектрометре с микроволновой плазмой Agilent 4100 (Agilent Technologies, США).

В мерную колбу на 50 см^3 помещали 500 мг ПДСБ и доводили до метки раствором нитрата алюминия (РСО) следующих концентраций: 0,00001, 0,00002, 0,0001, 0,001, 0,003, 0,005, 0,015, 0,02, 0,1 и 0,2 моль/л. Колбы герметично укупоривали и оставляли на 2 часа при комнатной температуре (23±2°С). После суспензию образца отфильтровывали через бумажный фильтр под давлением.

Содержание алюминия определяли в растворах РСО и растворах после сорбции навеской ПДСБ. Концентрацию сорбируемого алюминия в граммах на один грамм образца определяли по формуле:

$$X = (C_{РСО}-C_{ИР})*1000$$

где: $C_{РСО}$ – концентрация алюминия мг/г в РСО, $C_{ИР}$ – концентрация алюминия мг/г в испытуемом растворе после сорбции.

Концентрацию алюминия определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с микроволновой плазмой Agilent 4100 (Agilent Technologies, США) при длине волны 396,152 нм. Предварительно строили градуировочную кривую. Для построения градуировочной зависимости в диапазоне 0,5 – 5 мг/л готовили 3 градуировочных раствора. Методом последовательного разбавления: брали аликвоту в объме 5 мл стандартного образца (Bottle ICP-OES Wavecal conc 500 mL 500 ppm, Part No: n6610030000) помещали в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки водой очищенной (раствор 1). Далее отбирали 10 см^3 раствора 1, переносили в мерную колбу на 50 см^3 и доводили до метки водой очищенной (раствор 2), затем помещали 5 см^3 раствора 2 в мерную колбу на 50 см^3 и доводили до метки водой очищенной (раствор 3).

Параметры изотер адсорбции оценивались по экспериментальным данным с помощью регрессионной функции Fit пакета Statisitc системы компьютерной алгебры Maple.

Для исследования закономерностей сорбционного излечения ионов тяжелых металлов порошком дерновины сфагнума бурого необходимы сведения его физико-химических свойствах.

Важнейшей характеристикой рассматриваемых явлений является изотерма сорбции, связывающая количество поглощенного сорбентом сорбата с равновесной концентрацией сорбата в растворе.

Для обработки изотерм сорбции используют ряд моделей, которые достаточно хорошо описывают равновесие в гетерофазной системе водный раствор соли металла – растительный сорбент.

Изменение концентрации ионов алюминия в водной фазе растворов при контакте с ПДСБ отражено в таблице 1.

Таблица 1

Изменение концентрации ионов Al^{3+} в водной фазе раствора

№	Исходная концентрация Al^{3+} (Со, мг/л)	Равновесная концентрация Al^{3+} (С, мг/л)	Объем раствора, л	Навеска сорбента, г	Величина адсорбции, мг/г	Процент связывания Al^{3+}, %
1	2,27	1,30	0,05	0,5	0,10	57,26872
2	23,73	9,69	0,05	0,5	1,39	40,83439

3	73,16	43,33	0,05	0,5	2,96	59,22635
4	135,26	90,36	0,05	0,5	4,45	66,80467
5	475,26	357,94	0,05	0,5	11,66	75,31456
6	628,61	488,19	0,05	0,5	13,89	77,66183

По экспериментальным данным построена изотерма сорбции, которая представлена на рисунке 1. Изотерма адсорбции ионов Al^{3+} на ПДСБ описывается изотермой Фрейндлиха:

$$a = KC^{1/n}$$

где a – величина адсорбции, мг/г; K, n – константы.

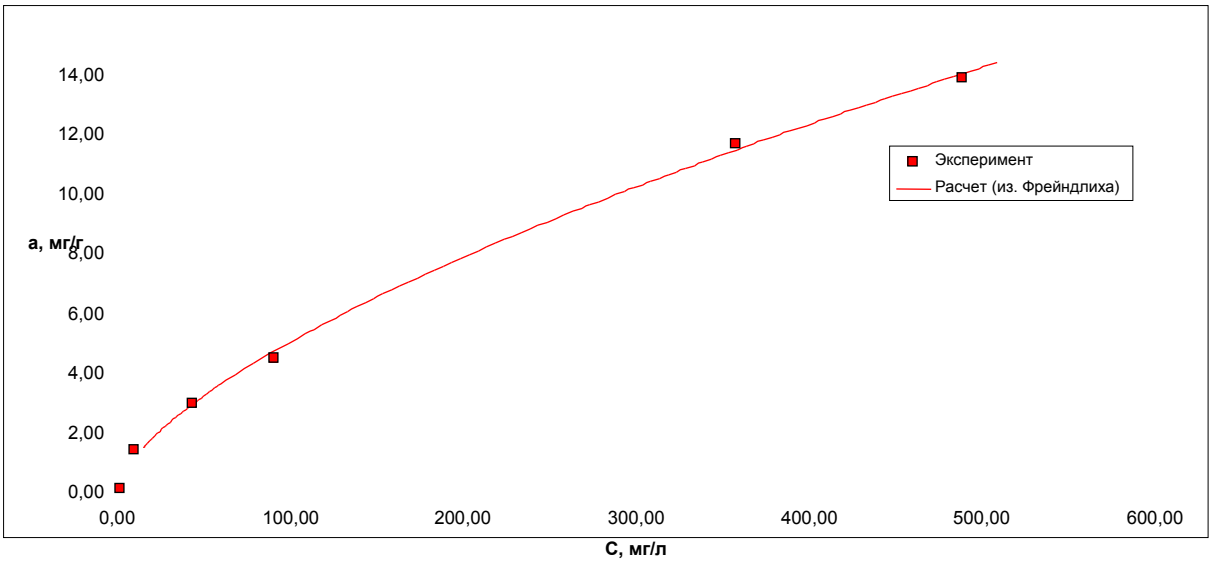


Рис. 1 Изотерма сорбции ионов Al^{3+} на ПДСБ

Таблица 2

Параметры адсорбционного равновесия

Модель	Параметры	
Изотерма Фрейндлиха: $a = KC^{1/n}$	K	1/n
	0,253	0,648

Выявлена сорбционная способность порошка дерновины сфагнума бурого по отношению к ионам алюминия. Максимальная степень сорбции составила 77,6% от исходной концентрации.

Установлено, что функциональная зависимость сорбции от содержания ионов алюминия подчиняется уравнению Фрейндлиха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келус, Н. В. Адсорбционная активность сырья водно-болотных растений Западной Сибири / Н. В. Келус, Л.Г. Бабешина, С.Е. Дмитрук др. // Бюллетень сибирской медицины. – 2009. – № 4. – С. 37–41.
2. H. Xu, Y. Liu Mechanisms of Cd 2+, Cu2+ and Ni2+ biosorption by aerobic granules, Sep. Purif. Technol. 58 (2008) 400–411.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА β-СИАЛОН – FE МЕТОДОМ СВС

К.А. Болгару
Научный руководитель: д.т.н. Л.Н. Чухломина
Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН
Россия, г. Томск, пр-т Академический 10/3, 634021
E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

OBTAINING OF THE β-SIALON-FE COMPOSITE MATERIAL BY THE SHS METHOD

K.A. Bolgaru
Scientific Supervisor: Dr. L.N. Chukhlomina
Tomsk Scientific Center SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Ave., 10/3, 6340521
E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

***Abstract**. The β-sialon-Fe composite ceramic material was obtained by the SHS method with the use of aluminum ferrosilicon as a green mixture. The alumina additive (α- Al_2O_3) was studied to investigate the influence on the yield of β - $Si_3Al_3O_3N_5$.*

В последнее время нитриды привлекают внимание широкого круга специалистов в различных областях, поскольку материалы на их основе способны работать в условиях высоких температур, в различных агрессивных средах, а так же при больших механических нагрузках. Это обусловливается рядом механических и физических свойств, таких как большая твердость, коррозионная стойкость, абразивная способность, тугоплавкость и тд.

Одним из таких керамических материалов является β-сиалон. β-Сиалоны представляют собой твердые растворы переменного состава с общей формулой $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, образующиеся на основе β-Si_3N_4 путем замещения Si→Al и N→O (z – число замещенных атомов кремния и азота в формуле нитрида кремния, изменяется от 0 до 4,2). Эти соединения обладают стабильностью при высоких температурах (1500–1800ºС), высокими показателями коррозионной, жаро- и износостойкости, значительной твердостью и прочностью [1-6]. Так же несомненным достоинством их является и то, что в состав этих соединений входят наиболее доступные химические элементы: азот, кислород, кремний и алюминий. В качестве исходных материалов для получения сиалонов используют смеси порошков Si_3N_4, AlN и Al_2O_3. Технология значительно упрощается, а себестоимость сиалоновой керамики снижается, если использовать для ее изготовления сырье, не подвергнутое глубокой химической очистке, например природные алюмосиликатные минералы или железосодержащие сплавы.

Одним из таких железосодержащих сплавов является ферросиликоалюминий (ФСА). Основное его преимущество связано с тем, что в его составе содержится сразу два нитридообразующих элемента – кремний и алюминий. Сплав ФСА выплавляется по перспективной технологии: «бездымный минеметаллургический способ получения ферросплавов и лигатур» (СТ ТОО 38397431-001-2006).

Целью настоящей работы является исследование возможности синтеза керамических композитов на основе сиалона в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием ферросиликоалюминия в качестве сырья.

В качестве исходного сырья использовался ФСА марки ФС65А15. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) исходный ФСА представлял собой многофазный материал, состоящий из кремния и высокотемпературноголебоита ($FeSi_2$), а так же алюминия, находящегося в виде твердого раствора в фазе $FeSi_2$. В качестве примесных фаз присутствуют фазы: Fe, Al_2O_3, $Al_{0.5}Fe_{0.5}$. Результаты химического анализа показали, что содержание в сплаве кремния - 60%, алюминия - 13%, остальное железо. Порошок ферросиликоалюминия с размером частиц < 100 мкм засыпали в цилиндрические трубки из металлической сетки диаметром 50 мм. Образцы сжигали в установке постоянного давления при изменении давления азота от 1 до 10 МПа. Воспламенение осуществлялось от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. После прохождения фронта горения, образец выдерживался в атмосфере азота до полного остывания, затем давление сбрасывалось, а продукт СВС извлекали из установки для дальнейших исследований.

Эксперименты показали, что продукт горения представляет собой многофазный материал и представлен следующими фазами: β-Si_3N_4, $Si_3Al_3O_3N_5$, FeSi,Fe (рис.1). Наличие моносилицида железа FeSi в продуктах указывает на незавершенность процесса нитридообразования. Образование фазы β-$Si_3Al_3O_3N_5$ обусловлено взаимодействием с образованием твердых растворов AlN, β-Si_3N_4, и имеющейся в исходном сплаве примесной фазы Al_2O_3. Для достижения максимально возможной степени азотирования продуктов синтеза и с целью получения β-сиалона состава $Si_3Al_3O_3N_5$ в исходную шихту дополнительно вводили добавки глинозема (α-Al_2O_3) в количестве 5 – 22 %. При введении Al_2O_3 свыше 22% горение ферросиликоалюминия организовать не удается.

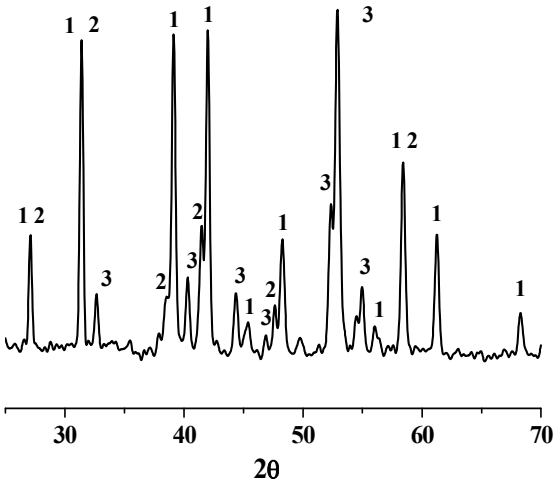


*Рис. 1 - Рентгенограмма продукта горения ферросиликоалюминия в азоте в отсутствии добавок оксида алюминия. (**1** – β-Si_3N_4, **2** – β- $Si_3Al_3O_3N_5$, **3** – FeSi, **4** – Fe)*

Детальное исследование полученного дифракционного профиля продуктов горения ферросиликоалюминия в присутствии добавок Al_2O_3, показало, что наблюдается смещение положения всех дифракционных максимумов в сторону меньших углов (2θ). Видно, что с увеличением добавки оксида алюминия параметры кристаллической решетки приближаются к табличным значениям для β - $Si_3Al_3O_3N_5$ и при 22% Al_2O_3 достигают максимального соответствия(таб.1). При этом образуется

практически двухфазный продукт горения, состоящий из β - $Si_3Al_3O_3N_5$ и α-Fe. Для получения чистого сиалона достаточно обработать продукт горения слабым раствором соляной кислоты.

Таблица 1

Сравнение экспериментального ряда межплоскостных расстояний с табличными данными картотеки JCPDS для сиалона (β - $Si_3Al_3O_3N_5$)

Межплоскостные расстояния d (A°)				
$Si_3Al_3O_3N_5$ [36-1333]	Продукт СВ-синтеза с различным содержанием Al_2O_3 в шихте			
	10%	**15%**	**20%**	**22%**
3,840	3,823	3,827	3,834	3,839
3,324	3,311	3,315	3,322	3,324
2,716	2,683	2,688	2,712	2,716
2,513	2,499	2,504	2,511	2,513
2,353	2,346	2,349	2,353	2,353
2,217	2,195	2,210	2,214	2,216
1,920	1,907	1,909	1,919	1,920
1,844	1,834	1,835	1,843	1,845
1,777	1,761	1,774	1,774	1,777
1,613	1,601	1,603	1,610	1,613
1,568	1,556	1,557	1,566	1,567
1,525	1,516	1,517	1,525	1,527
1,488	1,473	1,486	1,487	1,488
1,451	1,435	1,442	1,450	1,451
1,357	1,346	1,351	1,355	1,357

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования ферросиликоалюминия в качестве исходного сырья для получения β - $Si_3Al_3O_3N_5$ в режиме СВС. Для получения железосодержащего материала на сиалоновой матрице необходимо вводить добавку оксида алюминия в количестве до 22 мас.%. Установлен фазовый состав продуктов горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-00635 А*).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев О.Н., Винокуров В.Б., Панасюк А.Д., Бега Н.Д., Гарбуз В.В. Синтез сиалона из каолина и его фазообразование // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7/8. – С. 65–70.
2. Zeng J., Y.Miyamoto, O. Yamada Combustion synthesis of sialon powders. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, № 12. – P. 3700–3701.
3. Суворов С.А., Долгушев Н.В., ЗаболотскийА.В. Высокоскоростной синтез высокодисперсногосиалонового порошка методом карботермического азотирования каолина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002, – №4. – С. 2–5.
4. Швейкин Г.П, Тимощук Т.А. Получение β-сиалона из зольных отходов тепловых электростанций //Неорганические материалы. –2000. –Т. 36, –№9. –С. 1067–1071.
5. Борщ В.Н., Жук С.Я.. Вакин Н.А., Смирнов К.Л., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Сиалоны как новый класс носителей катализаторов окисления//ДАН. – 2008. –Т. 420. – №4. – С 496–499.
6. Абовян Л.С., Харатян С.Л. Закономерности горения системы SiO_2-Al-N_2 и СВ синтез моносиалона и композитов на основе нитрида кремния // Химический журнал Армении. – 2007. – Т 60. – №2. – С. 330–341.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗУЧЕНИЯ

Т.М. Ботвина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: shaldyata@mail.ru

INVESTIGATION OF CALCIUM ALUMINATE STRACTURAL CHARACTERISTICS OBTAINED BY SOL GEL METHOD USING A MICROWAVE RADIATION

T.M. Botvina

Scientific Supervisor: PhD, Associate Professor, L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: shaldyata@mail.ru

***Abstract**. This work is devoted to study of phase composition and surface morphology of calcium aluminate synthesized by sol gel method using a microwave radiation. It was experimentally shown that the ratio of initial components and variation of annealing temperature effect on structural characteristics of desired product. It is allow to obtain a three polymorph modifications of calcium aluminate such as monoclinic, hexagonal and rhombic. Formation of equally spaced round particles and its agglomeration occur during increase of annealing temperature.*

В настоящее время, алюминаты щелочноземельных металлов широко используют в качестве матрицы люминофоров, активируемых ионами редкоземельных элементов. Различные методы и условия синтеза данного материала способствуют изменению его структурных характеристик, напрямую связанных с люминесцентными свойствами кристаллофосфора. Большую популярность приобрел в последнее время золь-гель метод получения материалов с заданными свойствами благодаря возможности варьирования параметров синтеза, таких как соотношение исходных реагентов, условия тепловой обработки прекурсора и охлаждения продуктов. Помимо существующих методов синтеза неорганических соединений для повышения скорости протекания реакций и модификации свойств конечного продукта широко используется микроволновая обработка реакционных смесей [1]. В связи с вышесказанным, оптимизация условий получения алюмината кальция, как основы люминофора, с применением современных и перспективных методов и технологий синтеза неорганических веществ, является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию структурных характеристик алюмината кальция, полученного золь-гель методом с использованием микроволнового излучения, при различном соотношении исходных компонентов и температуре синтеза.

В качестве исходных компонентов для синтеза алюмината кальция использовали тетрагидрат нитрата кальция (Ca^{2+}), нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}), в роли хелатообразуещего агента использовали

моногидрат лимонной кислоты (H_3Cit). Основываясь на данных фазовой диаграммы [2] для синтеза целевого продукта исходные компоненты смешивали в мольном соотношении $n(Ca^{2+}):n(Al^{3+}):n(H_3Cit)$ равном 1:2:3. Влияние исходных компонентов на формирование конечного продукта оценивали путем двукратного увеличения количества вводимого моногидрата лимонной кислоты и добавлением агента поликонденсации – этиленгликоля (Eg).

Исходные компоненты растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Для полноты протекания процессов комплексообразования растворы перемешивали в течение 1,5 часов на магнитной мешалке. Затем, полученные гомогенные растворы подвергали микроволновому воздействию мощностью 360 Вт для протекания поликонденсации при одновременном удалении низкомолекулярных веществ и получении прекурсора, который отжигали в муфельной печи в температурном диапазоне 900–1200 °С с целью формирования кристаллического алюмината кальция.

Исследование структурных характеристик алюмината кальция, включающих параметры кристаллической решетки и морфологию поверхности, проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (CuKα – излучение, диапазон углов 2θ 3–80º, скорость съемки 2º/мин) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кэВ.

Анализ полученных дифрактограмм показал, что образцы, отожженные при температурах до 800 °С являются рентгеноаморфными. Дифрактограммы образцов алюмината кальция со стехиометрическим количеством исходных компонентов, синтезированных с добавлением этиленгликоля и без него, идентичны. Формирование кристаллической структуры начинается при 900 ºС с образования ромбической модификации моноалюмината кальция, которая сохраняется и при температуре 1000 ºС. Увеличение температуры отжига до 1200 ºС приводит к фазовому переходу из ромбической модификации в моноклинную (таблица 1).

Таблица 1

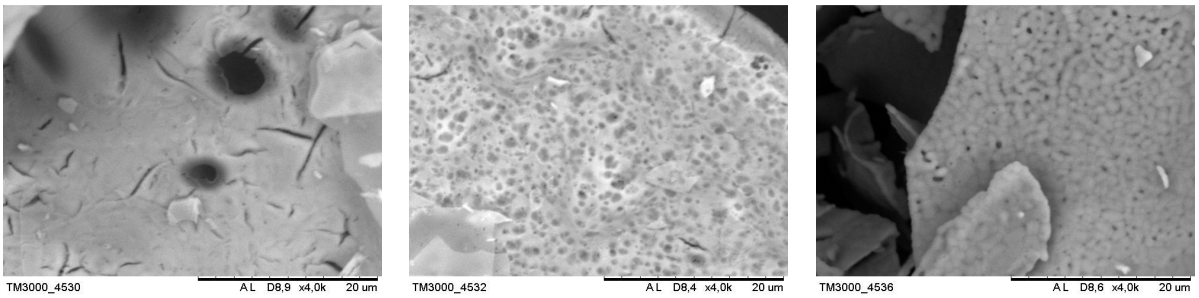
Рентгенографические данные кристаллических структур полученных образцов

Соотношение исходных компонентов $n(Ca^{2+}):n(Al^{3+}):n(H_3Cit):n(Eg)$				
Температура отжига, ºС	1:2:3:0	1:2:3:1,5	1:2:6:0	1:2:6:1,5
900	Ромбическая модификация	Ромбическая модификация	Гексагональная модификация	Ромбическая модификация
	ОКР=397Å	ОКР=401Å	ОКР=397Å	ОКР=386Å
1000	Ромбическая модификация	Ромбическая модификация	Моноклинная модификация	Ромбическая модификация
	ОКР=354Å	ОКР=355Å	ОКР=320Å	ОКР=332Å
1200	Моноклинная модификация	Моноклинная модификация	Моноклинная модификация	Моноклинная модификация
	ОКР=278Å	ОКР=252Å	ОКР=274Å	ОКР=265Å

Отжиг образца, полученного при двукратном избытке лимонной кислоты без добавления этиленгликоля, при температуре 900 ºС приводит к формированию алюмината кальция гексагональной модификации. При увеличении температуры отжига до 1000 ºС наблюдается полиморфный переход в моноклинную модификацию, которая является наиболее устойчивой. Дальнейшее увеличение температуры не влияет на структурные параметры решетки.

Анализируя рентгенографические данные, установили, что при увеличении температуры отжига прекурсора наблюдается уменьшение размеров кристаллитов.

Результаты РЭМ, представленные на рисунке 1, соответствуют образцу алюмината кальция, полученному со стехиометрическим соотношением исходных компонентов с добавлением этиленгликоля, отожженному при температуре от 900 до 1200 ºС.



а б в

Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов, полученных при мольном соотношении исходных компонентов $n(Ca^{2+}):n(Al^{3+}):n(H_3Cit):n(Eg)$равном 1:2:3:1,5 и отожженных при различных температурах: а) 900 ºС; б) 1000 ºС; в) 1200 ºС

Из полученных микрофотографий видно, что отжиг прекурсоров при 1000 ºС и 1200 ºС приводит к формированию округлых частиц с равномерным распределением по поверхности образца. Увеличение температуры синтеза алюмината кальция способствует укрупнению размеров агломератов. Следует отметить, что алюминат кальция, полученный при других соотношениях исходных компонентов, имеет аналогичную закономерность в изменении морфологии поверхности при отжиге в интервале температур от 900 до 1200 ºС.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Золь-гель методом получены три полиморфные модификации алюмината кальция: моноклинная, гексагональная, ромбическая.
2. Увеличение температуры отжига способствует формированию равномерно-распределенных округлых частиц и их укрупнению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кубракова И.В., Кузьмин Н.М.. Микроволновая пробоподготовка в неорганическом элементном анализе (обзор) // Завод. лаб., 1992. – Т. 58. – №8. – С. 1–5.
2. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004. – V. 68. – № 21. – P. 4485–4503.

SYNTHESIS AND STUDY OF SOME GLUCOLURIL DERIVATIVES

I. Boudebouz, S. Arrous, A.A. Bakibaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A.Kurzina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: arrous.salas@yahoo.fr

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИКОЛУРИЛ ПРОИЗВОДНЫХ

И. Будебуз, С. Аррус, А.А. Бакибаев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: arrous.salas@yahoo.fr

Abstract. *This paper is connected with main properties and application of the glucoluril derivatives. The main reactions of the synthesis are described.*

At the present time investigation of the properties, as well as the synthesis of derivatives of glycoluril, which is a representative of bicyclic bisurea, remains one of the rapidly developing areas of modern heterocyclic chemistry. However, information on the reactivity of this class of compounds is limited, also glycoluril can act as a synthon in the synthesis of new azaheterocycles followed by investigation of their physiological and biological activities. All these properties of glycoluril prove that this object is under the scrutiny of scientists due to the disclosed potential of compounds of this class, and the development of all sorts of modification reactions of glycoluril is undoubtedly an urgent task.

In this study our aim was synthesize some molecules which are used as very important intermediates for access to many compounds that have valuable biological interest, Some of these glycoluril derivatives are already identified in the chemical literature but in order to illustrate and to simplify the method for the preparation thereof and give more details, we have handled the following methods :

Tetra(hydroxymethyl) glycoluril have been transformed into the corresponding tetra(methoxymethyl) glycoluril [1] by stirring in methanol in the presence of HCl at 50°C in about 2 h, and during the preparation of tetra methoxymethyl glycoluril we fell in case of other products are formed, we know from a literature search that in the same conditions we worked (acidic conditions + T°=55°C) there is a possibility of forming a cyclic ether or glycoluril dimer or oligomer , and to reveal the structures of these products we've made infrared analysis , in the other side we have synthesized tetra (chloromethyl) glycoluril by reacting Tetra (hydroxymethyl) glycoluril with thionyl chloride at room temperature, and also we have obtained the same product mentioned using tetra(methoxymethyl) derivative with $SOCl_2$ at room temperature in the absence of argon or nitrogen.

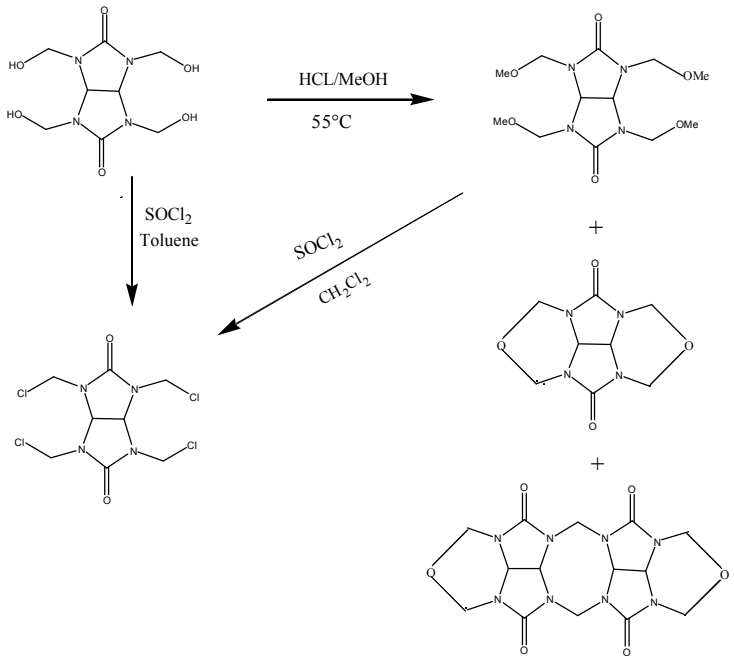


Fig.1. Synthesis of the glycoluril derivatives

REFERENCES

1. Girish G. Parekh, American Cyanamid Company .USA 16 sept. 1980, CA1085989 A1.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ТОКАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.Ю. Бузимов[1,2], Л.А. Гомзе[3], И. Кочерха[3]

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор С.Н. Кульков

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055

[3]Университет Мишкольца, Венгрия, г. Мишкольц, 3515

E-mail: buzimov92@sgmail.com

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITES OF TOKAJ MOUNTAINS

A.Y. Buzimov[1,2], L.A. Gömze[3], I. Kocserha [3]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634021

[3] University of Miskol, Hungary, Miskolc, 3515

E-mail: buzimov92@sgmail.com

Abstract. *In the work, the results of phase composition, structure parameters and physical and chemical properties of initial and after mechanical treatment of natural zeolite are presented.*

It was shown the influence of mechanical treatment on specific surface area of zeolite. The changes of the specific surface area of the natural zeolite correspond to the theoretical curve of the developed specific surface as function of the grinding time (rittinger-zone, aggregation-zone and agglomeration-zone). The obtained data allow purposely to change the properties of zeolites. Results obtained represent scientific and practical interest, which can be used for further studies zeolites.

Цеолиты в последнее время внимательно изучаются в разных областях, начиная от технических и заканчивая биомедицинскими применениями [1]. Поскольку природные цеолиты являются прочными алюмосиликатными минералами, представляется необычайно важным вопрос технологии их измельчения с целью увеличения удельной поверхности. Одним из таких способов является механическая активация в шаровой мельнице [2]. Такой процесс сопровождается изменениями морфологии, площади удельной поверхности, гранулометрического и фазового состава сырья [2, 3]. Особо важное значение имеет удельная поверхность, которая определяет свойства цеолитов, при этом её изменение при воздействии механической обработки позволяет направленно варьировать их свойства [4]. Целью данной работы было изучение влияние механической активации на площадь удельной поверхности, морфологию и фазовый состав цеолитов.

В качестве материала для исследования был выбран природный цеолит Токайского месторождения. Механическая активация цеолитов проводилась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 со скоростью 350 об/мин. Действующая нагрузка в планетарной мельнице составляла 26,8 g, в качестве мелющих тел использовались керамические шары. Время обработки варьировалась от 1 до 600 мин. Исследование формы и размеров частиц осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 55VP. Исследование фазового состава, структурных параметров материала осуществлялось на дифрактометре Rigaku MiniFlex II с CuKα-излучением в диапазоне углов 2θ от 3 до 90° с шагом 0,4° и временем экспозиции 1 секунда. Анализ дисперсных параметров (размеров частиц и функций распределения частиц по размерам) проводился с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц LA-950 фирмы Horiba. Удельная поверхность определялась на приборе TriStar 3000, методом БЭТ.

Результаты элементного анализа показали, что природный цеолит в исходном состоянии состоит в основном из оксида кремния, оксида алюминия и различных оксидов металлов. На рисунке 1 показаны РЭМ изображение природного цеолита. Порошок представлен частицами неправильной формы, разных размеров, плотно прилегающих друг к другу, средний размер которого составил 27 мкм. Распределение частиц по размерам носит унимодальный характер. Идентификация рентгенограмм природного цеолита, показала, что в составе исходного порошка находится семь фаз с различным процентным содержанием минералов: смектит (smectite 15A~19,85%, кварц (quartz~8,02%), кристобалит (cristobalite low~15,34%), клиноптитолит (clinoptilolite~13,74%), иллит (illite 2M1~15,73%), ортоклаз (orthoclase~8,69%), кальцит (calcite~6,13%). Согласно рентгенофазовому исследованию, содержание аморфной фазы у исходных цеолитов составило 12,5%. В исходном состоянии удельная поверхность порошка, по методу БЭТ, составила 19,3 $м^2/г$.

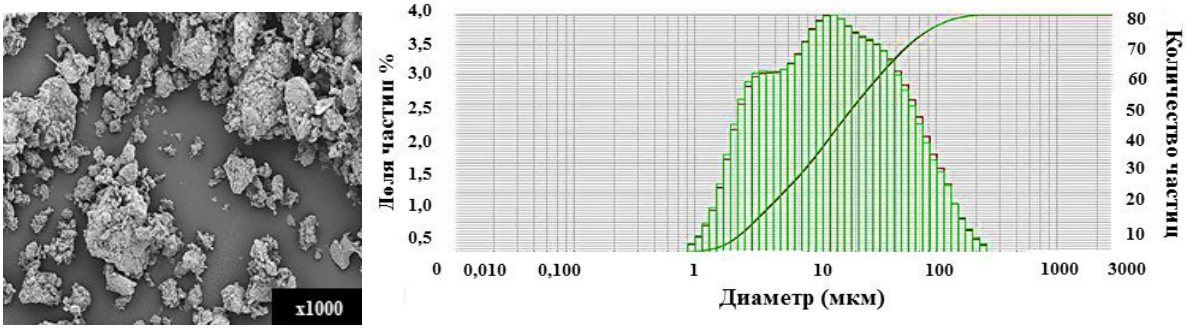


Рис. 1. РЭМ изображение и распределение частиц по размерам природного цеолита

На рисунке 2 (а), представлено изменение площади удельной поверхности в процессе механической обработки в планетарной мельнице. Показано, что в течение первых 60 минут, удельная площадь поверхности возрастает, достигая максимума. Дальнейшая механическая активация приводит к уменьшению удельной поверхности порошка. Изменения удельной поверхности совпадает с теоретической кривой: зависимость изменения удельной поверхности от времени измельчения порошка, как показано на рис. 2 (б) [2]. Процесс механической активации соответствует теоретическим линиям и разделяется на три зоны: 1. зона измельчения: увеличение удельной поверхности пропорционально времени измельчения; 2. зона агрегации: переходная зона между зоной измельчения и зоной агломерации; 3. Зона агломерации: уменьшение площади удельной поверхности с ростом времени

измельчения [5]. Первые 10 мин механической обработки порошка в планетарной мельнице, соответствует зоне измельчения (зона 1). С 20 по 120 мин, механическая активация цеолита, принадлежит зоне агрегации (зона 2). Дальнейшая механическая обработка порошка природного цеолита соответствует зоне агломерации (зона 3).

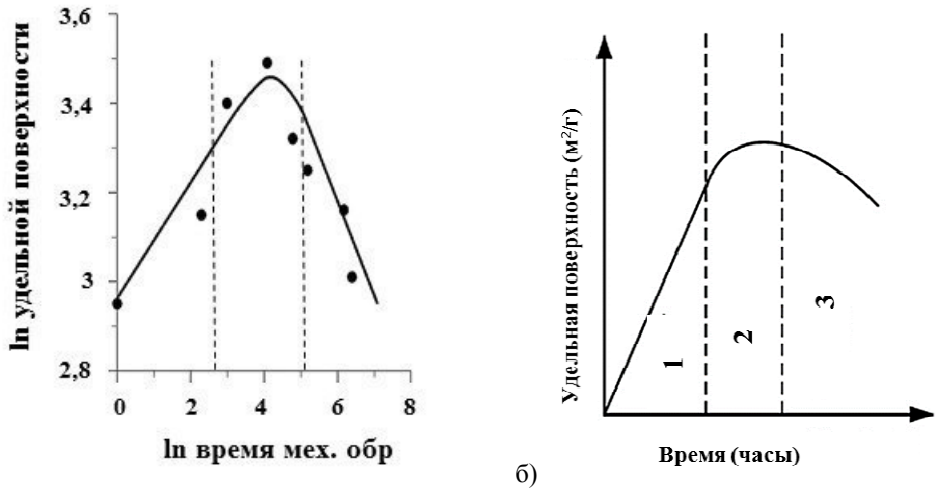


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности порошков цеолитов от времени механической обработки, в логарифмических координатах (а), теоретическая кривая (б)

В процессе механической активации наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов с полным исчезновением смектита. Изменение минералогического состава продолжалось до 600 мин механической обработки. Содержание минералов смектит~0,23%, клиноптитололит~1,17%, иллит~2,65 %, кальцит~1,09%, кристобалит~13,84%. достигло минимального значения, а содержание кварца выросло до 17,19%, ортоклаз~11,84%. Показано, что длительное механическое воздействие на цеолит приводит к увеличению количества аморфной фазы в порошке с 12,5% до 52%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голохваст К. С. Способ измельчения природного цеолита для производства биологически активных добавок // Химико-фармацевтический журнал. – 2010. – № 2. – С. 37–40.
2. Гомзе Л. А. Механохимическое явление в процессе измельчения глинистых минералов для керамического кирпича и черепицы // Материалы научного форума – 2010. – Т. 659. – С. 19–24.
3. Корнилов А. В. Влияние электромассклассификации цеолитсодержащего сырья на его свойства // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 68–73.
4. Бузимов А. Ю. Исследование физико-химических свойств алюмофосфатных цеолитов после механической обработки // Современные техника и технологии: Труды XII Междунар. научно-практической конференции молодых ученых. – Томск, 2015. – Т. 1. – С. 327–329.
5. Юхаз З. А. Механическая активация минералов путем переламывания, измельчения и морфология частиц. – Л.: Издательство Эллис Хорвуд, 1990.

COMPOSITE SORBENT BASED ON POTASSIUM CARBONATE AND ALUMINA FOR CARBON DIOXIDE ABSORPTION FROM AMBIENT AIR

J.V. Veselovskaya[1,2,3], V.S. Derevschikov[1,2,3], A.G. Okunev[1,2]

[1]Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva avenue 5, 630090

[2]Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova street 2, 630090

[3]Research and Educational Center for Energy Efficient Catalysis in Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova street 2, 630090

E-mail: jvv@catalysis.ru

КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА КАЛИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ ВОЗДУХА

Ж.В. Веселовская[1,2,3], В.С. Деревщиков[1,2,3], А.Г. Окунев[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

[2]Новосибирский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

[3]Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: jvv@catalysis.ru

Аннотация. *Сорбционные свойства композитного сорбента K_2CO_3/γ-Al_2O_3 были изучены в циклическом процессе при чередовании стадий сорбции CO_2 из воздуха и термической регенерации сорбента. Установлено, что композитный сорбент демонстрирует стабильные значения абсорбционной емкости по диоксиду углерода на протяжении многократных циклов сорбции/термической регенерации. Показано, что уменьшение характерного размера гранул сорбента ведёт к увеличению динамической сорбционной ёмкости материала, при этом изменение температуры регенерации с 250 до 300°C увеличивает сорбционную ёмкость для всех фракций композита.*

The major challenge of our time is filling the gap between energy supply and demand with clean, reliable and inexpensive energy. Given depletion of fossil fuels, renewable energy technologies will need to play a bigger role in the future. However, there are still some unresolved problems that prevent these technologies from being economically viable on a large scale.

One of the main issues of power systems based on renewables, such as wind and solar energy, is volatility of the power supply. Hence, a storage technology is needed for electrical energy, produced by these fluctuating sources. The use of excess renewable electricity for production of synthetic fuels offers a realistic solution to this challenge, which enables an offsetting in the time gap between power production and its consumption.

The surplus electricity generated by renewables can be used for water electrolysis in order to produce hydrogen: $2H_2O \xrightarrow{electrolysis} 2H_2 + O_2$.

Hydrogen is considered to be a perspective fuel for low-carbon economy, but there are still unresolved safety problems regarding its transportation and storage. Therefore, it is reasonable to use the generated hydrogen for production of a conventional hydrocarbon fuel, e.g. methane, which can be obtained by Sabatier process: $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$.

The synthetic renewable methane, which corresponds to chemically normal natural gas, can be injected into the existing gas network or stored and utilized on demand. It is very important for sustainable development that renewable methane can be produced using carbon dioxide captured from ambient air. It is well known that CO_2 is the major anthropogenic greenhouse gas which contributes to global climate change. Direct CO_2 capture from ambient air (a.k.a. "direct air capture", DAC) offers an opportunity to use anthropogenic carbon dioxide as a valuable feedstock for the production of renewable methane which can be utilized in the heating market or as a fuel for transportation.

Potassium carbonate is a well-known solid inorganic chemisorbent which reacts with atmospheric CO_2 in the presence of water vapor forming potassium bicarbonate: $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2KHCO_3$. The main problem with using bulk potassium carbonate for CO_2 absorption purposes is low carbonation rate. This problem can be solved by dispersing K_2CO_3 particles inside a porous support material. Composite materials "potassium carbonate inside a porous matrix" are known to be effective sorbents for capturing carbon dioxide from wet flue gases. Recently, it was also shown that $K_2CO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ composite is a promising material for CO_2 capture directly from ambient air [1]. In this work we studied several factors affecting dynamic performance of this sorbent operating under conditions of direct CO_2 capture from ambient air.

Composite sorbent $K_2CO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ was prepared by dry impregnation method, described in detail in [1]. Cylindrical alumina granules with diameter of 3 mm and typical length of 4–6 mm were filled with 40 wt. % aqueous solution of potassium carbonate, dried at 100°C for 24 h and then they were calcinated at 300°C for 2 h. The resulted product was crushed and sieved to obtain the desired particle size range fractions.

Processes of carbon dioxide absorption from ambient air by the composite sorbent and consecutive thermal desorption were also studied in a cyclic mode (TSA test) in the experimental apparatus schematically shown in Figure 1. Installation of four absorbers connected in parallel was used for simultaneous testing the sorption properties of several samples with different size fractions (Table 1).

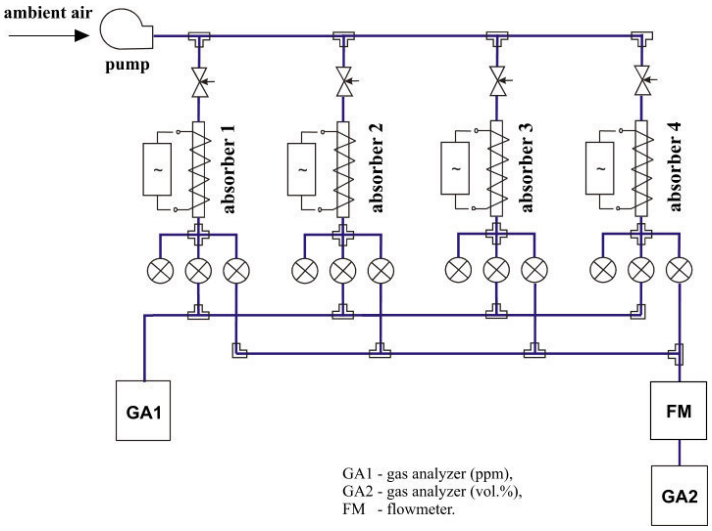


Fig. 1. The experimental apparatus for TSA test

Table 1

Samples of the K_2CO_3/γ-Al_2O_3 composite for TSA tests

Absorber	Fraction, mm	Mass, g
1	1–2	2.64
2	1–2	2.69
3	3–4	2.59
4	4–6	2.56

A single TSA cycle comprised 2 steps: 1) CO_2 absorption from ambient air for 6 h; 2) the composite sorbent thermal regeneration for 2 h. Two regeneration temperatures were used in TSA cycles: 250 and 300°C. The next CO_2 absorption step started right after the regeneration, as the absorber was cooling down to room temperature. CO_2 outlet concentration curves $c(t)$ [vol. %] measured during the regeneration step were used for calculation of dynamic CO_2 absorption capacity of the material, presented in Figure 2 as a_v [cm^3/g] and a_m [wt. %].

The effect of the regeneration temperature (T_{reg}) was studied under condition of the TSA cycling. It was shown that CO_2 absorption capacity increases sharply when T_{reg} is changed from 250°C to 300°C (Figure 2). The XRD in situ study showed that the reason behind this effect is thermal decomposition of potassium dawsonite $KAlCO_3(OH)_2$, which is the product of interaction between K_2CO_3 and alumina.

It was shown that the decrease of characteristic grain size leaded to the augmentation of dynamic CO_2 absorption capacity of the composite material operating in TSA cycling mode (Figure 2). The result obtained indicates that the TSA process is likely to be limited by a mass transfer process inside a porous grain.

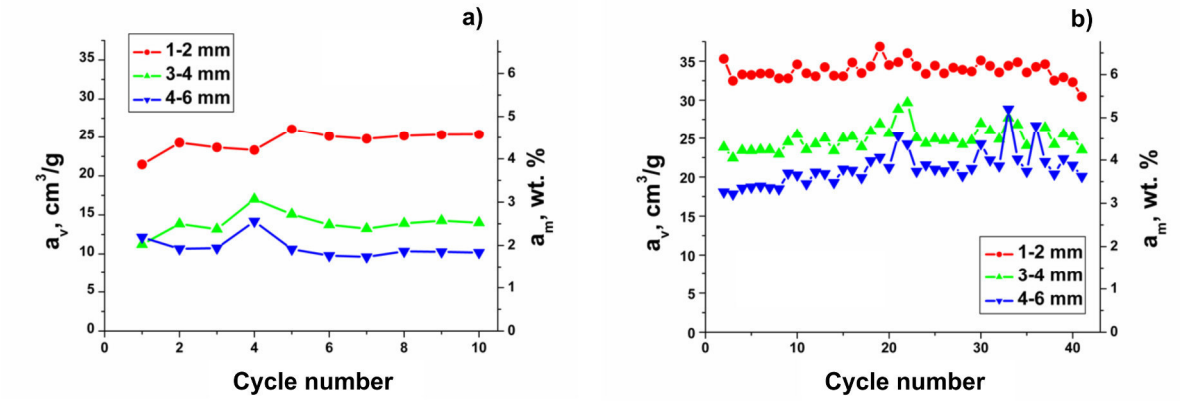


Fig. 2. CO_2 absorption capacity for K_2CO_3/γ-Al_2O_3 composite samples with different grain size in the TSA cycles with a) T_{reg} = 250°C and b) T_{reg} = 300°C

This work was supported by Russian Academy of Sciences and Federal Agency of Scientific Organizations (project V.46.2.4).

REFERENCES

1. Veselovskaya, J.V., Derevschikov, V.S., Kardash, T.Yu., Stonkus, O.A., Trubitsina, T.A., Okunev, A.G. (2013) Direct CO_2 capture from ambient air using K_2CO_3/Al_2O_3 composite sorbent. International Journal of Greenhouse Gas Control, no. 1, pp. 332–340.

INFLUENCE OF HIGH-INTENSITY Zr ION BEAM TREATMENT ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH STRENGTH 30CrMnSiNi2 STEEL

I.V. Vlasov[1,2], V.P. Sergeev[1,2], S.V. Panin[1,2]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS,

Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634021

E-mail: good0@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ИОНОВ Zr НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ 30ХГСН2А

И.В. Власов[1,2], В.П. Сергеев[1,2], С.В. Панин[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021.

E-mail: good0@yandex.ru

Аннотация. *Исследование структуры модифицированного поверхностного слоя высокопрочной стали 30ХГСН2А проводили с помощью оптической просвечивающей электронной микроскопии, а так же методов рентгеновской дифракции. Испытания на статическое и циклическое растяжение проводили для стальных образцов в состоянии поставки, а так же после модификации поверхностного слоя потоком ионов Zr.*

Introduction. The service life time of machine parts and structure elements, in many respects depends on in their ability to resist nucleation and propagation of fatigue cracks. One of the most effective and widespread methods of the surface modification that allows increasing the strength characteristics of metal surface layers, resistance to fatigue fracture and increase of corrosion resistance is ion beam treatment. The use of advanced engineering solutions makes it possible to realize modification of the subsurface layers accompanied by the formation of new phases at the depth of up to several micrometers on the basis of this method. A similar approach with the use of zirconium ion beam was previously used by the authors for the treatment of heat-resistant 12Cr1MoV steel [1, 2]. Thus, the modification of subsurface layer with the use of Zr^+ ion beam irradiation can be accompanied by the nucleation of high strength fine dispersed phases there. At the same time, this treatment is conducted at high temperatures that must be accompanied by local heating of the subsurface layer up to the temperature of 700°C which, in turn, can lead to high-temperature tempering (softening).

The special regime of irradiation, which combines the rotation of specimens relative to the ion source, has been realized that allows reducing the temperature of the specimen to localize possible structural changes within relatively thin subsurface layer. It is assumed that it will allow to preserve the initial structure in the core of the specimens under treatment, and respectively, to minimize lowering of their mechanical properties. The purpose

of this paper is to study the modified subsurface layer structure of high-strength 30CrMnSiNi2 steel realized by Zr+ ion beam treatment and its effect on the fatigue life time.

Experimental material and procedure. The size of the specimens for the fatigue tests was 65×8×1 mm. A central hole with a diameter of 2 mm was drilled in the specimens as the stress concentrator. The specimens were subjected to quenching and subsequent normalization according to the standard regime. The ion beam modification of the specimen subsurface layer was conducted with the aid of the high-current vacuum-arc source of metallic ions based on UVN -0.2 “Qvant” [3]. The specimens were tested under high cyclic fatigue with the asymmetry ratio R_a=0.1 (peak load – 270 MPa). The structural-phase composition was determined with the help of the X-ray diffractometer Shimadzu XRD-6000. Auger spectroscopy of the specimens was performed with the use of the device "Shuna-2". Authors appreciate help of Research-Analytical Center of TPU and Center for shared use of equipment “Nanotech” of ISPMS SB RAS.

Structural study of the modified subsurface layer. The Auger spectroscopy data has allowed to reveal the dependence of chemical elements concentration through the surface layer depth (Fig. 1, a). It was found that penetration depth of the Zr^+ ~ does not exceed 0.4 μm which agrees well with the measurement data of the modified layer carried out by the friction track (0.37 μm). Compounds with the Zr ions were also registered with the help of inclined X-ray beam technique that makes it possible to study thin subsurface layers. The intermetallic compound phases such as Zr_3Fe, $FeZr_2$, and so ZrC are revealed.

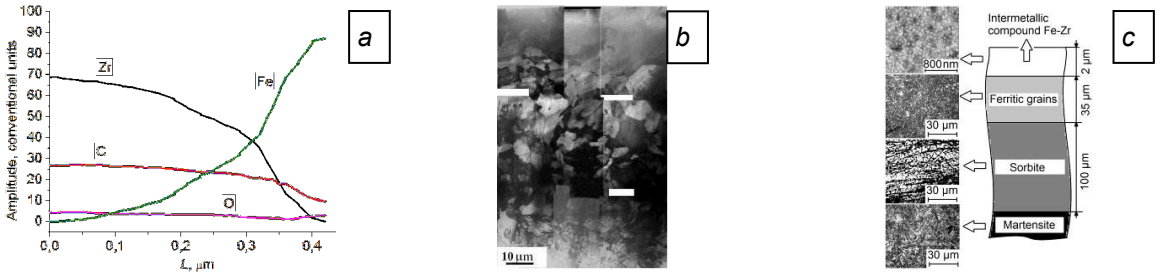


Fig. 1. Dependence of chemical elements concentration through the surface layer depth (a); TEM image of the subsurface layer cross section of the specimen after the irradiation (b); layered macrostructure scheme (c)

The composite picture composed of transmission electron microscope micrographs of the surface layer of in the irradiated specimen is presented in Fig. 2, b. It is seen that in the subsurface layer at the depth of ~35 μm the grain ferrite-cementite structure has formed that is related to the thermal impact under the irradiation. Further, the formation of the transition structure was determined (up to the depth of no more than 150 μm) consisting of ferrite grains with the characteristic size of 5 ... 10 μm as well as sorbite one (the latter or secondary sorbite is typical for high temperature tempering). In the lower layers of the specimen (at a depth of more than 150 μm) the (initial) martensite structure is remained.

The measurements of microhardness were carried out at the top (flat) face for all types of specimens. The lateral face to characterize the changes taking place through the specimen cross section was additionally analyzed for the coupons subjected to the irradiation. It is revealed that the treatment by the high-intensity Zr ion beam resulted in softening of a surface layer at the depth of 150 μm.

On the basis of obtained data the scheme of the layered macroscopic structure formation is proposed to illustrate the impact of changes taking place under 30CrMnSiNi2 steel processing by the high-intensity Zr ion beam (Fig. 1, c.). It consist of: i) the layer of ferrite grains to spread at the depth of 35 μm; ii) the thin surface

layer comprising intermetallic compounds of iron with zirconium and Zr-based carbides; iii) the transition layer to have the structure being most similar to the sorbite one; iv) the core that possesses initial martensite structure.

Static and cyclic tension. It was shown under the static tension that non-treated specimens have the ultimate strength of σ_U=1640 MPa; the specimens subjected to the ion beam modification have the ultimate strength σ_U=1495 MPa. Thus, as a result of the ion beam treatment of the 30CrMnSiNi2 steel specimens the ultimate strength was lowered by 9 %; in doing so no changes of elongation at failure were revealed (Fig. 2, b).

During the fatigue tests the average number of cycles prior the failure were determined. For the specimens without the treatment this value made N_f=76 000±22 000 cycles while for the specimens after the irradiation it is equal to N_f=107 000±36 000. Thus, the surface modification by the Zr^+ ion beam irradiation of 30CrMnSiNi2 steel specimens ensures increasing the fatigue life-time by 30 %. The graph of the fatigue crack length vs the number of loading cycles was built being based on analysis of the surface image captured during the tests (Fig. 2, c). It is seen that the crack nucleates substantially later and develops slower in the specimen after the ion beam treatment.

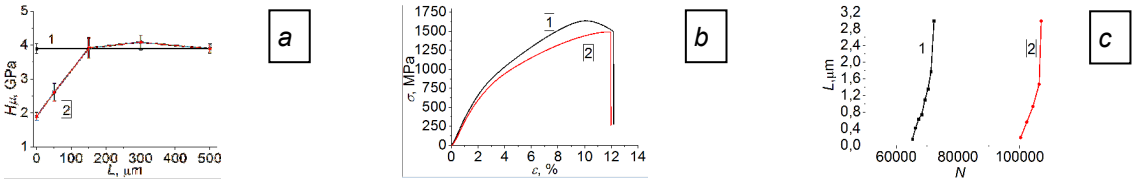


Fig. 2. Graph on microharnes through the specimen cross section as function of the distance from the surface of 30CrMnSiNi2 steel (a); loading diagrams at specimen tension with central hole (b); crack growth diagram as the function of the number of cycles (c); 1) in as-supplied state; 2) after the treatment

Summary. The characterization of the subsurface layer structure modified by the Zr^+ ion beam irradiation was carried out. In the subsurface layer as a result of the high-temperature thermal affect martensite structure was transformed into the ferrite-pearlite one. According to the data of auger spectroscopy zirconium does not penetrate deeper than 0.6 μm. It was shown that the nanohardness of the specimens was reduced noticeably after the ion beam treatment. Under static tension tests the ion beam modification of the 30CrMnSiNi2 steel specimens resulted in the ultimate strength reduction by 145 MPa (9 %). During the fatigue tests it was shown that the number of cycles prior to failure in the irradiated specimens is 30% larger in contrast with the untreated ones. In doing so the modified subsurface layer contributed to the delay of origination and propagation of the fatigue crack. The main reason for the revealed changes was the certain softening of the subsurface layer while the hardened specimens were extremely sensitive to the nucleation of microscopic cracks that was completed by the fast nucleation and the growth of the main fatigue crack.

REFERENCES

1. Panin S.V., Vlasov I.V., Sergeev V.P. et al., Increasing the fatigue life of 12Cr1MoV steel by surface nanostructuring a Zr^+ ion beam. Part 1, Physical mesomechanics. V. 15, N 6. (2012) 93–106.
2. Panin S.V., Yussif S.K., Sergeev V.P. et al., Multiple cracking as a way of increasing the resistance to fracture of surface-hardened materials, Advanced materials, V. 1, N 13, Spec.iss. (2011) 177–186.
3. Panin V.E., Sergeev V.P., Panin A.V. Nanostructuring of surface layers of structural materials and deposition of nanostructured coatings, Izdatelstvo TPU, Tomsk, 2008.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Коршунов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: pustovalov@tpu.ru

REGULARITIES OF THE OXIDATION OF TANTALUM POWDERS PRODUCED USING THE WIRE ELECTRIC EXPLOSION

M.N. Vlasyuk, A.V. Pustovalov
Scientific Supervisor: Prof., DrSc A.V. Korshunov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: pustovalov@tpu.ru

***Abstract**. Dispersivity of Ta-powders produced using the wire electric explosion is considered. It is shown that the powder sample consists of two size fractions of micron- and nanometer-scale particles. Using differential thermal analysis the regularities of the obtained powders oxidation are studied. The dependence of oxidation rate on the size of Ta particles is discussed.*

Введение

В последнее десятилетие в мире наблюдается нарастающий интерес к возможностям создания новых материалов на основе развития нанотехнологий. Одним из быстроразвивающихся направлений наноиндустрии является получение, исследование свойств и возможных областей применения порошков с размером частиц 100 нм и менее. Электрический взрыв проводника (ЭВП) как технология синтеза порошков позволяет получать металлические порошки в широком интервале размеров частиц [1]. Такие порошки находят широкое применение при создании восстанавливающих смазочных материалов, в качестве катализаторов, фильтрующих материалов и др. В литературе достаточно подробно изучены физико-химические свойства металлических порошков, полученных методом ЭВП [2]. Но данные о возможностях получения таким методом и свойствах танталовых порошков отсутствуют.

Цель работы – определить влияние особенностей дисперсного состава танталовых порошков, полученных методом электрического взрыва проводника, на особенности их окисления при нагревании.

Методика эксперимента

Получение порошков проведено при помощи установки, схема и принцип работы которой описаны в работе [3]. Для осуществления электрического взрыва использовали танталовый проводник диаметром 0,2 мм, длина взрываемого участка проводника равнялась 70 мм. Емкость конденсатора составляла 2,2 мкФ, напряжение заряда – 27 кВ. Удельная энергия, вводимая в проводник при взрыве, составила

1,14e_c, а энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда – 3,2e_c, где e_c – энергия сублимации Та, равная 71,7 Дж/мм^3. На рисунке 1 приведена осциллограмма тока электровзрывного процесса.

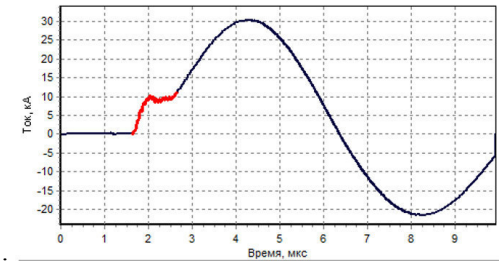
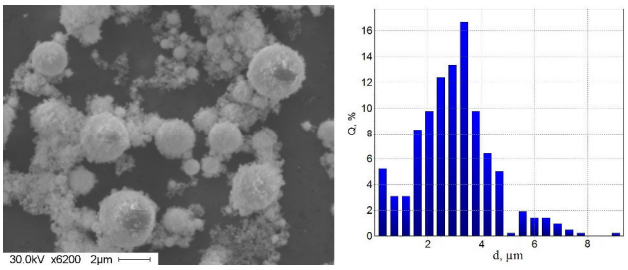


Рис. 1. Осциллограмма ЭВП Та

Дисперсность и морфологию частиц полученных порошков исследовали с использованием метода БЭТ при помощи прибора «Сорбтометр-М», с использованием просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов Philips CM-12 и Philips SEM – 515. Процесс окисления порошков при нагревании в атмосфере воздуха изучали с использованием дифференциального термического анализа (ДТА, прибор SDT Q 600).

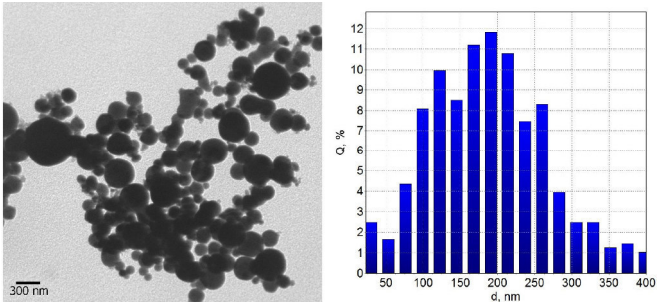
Результаты и их обсуждение

Порошок тантала, полученный в указанном режиме ЭВП, имеет площадь удельной поверхности 1,9 м^2/г, что в пересчете на среднеповерхностный диаметр частиц составляет 190 нм. На рисунках 2 и 3 приведены фотографии частиц порошка, полученные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов.



а) б)

Рис. 2. а - СЭМ фотография танталового порошка; б - распределение частиц порошка по диаметру



а) б)

Рис.3. а - ПЭМ фотография танталового порошка; б - распределение частиц порошка по диаметру

Частицы Та порошка имеют сферическую форму. Порошок состоит из двух фракций: частиц диаметром от 1 до 8 мкм и частиц диаметром от 50 до 400 нм со среднечисловым максимумом 200 нм. Образование микронных частиц связанно с кристаллизацией расплавленных капель, частицы нанометрового диапазона формируются из паро-жидкостной фазы.

На рисунке 4 представлена термограмма процесса окисления полученного порошка при линейном нагревании в воздухе.

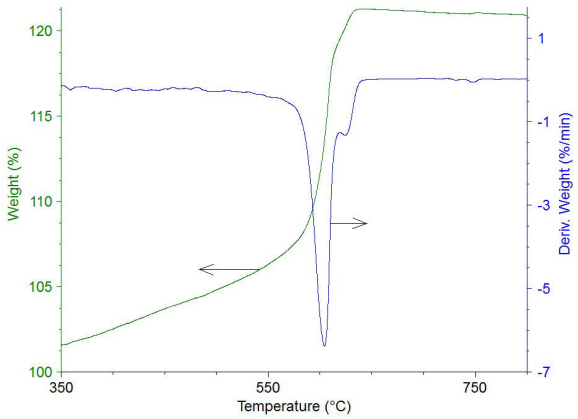


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-зависимости линейного нагревания электровзрывного порошка Та в воздухе

Окисление порошка начинается при температуре 300 °С и протекает со скоростью до 0,34 мин$^{-1}$. При температуре 594°С в зависимости от параметров ДТА может наблюдаться тепловое самовозгорание образца. Второй максимум скорости окисления (0,03 мин$^{-1}$) приходится на 625°С и объясняется присутствием в образцах микронной фракции частиц. Полное окисление образца наблюдается при 630°С, прирост массы составляет ~18-21% (теоретический прирост массы за счет полного окисления – 22,1%), что соответствует образованию оксида Ta_2O_5. Различие в максимальных скоростях окисления обусловлено дисперсным составом порошка.

Выводы

Исследована возможность получения танталовых порошков с использованием электрического взрыва проводника в инертной атмосфере. Установлено, что полученный порошок состоит из двух фракций – микронных частиц со средним диаметром 4 мкм и нанометровых частиц со средним диаметром 200 нм. Наличие двух максимумов скорости окисления определяется дисперсным составом порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kotov Yu. A. The Electrical Explosion of Wire: A Method for the Synthesis of Weakly Aggregated Nanopowders // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – Vol. 4. – N. 7–8. – P. 415–424.
2. Коршунов А. В. Особенности дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. - № 3. – С. 9–16.
3. Pustovalov A.V. Study of Products of Electrical Explosion of Iron Wires in Argon-Oxygen Mixture // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 872. – P. 206–213.

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ CdS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МЕТАСИЛИКАТОМ НАТРИЯ

Е.А. Гавриленко

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. Бирюков А. А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF CdS NANOPOWDERS, STABILIZED SODIUM METASILICATE

E.A. Gavrilenko

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Biryukov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Abstract. *CdS nanopowders were prepared using aqueous solutions of $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Na_2S \cdot 9H_2O$ and Na_2SiO_3 (as stabilizing agent) at 80 °C with different ratios of the reactant. The CdS nanoparticle (NPs) exhibited strong absorption upon UV–vis wavelength in the region from ~ 400 nm to 650 nm. Optical properties of the synthesized CdS NPs were characterized by absorption spectroscopy. The red-shift on UV-vis spectra indicates the formation of smaller particles with larger addition of sodium metasilicate. Also, results specified that the synthesized CdS NPs were capable of effectively degrading organic dyes such as, methylen blue and methyl red under visible light irradiation.*

Благодаря оптимальным физико-химическим и оптическим свойствам наночастицы (НЧ) полупроводников (ПП) типа $A^{II}B^{VI}$, находят успешное применение в устройствах наноэлектроники, сенсорах, преобразователях солнечной энергии и медицине в качестве контрастирующих агентов для визуализации органов-мишеней. Также одним из перспективных областей реализации полезных свойств НЧ ПП является фотокатализ (ФК). ФК свойства НЧ сульфида кадмия, в отличие от широко распространенного в использовании диоксида титана, проявляются в видимом спектральном диапазоне, что позволяет эксплуатировать их при непосредственном воздействии дневного света.

Оптические свойства НЧ ПП зависят от их состава, размера и дефектности поверхности, поэтому для синтеза материалов с заданными параметрами, необходимо исследование влияния соотношения компонентов в реакционной смеси. Существует множество методик синтеза НЧ CdS, однако в последнее время большую популярность приобретают те, в которых применяются специальные стабилизирующие вещества (полимеры, карбоновые кислоты, аминокислоты и т.д.), которые препятствуют агрегации частиц сульфида кадмия и позволяют получать системы с узким распределением частиц по размеру. В впервые была показана возможность использования метасиликата натрия в качестве стабилизатора при синтезе коллоидных растворов сульфида кадмия, чьим неоспоримым достоинством является инертность и как следствие отсутствие пассивирующего влияния на поверхность НЧ CdS [1].

Целью работы являлось исследование влияния соотношения компонентов-источников ионов Cd^{2+} и S^{2-} и метасиликата натрия на оптические, размерные и ФК свойства полученных порошков.

Силикат натрия получали следующим образом: силикагель для хроматографии (1 г) и гидроксид натрия (1,33 г) смешивали с добавлением 1,23 мл дистиллированной воды. Полученную смесь растирали в фарфоровой ступке до однородной консистенции, которую в дальнейшем прокаливали при 700 °С в течение 3 ч. Синтез порошков CdS осуществляли методом осаждения согласно следующей методике: в 50 мл H_2O растворяли 0,26 г $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и отдельно в 50 мл H_2O растворяли необходимое количество Na_2SiO_3 в разных мольных соотношениях, представленных в табл. 1. Далее растворы объединяли, в результате чего образовывался мутный раствор гидроксида и (или) силиката кадмия в зависимости от pH среды. Затем в растворы добавляли 0,33 М раствор $Na_2S \times 9H_2O$, что приводило к формированию наночастиц CdS. Полученные осадки отделяли от маточных растворов и просушивали при 80 °С. Цвет полученных образцов варьировался в зависимости от pH реакционной среды от лимонно-желтого до оранжевого цвета. Порошки промывали дистиллированной водой, идентифицируя нейтральность промывных вод универсальной индикаторной бумагой, и еще раз просушивали.

Вычисление среднего размера частиц проводилось с использованием полуэмпирического метода по краю полосы спектров поглощения [2]. Результаты приведены в табл.1.

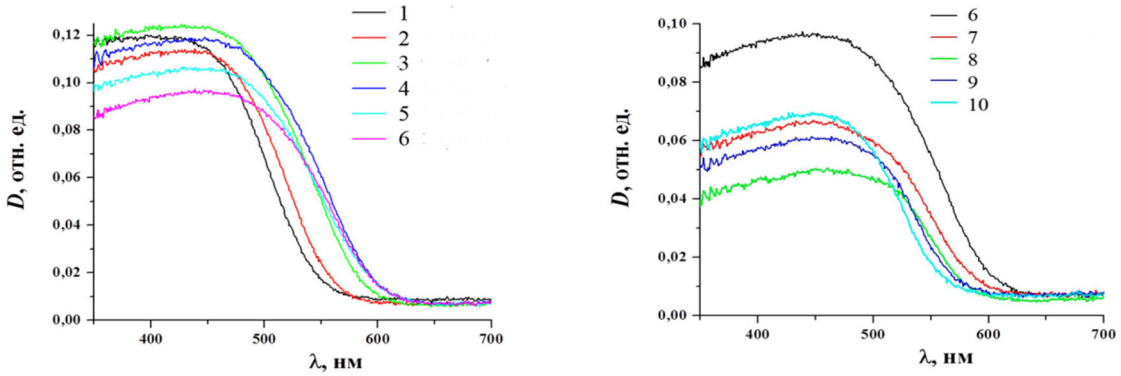
Таблица 1

Параметры синтеза и средний размер формирующихся наночастиц CdS

	Мольные соотношения реагентов					
№ обр.	$Cd(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$	$Na_2S \times 9H_2O$	Na_2SiO_3	m (Na_2SiO_3), г	V ($Na_2S \times 9H_2O$) мл	D, нм
1	1	1	7	0,854	3	5,6
2	1	1	3	0,366	3	6,3
3	1	1	1	0,122	3	6,7
4	1	1	0,8	0,098	3	7,1
5	1	1	0,5	0,061	3	7,2
6	1	1	0,3	0,037	3	7,7
7	1	0,8	0,3	0,037	2,4	7,6
8	1	0,6	0,3	0,037	1,8	7,4
9	1	0,4	0,3	0,037	1,2	7,3
10	1	0,2	0,3	0,037	0,6	6,6

При увеличении количества стабилизирующего агента, начиная с 0,122 г, происходит смещение спектра поглощения в коротковолновую область (рис. 1*а*, табл. 1), что свидетельствует об уменьшении среднего диаметра частиц CdS. При увеличении количества осадителя происходит увеличение размера частиц до 7,7 нм, а также значительное увеличение оптической плотности, что вызвано увеличением концентрации частиц CdS в растворе (рис. 1*б*).

Исследования фотокаталитической активности порошков проводили на примере разложения водных растворов красителей метиленового синего (рис. 2) и метилового красного (рис. 3) путем облучения широкополостной Hg лампой с отсекающим фильтром (жс 11, $\lambda > 410$ нм). Эффективность фотокаталитического процесса оценивали по подению оптической плотности в основной полосе поглощения красителей на 664 и 430 нм, соответственно рис 2, 3.



а *б*

Рис. 1. а - спектры поглощения полученных образцов с различным соотношением CdS/Na_2SiO_3, б - с различным соотношением Cd^{2+}/S^{2-}, смотреть таблицу 1

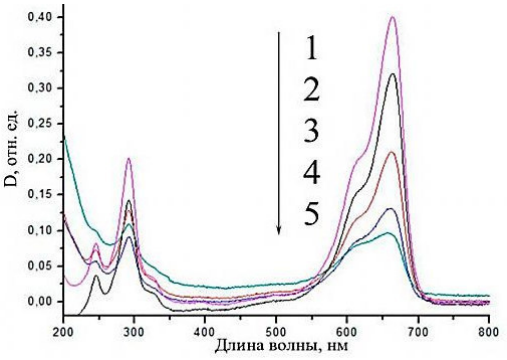


Рис. 2. Спектры поглощения водного раствора метиленового синего,образец 9: 1 – исходный, 2 – после 1 ч сорбции образцом; после облучения в течение 3 – 20 мин, 4 – 40 мин, 5 – 60 мин

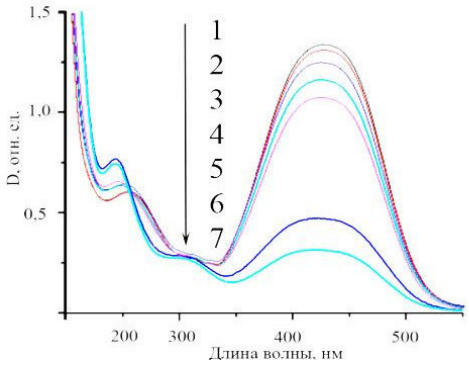


Рис. 3. Спектры поглощения водного раствора метилового красного,образец 9: 1 – исходный, 2 – после 1 ч сорбции образцом; после облучения в течение 3 – 20 мин, 4 – 40 мин, 5 – 60 мин, 6 – 3ч, 7 – 5ч

В результате исследования была отмечена хорошая ФК активность образцов с меньшим количеством осадителя, что вероятно связанно с высокой дефектностью формирующейся кристаллической структуры нч CdS, а именно с образованием вакансий по сере (V_S). Лучший результат получен для образца 9, таблица 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, код проекта 1347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biryukov Alexander, Gotovtseva Ekaterina, Svetlichnyi Valery Spectral-Luminescence Properties of Water Dispersions of CdS and Ag Nanoparticles Stabilized with Na_2SiO_3 // Key Engineering Materials – 2016. – V.683. – P. 325–330.
2. William Yu W., Qu Lianhua, Guo,Wenzhuo and Xiaogang Peng Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. – 2003. – V.15. – P. 2854–2860.

NEW APPROACH TO INVESTIGATION OF ELECTROCHEMISTRY STABILITY OF CARBON SUPPORTS: ^{14}C ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY

V.A. Golovin[1,2,3], N.V. Maltseva[1], P.N. Kalinkin[1,2]

Scientific Supervisor: Ph. D. A.G. Okunev[1,2]

[1]Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

[2]Novosibirsk State University, str. Pirogova 2, Novosibirsk, 630090 Russia

[3]Research and Education Center for Energy-Efficient Catalysis, str. Pirogova 2, Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

E-mail: golovin@catalysis.ru

НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ: ^{14}C УСКОРИТЕЛЬНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

В.А. Головин[1,2,3], Н.В. Мальцева[1], П.Н. Калинкин[1,2]

Научный руководитель: к.х.н. А.Г. Окунев[1,2]

[1]Институт катализа СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева 5, 630090

[2] Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, ул. Пирогова 2, 630090

[3]Учебно-научный центр энергоэффективного катализа, Россия, ул. Пирогова 2, 630090

E-mail: golovin@catalysis.ru

Аннотация. *Данная работа посвящена исследованию процесса электорокоррозии углеродных носителей методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС). Метод УМС обладает непревзойденной чувствительностью (1 изотоп из 10^{12}-10^{15} частиц элемента против 1 изотопа из 10^{9} частиц элемента для обычной масс-спектрометрии), оперирует с малыми количествами образца для анализа (< 50 мкл или несколько мг) и предоставляет уникальную возможность развития исследований с использованием изотопов.*

The turn of the 20th-21st centuries was marked by an increased interest in the alternative energy sources, which include proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). This is due to the high efficiency and environmental safety of such devices. It is known that during operation of the PEMFC as a power source for an electric vehicle the local value of the cathode potential can reach up to 1.5 V [1], which is much higher than the potential of carbon oxidation (1).

$$C + 2H2O = CO2 + 4H+ + 4e- \qquad E^0=0.207 \text{ V vs. RHE at } 25°C \qquad (1)$$

Therefore, the durability of the PEMFC is determined primarily by the corrosion resistance of carbon support in the Pt/C catalyst for the oxygen electroreduction reaction (ORR). To investigate the electrochemical corrosion resistance of catalysts an accelerated testing protocols ("Start-Stop cycling") in a standard three-electrode electrochemical cell was developed [2].

Recently, it was shown that the Pt/C catalyst for the ORR based on carbon black KetjenBlack DJ-600 support

modified with pyrocarbon and nitrogen comprising pyrocarbon exhibited higher corrosion resistance as compared to the unmodified analogue [3, 4]. Thus, the influence of the carbonization degree on the electrochemical corrosion resistance of the KetjenBlack DJ-600 support was studied in this paper.

Modification of the KetjenBlack DJ-600 support with nitrogen comprising pyrocarbon was performed in a vertical U-like quartz reactor using two precursors – acetonitrile or pyridine. Argon saturated at room temperature with the vapor of nitrogen containing substances was passed through the reactor filled with carbon powder. The conditions for acetonitrile (ANKB) and pyridine (PNKB) doped materials synthesis were as follows: vapor pressure were 87 and 18 torr, reactor temperatures – 890 and 840 °C, flow rate – 0.8 and 0.3 cm3/s, durations – 60 and 120 minutes, respectively. The pyrolytic carbon deposition was carried out at 900 °C in a quartz reactor in methane stream during 5 - 65 minutes. (Initial and modified KetjenBlack DJ-600 were investigated by the complex of physical and chemical methods, including XPS, element analysis, low temperature adsorption of nitrogen, cyclic voltammetry etc.

Electrochemical measurements were carried out in a glass three-electrode cell at 25 °C in 0.1 M $HClO_4$ (super pure, Fluka) solution under argon atmosphere. Pt foil was used as counter electrode. Reference electrode represented the reversible hydrogen electrode (RHE) Pt/H^+ (supporting electrolyte)/H_2 and connected to the working electrode through a Luggin capillary. The electrode potential was controlled by a potentiostat Autolab PGSTAT 100. The required quantity of carbon support was dispersed in Milli-Q water with isopropanol using an ultrasonic bath and added with Nafion ionomer solution to achieve a mass ratio of Nafio n/carbon = 1:2. The concentration of the carbon support in the solution was approximately 2 mg/ml. Before testing, the sample was held in the electrolyte solution for 20 minutes to wet the pores of the sample with electrolyte. “Start-stop” cycling experiment was conducted at 25 °C by triangular signal polarization in the range of 1.0 - 1.5 V RHE with sweep rate of 500 mV/s. CVA curves were obtained after 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 cycles and then after every 1000 cycles.

According to the results of elemental analysis, the modification of KB with acetonitrile and pyridine leads to nitrogen incorporation into the carbon structure. The contents of nitrogen were 3.4 and 2.5 wt. % for ANKB and PNKB, respectively. The significant decreases (2-2.5 times) in both surface area and pore volume were observed as a result of chemical modification. This indicates that the surface of carbon support is covered with the N-doped pyrocarbon. Surface chemistry of the carbon materials was studied by XPS analysis.

Table 1 summarizes the experimental conditions of the KB support modification, as well as the textural characteristics of the resulting carbon-carbon composite materials.

Table 1

Modification conditions of the KB support (900°C, the methane flow rate was 1 cm^3/s) and the textural characteristics of the resulting carbon-carbon composite materials

Sample	Time, min	Weight gain, %	Surface area, m^2/g	Pore volume, cm^3/g
KB	0	0	1250	1.1
KB5	5	15	950	0.80
KB15	15	38	620	0.56
KB40	40	91	185	0.23
KB65	65	153	145	0.17

One can see from the *Table 1*, the longer time of modification, the larger weight gain (ratio of the mass difference between modified and unmodified samples to the initial sample weight), with the value of specific surface area and pore volume decreasing monotonically. This behavior is associated with the deposition of pyrolytic carbon on the surface of the support.

It was shown that the increase in the carbonization degree of the sample results in the higher electrochemical corrosion resistance.

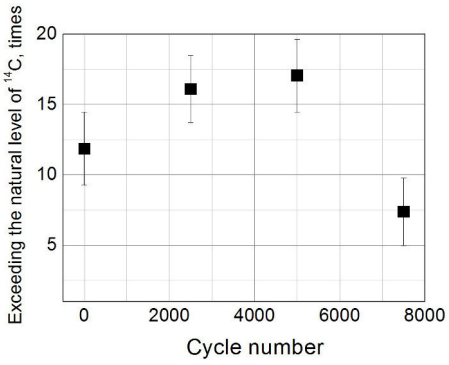


Fig. 1. Dependence of ^{14}C concentration in pyrocarbon-modified KetjenBlack DJ-600 from cycle number in "Start-Stop cycling" protocol

In order to evaluate the reasons of the improved electrochemical stability upon modification with pyrolytic carbon, a series of experiments of the “Start-Stop” electrooxidation of the sample modified with ^{14}C-pyrocarbon was performed. Accelerator mass spectrometry (AMS) analysis results (*Fig. 1*) indicate that the electrooxidation of the pyrocarbon modified carbon black proceeds in three steps. In the first stage an increase in the ^{14}C content is observed, which is related to a higher electrochemical stability of pyrocarbon, leading to high-priority oxidation of pristine carbon black. The next stage is a pseudo-stable region. Further drop of the ^{14}C concentration is associated with the degradation of both the pyrocarbon and carbon black species in the composite sample.

Acknowledgments

This work was performed within the framework of the joint Research and Education Center for Energy-Efficient Catalysis of the Novosibirsk State University and the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences and supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 16-33-00276).

REFERENCES

1. Young, A.P., Stumper, J., Gyenge, E. (2009). Characterizing the structural degradation in a PEMFC cathode catalyst layer: Carbon corrosion. Journal of electrochemical society, no. 156, pp. 913–922.
2. Ohma, A., Shinohara, K., Liyama, A., Yoshida, T., Daimaru, A. (2011). Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ membrane, catalyst, MEA WG. ECS Trans., no. 41, pp. 775.
3. Gribov, E. N., Kuznetzov, A. N., Golovin, V. A., Voropaev, I. N., Romanenko, A. V., Okunev, A. G. (2014). Degradation of Pt/C catalysts in start-stop cycling tests Russian. Journal of Electrochemistry, no. 50, pp. 700–711.
4. Golovin, V. A., Gribov, E. N., Simonov, P. A., Okunev, A. G., Voropaev, I. N., Kuznetsov, A. N., Romanenko, A. V. (2015) Development of Carbon Supports with Increased Corrosion Resistance for Pt/C Catalysts for Oxygen Electroreduction. Kinetics and Catalysis, no. 56, pp. 509–514

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В ЖИДКОСТИ

Д.А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: darya.goncharova.1991@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NANOPARTICLES OBTAINED BY LASER ABLATION OF COPPER METAL IN LIQUID

D.A. Goncharova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: darya.goncharova.1991@mail.ru

Abstract. *$Cu@Cu_2O$, Cu_2O and CuO nanocrystalline powder were obtained of laser ablation a metal target copper in water, ethyl alcohol, hydrogen peroxide, nitric acid. The nanoparticles were investigated by x-ray diffraction, transmission electron microscopy, UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy. The obtained nanoparticles can be applied in catalysis, biomedicine, gas sensing and solar cell.*

Наночастицы меди и ее оксиды являются многофункциональными материалами, которые обладают привлекательными с практической точки зрения оптическими и электрическими свойства. Их применяют в качестве фотоэлектрических материалов в электронных и фотонных устройствах, солнечных ячейках [1], фотоприемниках [2], газовых сенсорах [3], в подложках для SERS рамановской спектроскопии [4]. Наночастицы Cu_2O и CuO обладают высокой каталитической активностью и используются в гетерогенном и фотокатализе [5] и ярко выраженными антибактериальными свойствами [6].

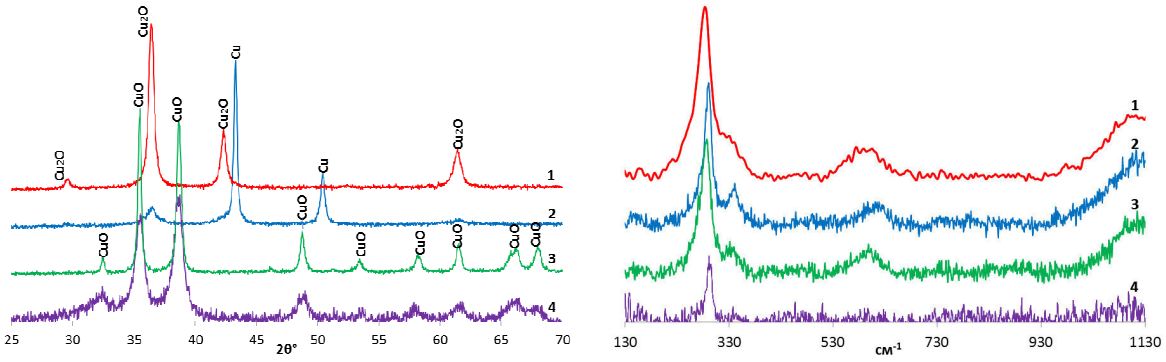
Известны различные методы синтеза наночастиц Cu_2O и CuO (простой гидролиз, гидротермальный синтез, метод осаждения, золь-гель синтез, вакуумное испарение, электроосаждение, самосборка, и д.р.). Среди такого многообразия метод лазерной абляции в жидкости является наиболее простым и универсальным, а получаемые частицы обладают высокой удельной поверхностью и чистотой [7].

В данной работе была продемонстрирована возможность управления химическим составом наночастиц при абляции металлической мишени в различных реакционных средах, получены и исследованы нанопорошки оксидов меди.

Абляцию мишени Cu (99,5 %) проводили в водных растворах: без добавок, с добавками 1, 5, 10 % перекиси водорода и 0,01 М азотной кислоты, а так же в этиловом спирте на установке, представленной в [7] при возбуждении излучением основной гармоники Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 15 Гц). Дисперсии наночастиц сушились на воздухе при температуре 40°C до полного испарения растворителя. Образцы полученные в 0,01 М азотной кислоте были дополнительно отожжены при 200°C в течении 12 часов и при 300°C в течении 8 часов. Порошки наночастиц исследовались методами рентгеноструктурного

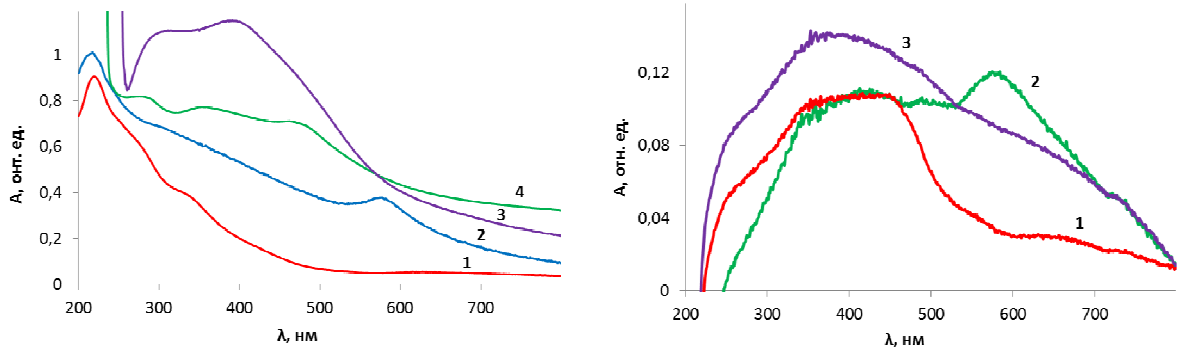
анализа, рамановской спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне. Так же исследовались спектры поглощения дисперсий наночастиц и размерные характеристики частиц, нанесенных из дисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии.

Данные рентгеновской дифракции представлены на рисунке 1а. При абляции металлической меди в дистиллированной воде образуются наночастицы Cu_2O (PDF4 Card № 01-080-7711) кубической сингонии. В спектре поглощения дисперсии этого образца (рисунок 2а) наблюдается полосы на 225, 270 и 342 нм и широкий малоинтенсивный пик в области 650 нм, что свидетельствует об образовании Cu_2O [8]. В спектре поглощения нанопорошка, полученного при сушке водной дисперсии (рисунке 2б) наблюдается поглощение оксида Cu_2O на 400 и 650 нм. Образование оксидов, помимо рентгеновской дифракции и УФ-видимой спектроскопии подтверждают рамановские спектры (рисунок 1б).



а) б)

Рис. 1. Дифрактограммы (а), КР спектры (б) порошков, полученных лазерной абляцией меди в воде – 1, этиловом спирте – 2, водных растворах HNO_3 (0,01 М) отожженные при 300°С – 3 и H_2O_2 (1%)



а) б)

Рис. 2. Спектры поглощения дисперсий наночастиц (а) и нанопорошков (б), полученных лазерной абляцией меди в воде – 1, этиловом спирте – 2, водных растворах H_2O_2 (1%) – 3, HNO_3 (0,01 М) – 4

При абляции металлической меди в этиловом спирте на дифрактограммах образцов присутствуют пики металлической меди (PDF4 Card № 04-010-6011) и оксида меди (I) (PDF4 Card № 00-005-0667) с кубической сингонией кристаллической решетки. Т.е. образуются наночастицы типа ядро@оболочка, где в качестве ядра выступает металлическая медь, а в качестве оболочки Cu_2O. В спектре поглощения дисперсий (рисунок 2а) наблюдается поглощение в области 225 нм (межзонный переход Cu_2O) и 587 нм (поверхностный плазмонный резонанс металлической меди), который так же присутствует в спектре поглощения порошка. Стоит отметить, что из-за уникальной конфигурации структура $Cu@Cu_2O$

обладает бифункциональными характеристиками и повышенной фотокаталитической активностью (в отличие от Cu_2O), такое строение способствует эффективному переносу заряда, что в свою очередь ингибирует рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар [5].

При абляции меди в водном растворе с перекисью водорода (1%) происходит образование оксида меди (II) с моноклинной решеткой (PDF4 Card № 04-007-0518). Причем, если абляцию проводить в концентрированном растворе H_2O_2 (5% и 10%), то порошки, в основном, рентгеноаморфные – доля кристаллической фазы CuO около 1 %. В спектре поглощения дисперсий наночастиц, полученных при лазерной абляции металлической меди в 1 % водном растворе H_2O_2 (рисунок 2а) наблюдаются полосы CuO в УФ (300 нм) и видимой (400 нм) области. Спектры диффузного отражения порошков так же указывают на наличие оксида меди.

При использовании при абляции меди в качестве растворителя 0,01 М водный раствор HNO_3, то образуется водный нитрат меди (II) $Cu_2(NO_3)OH_3$ (PDF4 Card № 04-009-2766) моноклинной сингонии. При его отжиге при 200 °C, происходит частичный переход в CuO. Отжиг при 300 °C приводит к полному переходу в CuO. Спектр поглощения дисперсий, полученных в 0,01 М водном растворе HNO_3, характеризуются наличием пиков оксида и нитрата на 290, 365, 478 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Государственное задание № 2014/223, код проекта 1347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhaumik A., Haque A., Karnati P., Taufique M.F.N., Patel R., Ghosh K. Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency // Thin Solid Films. – 2014. – V. 572. – P. 126–133.
2. Khalil A., Dimas C., Hashaikeh R. Electrospun copper oxide nanofibers as infrared photodetectors // Appl. Phys. A. – 2015. – V. 118. – P. 217–224.
3. Zhang J., Liu J., Peng Q., Wang X., Li Y. Nearly monodisperse Cu_2O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 867–871.
4. Jiang L., You T., Yin P., Shang Y., Zhang D., Guo L., Yang S. Surface-enhanced Raman scattering spectra of adsorbates on Cu_2O nanospheres: charge-transfer and electromagnetic enhancement // Nanoscale. – 2013. – V. 5. – P. 2784–2789.
5. Ai Z., Zhang L., Lee S., Ho W. Interfacial Hydrothermal Synthesis of Cu@Cu_2O Core-Shell Microspheres with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 20896–20902.
6. Applerot G., Lellouche J., Lipovsky A., Nitzan Y., Lubart R., Gedanken A., Banin E. Understanding the antibacterial mechanism of CuO nanoparticles: revealing the route of induced oxidative stress // Small. – 2012. – V. 8. – P. 3326–3337.
7. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия ВУЗов. Физика. 2013. – Т. 56. – № 5 – С. 86–91.
8. Nath A., Khare A. Size induced structural modifications in copper oxide nanoparticles synthesized via laser ablation in liquids // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110. – P. 043111–043116.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТРИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С.В. Гордиенко[1], С.А. Сосновский[1], Е.В. Обходская[1], Ли Хунда[2]

Научный руководитель: д.х.н. В.И. Сачков

[1] Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,

Россия, г.Томск, пл. Новособорная, 1, 634050

[2] Шеньянский политехнический университет, 6 Nanping Middle Rd, Hunnan, Shenyang, Liaoning, Китай

E-mail: ssa777@mail.ru

THE SYNTHESIS OF DISPERSED OXIDES OF TITANIUM, ZIRCONIUM, CERIUM AND YTTRIUM BY PLASMA CHEMICAL METHOD

S.V. Gordienko[1], S.A. Sosnowski[1], E.V. Obhodskaya[1], Lee Hunda[2]

Scientific Supervisor: Dr. V.I. Sachkov

[1]Siberian physical-technical institute of Tomsk state university, Russia, Tomsk, Novosobornaya sq, 1, 634050

[2]Shenyang Ligong University, 6 Nanping Middle Rd, Hunnan, Shenyang, Liaoning, China

E-mail: ssa777@mail.ru

***Abstract**. The results of development and application of plasma chemical method for the synthesis of dispersed materials been considered. Developed the laboratory setup for experimental studies of plasma chemical process of obtaining of dispersed oxides a number of rare earth metals. The basic physical and chemical properties of the synthesized oxides of titanium, zirconium, cerium and yttrium been researched. The studies the properties of the starting materials and obtained products were performed using modern physical and chemical methods. The factors that influence the composition and quality of the powders been defined. Found, with increasing the concentration of metal nitrate solution in the range of 20 - 100 g/l, the average particle size increases from 0,03 to 1 micron.*

Введение

В настоящее время на основе редкоземельных металлов (РЗМ) развиваются высокотехнологичные современные производства электронной и радиотехнической продукции, приборостроения, полупроводниковых материалов, используемых в ядерной энергетике, композиционных материалах.

Разработка новых методов синтеза современных материалов с заданными функциональными свойствами является актуальной задачей, что обусловлено устойчивой тенденцией расширения сфер применения новых материалов.

Существенными условиями, определяющими высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, являются достижение однородности химического и фазового составов, а также однородного морфологического строения синтезированных продуктов. Большое внимание уделяется синтезу мелкодисперсных, особенно наноразмерных материалов и наноструктурированных пленок, в том числе на основе РЗМ.

На функциональные характеристики поликристаллических материалов большое влияние оказывает наличие примесей, которые концентрируются, как правило, на границах зерен. В большинстве случаев используемые для синтеза особочистые реактивы имеют высокую стоимость или требуется предварительная специальная очистка применяемых веществ. Важным требованием, предъявляемым к технологическим процессам получения функциональных материалов, являются использование простого оборудования и недорогих исходных веществ и реагентов.

Описание установки и плазмохимического метода синтеза дисперсных материалов

В основу предлагаемого метода положены следующие процессы [1]:

1) процесс плазмотермической термодеструкции растворов солей металлов до оксидов в потоке плазмы, осуществляемый в рабочем пространстве плазмохимической установки;

2) процесс плазмотермической денитрации водных растворов солей металлов, с последующей конверсией в порошки оксидов в потоке плазмы, осуществляемый в рабочем пространстве плазмохимической установки. В плазмохимическом реакторе капельно-газовая смесь нагревается плазменной струёй, генерируемой в плазмотроне, до температуры кипения. Вода интенсивно испаряется, а солевой остаток разлагается до оксида по схеме:

$$Me(NO)_x + HNO_3 + H_2O \rightarrow MeO_x + NO + NO_2 + H_2O,$$

где $Me - Ti, Zr, Ce, Y$.

Образующийся порошок отделяется на фильтре и направляется в сборник продукта. Парогазовый поток, после охлаждения в холодильнике, освобождается от жидкости и перед сбросом в атмосферу подвергается санитарной очистке в скруббере.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов при получении порошков оксидов применяли водно-солевые растворы циркония, титана, церия и иттрия. Для проведения экспериментов готовили растворы с концентрацией металла 20, 30, 50, 70, 90 и 100 г/л. Для каждого опыта соответствующую навеску растворяли в 1 л дистиллированной воды, раствор фильтровали и переносили в напорный сосуд для подачи в плазменный реактор.

Анализ морфологических особенностей структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 с EDX детектором. Порошки готовили для электронно-микроскопических исследований путём его осаждения на угольную подложку, изготавливаемую в вакуумном посту ВУП-4. Средние размеры частиц порошка и их зёрен определяли методами стереометрии; толщину дифракционного кольца – методом фотометрирования на денсиметре «МД-100» (толщину принимали равной ширине профиля интенсивности на полувысоте пика) [2].

В результате электронно–микроскопических исследований полученных оксидов установлено, что основными морфологическими составляющими порошков являются поликристаллические пустотелые сферы и их обломки – прозрачные поликристаллические пленки и частицы неправильной формы. Средние размеры (диаметр) сфер составляют 0,77 мкм, зерен в них – 31 нм. Реже отмечались сплошные сферические наполненные монокристаллические образования оксидов металлов (непрозрачные частицы неправильной формы).

Удельную поверхность порошков измеряли на приборе ID 188 методом низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-УМ1 с фильтрованным медным излучением. По полученным рентгенограммам в соответствии с [3] определяли количественный фазовый состав, рассчитывали параметры решетки и размер области когерентного рассеяния.

В процессе работы было исследовано влияние изменения концентрации соли в растворе от 20 до 100 г/л на размер частиц порошка на примере диоксида церия. Установлено, что изменение концентрации соли в растворе в указанных пределах приводит к увеличению размеров частиц дисперсного CeO_2.

Кроме того, во всех исследуемых порошках наблюдался большой разброс частиц по размеру от 0,05 до 5 мкм, а размер кристаллитов в поликристаллических частицах не превышает 20–30 нм. В зависимости от концентрации соли в растворе, происходило изменение количественного соотношения частиц порошка с разной морфологией. При увеличении концентрации соли в растворе удельная поверхность частиц непрерывно увеличивалась. Такие изменения удельной поверхности могли быть связаны как с изменением размера частиц порошка, так и с изменением количества прозрачных и непрозрачных его частиц в зависимости от концентрации соли в растворе. Чем выше концентрация соли в растворе, тем больше количество частиц порошка, имеющих вид полых сфер, соответственно, выше удельная поверхность [3].

Выводы

Таким образом, по результатам исследований можно заключить:

1) порошки оксидов титана, циркония, церия, иттрия, полученные плазмохимическим способом, представляют собой высокодисперсные материалы;

2) синтезированные материалы содержат в своей структуре кристаллическую и аморфную модификации веществ, при этом показана возможность образования как полых, так и заполненных сферических частиц;

3) с увеличением концентрации соли в растворе средний размер частиц порошка увеличивается.

На основании проведенных исследований разработаны технологические режимы, позволяющие управлять дисперсностью материала путем изменения концентрации исходных растворов солей металлов. Рассмотренные преимущества и недостатки плазмохимических процессов позволяют сделать вывод о целесообразности использования плазмы для получения и переработки разнообразных целевых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дедов Н.В., Дорда Ф.А., Коробцев В.П., Кутявин Э.М., Соловьев А.И. Плазмохимический способ получения ультра- и тонкодисперсных порошков оксидов металлов и области их применения // Новые промышленные технологии. – 1994. – №1 (261). – С. 38-42.
2. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 604 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS

Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В.А. Светличный
Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова
Национального исследовательского Томского государственного университета,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kara4578@mail.ru

INVESTIGATION OF THE METAL IONS ADDITIVES INFLUENCE ON THE PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS POWDER

E.Yu. Gotovtseva, A.A. Biryukov
Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. V.A. Svetlichnyi
Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av., 36, 634050
E-mail: kara4578@mail.ru

Abstract. *The previously synthesized composite photocatalyst SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS was modified by doping of ions Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}. The composition of the composites was studied by the XRD method. It is shown that the addition of ions Co^{2+} and Fe^{3+} in an amount of 3% significantly increases the photocatalytic activity of the samples compared to non-doped.*

Переход от макроразмеров к нано применительно к наночастицам полупроводников позволил получить группу материалов с уникальными размерно-зависимыми свойствами и многочисленным потенциальным применением. Так, стабилизация наночастиц в полимерных и неорганических инертных матрицах и создание обьемных композиционных материалов на их основе позволила использовать их в качестве флуоресцентных маркеров для контрастирования биологических объектов в медицине, светодиодов, фотодетекторов, люминесцентных солнечных концентраторов для солнечных батарей, фотосенсоров, а также фотокатализаторов для органического синтеза и очистки воды [1]. А способность наночастиц CdS к генерации электронов и дырок под воздействием видимого солнечного излучения позволяет создать на их основе композиционный фотокатализатор для разложения органических полютантов, в отличие от часто применяемого в этой же области TiO_2.

Целью нашей работы является исследование влияния введения допирующих примесей на фотокаталитические свойства полученных в работе [2] композитов SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS.

Нанокомпозиционные порошки SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS были получены золь-гель методом в несколько стадий. Согласно работе [2] они на первом этапе синтеза представляли собой смесь порошков аморфного SiO_2 и кристаллического Cd_2SiO_4 с размером отдельных частиц до 400 нм, дальнейшая обработка серосодержащем реагентом приводила к формированию, согласно данных СЭМ, на поверхности SiO_2-Cd_2SiO_4 наночастиц CdS размером 7 нм. Для их дальнейшей модификации были выбраны ионы Co^{2+},

Ni^{2+}, Fe^{3+}, как металлы известные своей каталитической активностью. Модификацию проводили путем перетирания в ступке композита SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS и соответствующего количества соли металла в соотношении 3 масс. % соли к массе исходного композита в течение 40 мин. Затем полученные композиты промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 100°С.

Исследование допированных композитов методом РФА показало, что после модификации композита SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS ионами металлов его поверхность существенно изменяется. Так, если на кривой 1, рисунка 1, соответствующей не модифицированному композиту SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS наблюдаем в основном рефлексы, соответствующие CdS, то на кривых 3 и 4, соответствующих композитам, модифицированным Co^{2+} и Ni^{2+} наблюдаем рефлексы почти идентичные композиту SiO_2-Cd_2SiO_4 (кривая 2), за исключением небольшого количества примесей сульфидов металлов. Модификация исходного композиционного порошка SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS ионами выбранных металлов приводило к повышению сорбционной способности данных порошков на 30%, 50% и 17 % при допировании Co^{2+} Ni^{2+} и Fe^{2+}, соответственно. Повышение сорбционной способности позволило предположить образование дополнительных центров адсорбции на поверхности катализаторов.

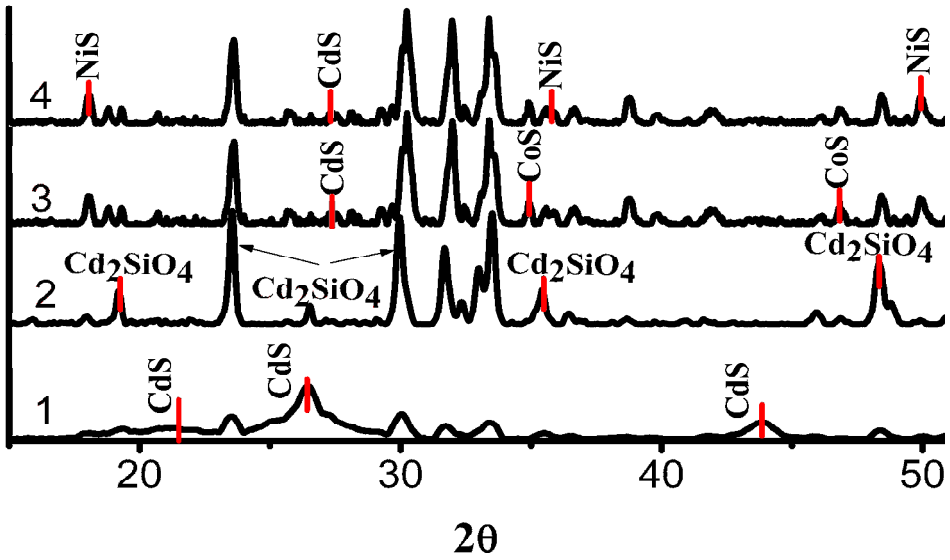


Рис. 1. Дифрактограмма образцов:1- SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS,
2- SiO_2-Cd_2SiO_4, 3- SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS/Co, 4- SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS/Ni

Фотокаталитическую активность композитов оценивали по падению оптической плотности растворов красителя нильского синего Б (НС) с концентрацией 1,75 $\times 10^{-5}$ моль/л в максимуме его длинноволнового поглощения (λ = 627 нм) в присутствии порошков фотокатализаторов после облучения светом с периодическим контролем оптической плотности. В качестве источника облучения использовали широкополосную Hg лампу, с отсекающим светофильтром ЖС 11 ($\lambda > 410$ нм).

На рисунке 2 приведены кривые фотодеградации раствора НС в присутствии модифицированных металлами фотокатализаторов в сравнении с промышленным катализатором TiO_2 и SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS при облучении светом длиной волны больше 410 нм. Видно, что допирование синтезированного композита ионами Co^{2+} и Fe^{2+} (рисунок 2, кривая 2 и 4) приводят к фотодеградации раствора НС на 98%

и 92% соответственно. В свою очередь не допированный композит за данный промежуток времени приводил к 76 % распада НС, а фотокатализ на промышленном TiO_2 за то же время лишь к 62%. Для допированного Ni^{2+} композита также характерно падение оптической плотности раствора НС в ходе эксперимента, однако это происходит вследствие фотосорбции красителя на катализаторе, что подтверждается ярко синей окраской порошка после окончания эксперимента, в то время как исходный цвет порошка был желтым.

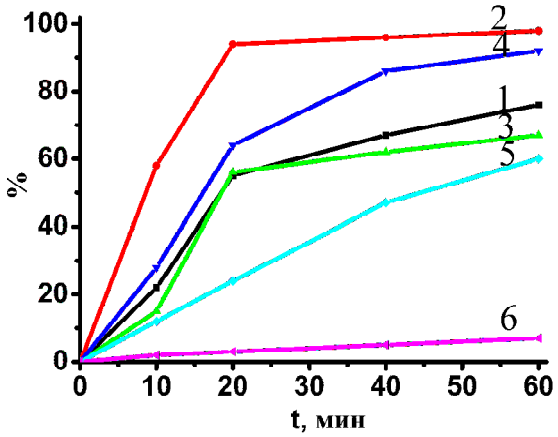


Рис. 2. Кривая фотодеградации водного раствора нильского синего при облучении через светофильтр ЖС 11 в присутствии порошков фотокатализаторов:
1 - SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS, 2 - SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS/Co,3 - SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS/Ni,
4- SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS/Fe, 5- TiO_2, 6- без фотокатализатора

Таким образом, проведенные исследования показывают, что допирование исходных композитов ионами металлов приводит к изменению поверхности исходного фотокатализатора SiO_2-Cd_2SiO_4@CdS, увеличивает его сорбционную способность и позволяет повысить фотокаталитическую активность для образцов допированных Co^{2+} и Fe^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, код проекта 1766).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Samadi-maybodi A., Abbasi F., Akhoondi R. Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dotscapped with some amino acids and investigations of theirphotocatalytic activities // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – V. 447. – P. 111–119
2. Biryukov A.A., Gotovtseva E.Yu., Svetlichnyi V.A. Synthesis and photocatalytic properties of SiO2-Cd_2SiO_4@CdS nanocomposite powders // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 88. – P. 1248–1254.

COMPOSITES "LiCl/VERMICULITE" FOR ADSORPTION HEAT STORAGE

A.D. Grekova, L.G. Gordeeva

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av. 5, 630090

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str. 2, 630090

E-mail: grekovaa@rambler.ru

КОМПОЗИТЫ «LiCl/ВЕРМИКУЛИТ» ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛА

А.Д. Грекова, Л.Г. Гордеева

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, 630090

Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

E-mail: grekovaa@rambler.ru

Аннотация. *В свете истощения запасов ископаемых топлив использование альтернативных источников энергии приобретает особую актуальность. Адсорбционное запасание тепла (АЗТ) является перспективной энергосберегающей технологией, позволяющей использовать низкопотенциальную тепловую энергию возобновляемых источников (солнечная энергия, тепловые отходы промышленности и т.д.). Сорбенты на основе пористых матриц, импрегнированных неорганическими солями, характеризуются высокой энергоаккумулирующей способностью, так как могут обратимо связывать большое количество сорбтива. Данная работа посвящена синтезу новых композитных сорбентов на основе вспученного вермикулита импрегнированного LiCl для сорбционных циклов сезонного и суточного запасания тепла. Работа состоит из трех частей: 1) синтез композитов, специализированных для сорбционных циклов запасания тепла, и исследование их фазового состава, 2) исследование сорбционного равновесия синтезированных материалов с парами метанола и воды, 3) оценка энергоаккумулирующей способности новых композитов в условиях рассматриваемых циклов. Показано, что LiCl, помещенный в поры вермикулита, реагирует с парами воды и метанола с образованием соответствующих комплексов $LiCl{\cdot}NH_2O$ и $LiCl{\cdot}NCH_3OH$. Рабочая пара «LiCl/Вер – вода» демонстрирует лучшие результаты в условиях обоих рассматриваемых циклов. Ее энергоаккумулирующая емкость составляет 2,4 и 2,1 кДж/г в цикле суточного и сезонного АЗТ, соответственно, что превосходит значения для современных материалов, предложенных для АЗТ. Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал синтезированных материалов для развития технологии АЗТ.*

Due to depletion of fossil energy resources and increasing environmental pollution there has been a resurgence of interest in recent years in energy saving technologies. The renewable energy sources (solar, geothermal and waste heat) are inexhaustible, but the main barrier to their successful implementation is a mismatch between the production of and demand for the energy they generate [1]. Sorption heat storage (SHS) is a promising technology towards efficient use of the renewable energy sources. SHS is characterized by important benefits: 1) large Heat Storage Capacity (HSC); 2) possibility to vary the temperature potential of released heat; and 3) negligible heat losses during the storage phase [2]. SHS process consists of two main

stages, namely charging stage (heat accumulation) during endothermic desorption process, and discharging one (heat release) during exothermic sorption. Among various adsorbents suggested for SHS, the composites "salt in porous matrix" are characterized by high HSC and wide tailorability of their sorption properties (CSPM) and are considered very promising for SHS of low temperature heat [3]. Since the main sorbing component of CSPMs is the active salt, the higher salt content in the composite promotes higher sorption and heat storage capacities of the material. The matrixes with large pore volume allow deposition of larger amount of the salt that is advantageous for SHS. This paper addresses the intent synthesis of the novel composite sorbents based on the matrix with large pore volume (expanded vermiculite) impregnated with LiCl, adapted for two cycles of SHS: long-term (LT), or seasonal, and short-term (ST), or daily, heat storage. Conditions of LT and ST cycles are presented (Table 1).

Table 1

Operating conditions of the LT and ST cycles

	Cycle	Temperature of discharging,°C	Temperature of evaporation,°C	Temperature of charging,°C	Temperature of condensation,°C
1	LT	35	10	75	30
2	ST	35	5	75	15

LiCl was introduced into the pores of vermiculite (specific pore volume V_p = 2.7 cm^3/g) by the wet impregnation method. The composites LiCl(59)/Ver and LiCl(35)/Ver with the salt content of 59 and 35 wt.%, respectively, are prepared. The XRD pattern of LiCl/Ver shows that LiCl forms well-crystalized (cubic lattice Fm-3m) phase in the vermiculite pores with the coherently scattering domains of 100 nm. Isobars of methanol sorption on the composite LiCl(35)/Ver and water sorption on LiCl(59)/Ver are S-shaped curves (Fig. 1). At high temperature, the sorption is minor; at decreasing temperature the sharp rises of uptake are observed that can be attributed by the complexes $LiCl{\cdot}NH_2O$ (N = 1, 2) and $LiCl{\cdot}NCH_3OH$ (N = 3). Sorption capacity of the composites reaches 1.3 and 0.8 g/g for methanol and water, respectively. On the base of the isobaric data the isosteric heat ΔH_{ads} of water and methanol sorption are calculated as ΔH_{ads} = 57 ± 2 and 41 ± 2 kJ/mol for water and methanol, respectively.

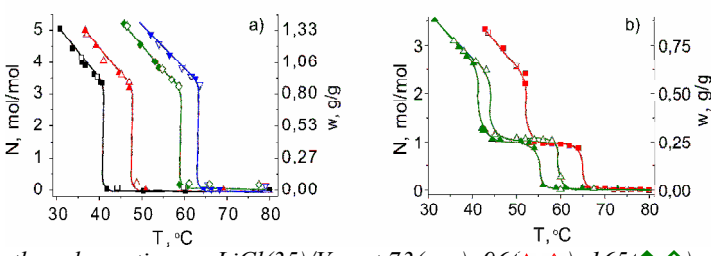


Fig. 1. Isobars of a) methanol sorption on LiCl(35)/Ver at 73(■,□), 96(▲,△), 165(◆,◇) and 213(▼,▽) mbar, b) water sorption on LiCl(59)/Ver (a) at 9 (▲,△), 17 (■,□) mbar. Open symbols – desorption, solid symbols – sorption

One can see (Fig 1a) that for LiCl(35)/Ver – methanol pair, no sorption-desorption hysteresis typical for bulk system is observed. This is profitable for SHS cycles, because allows the adsorbent regeneration at lower temperature. For LiCl(35)/Ver – water, the narrow sorption-desorption hysteresis is detected, which does not exceeds 5 °C, that is acceptable for SHS.

The sorption isobars measured at various pressures coincide with each other if presented as function of

adsorption potential $\Delta F = - RT\ln(P/P_0)$, where P is the vapor pressure, P_0 is the saturation vapor pressure at temperature T (Fig. 2). That is in accordance with the Polanyi principle of temperature invariance [4] and allows evaluation of the amount of water/methanol exchanged under conditions of the ST and LT cycles as $\Delta w = w(\Delta F_{dis}) - w(\Delta F_{ch})$ (Table 2, Fig. 2). The HSC of the composites is estimated as $HSC = \Delta w \Delta H_{ads}$.

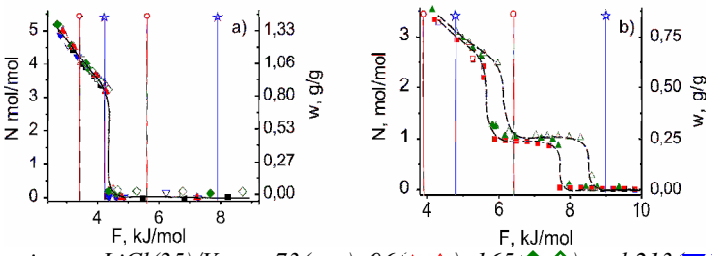


Fig. 2. a) methanol sorption on LiCl(35)/Ver at 73(■,□), 96(▲,△), 165(◆,◇) and 213(▼,▽) mbar and b) water sorption on LiCl(59)/Ver (a) at 9 (▲,△), 17 (■,□) mbar as function of the free adsorption energy ΔF. Open symbols – desorption, solid symbols – sorption. The boundary conditions of ST (☆) and LT (○) cycles.

Table 2

The uptake variation and HSC of the new composites under conditions of the ST and LT cycles

	Working pair	ST cycle		LT cycle	
		Δw, g/g	HSC, kJ/g	Δw, g/g	HSC, kJ/g
1	LiCl(35)/Ver – methanol	0,88	1,2	1,08	1,4
2	LiCl(59)/Ver – water	0,75	2,4	0,65	2,1

It is shown that the working pair LiCl(59)/Ver – water demonstrates better results for both LT and ST cycles, HSC = 2,1 and 2,4 kJ/g, respectively. Despite larger amount of methanol exchanged in the cycles, HSC for LiCl(35)/Ver – methanol is lower, i.e. 1,2 and 1,4 kJ/g for ST and LT cycles, respectively, being however still of practical interest. The values of HSC obtained for the new composites equal to 330–670 Wh/kg are superior to appropriate values (35–240 Wh/kg) reported for the common and innovative adsorbents proposed for SHS, like silica gel, zeolites, AlPO-18 and SWS-1L [2]. This demonstrates that the new composite holds much promise for SHS and can promote a broader implementation of this advanced technology.

The study was partially supported by the Russian Foundation of Basic Researches (project 15-53-53096). Grekova A.D. thanks the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (the Russian President's Scholarship for young scientists and graduate students (СП-3769.2016.1))

REFERENCES

1. Aydin, D., Casey, S. P., Riffat S. (2015) The latest advancements on thermochemical heat storage systems. Renewable and Sustainable Energy Reviewers, no 41, pp. 356–367.
2. Yu, N., Wang, R, Z., Wang, L.W. (2013) Sorption thermal storage for solar energy. Progress in Energy and Combustion Science, no. 39, pp. 489–514.
3. Aristov, Y. (2007). Novel Materials for Adsorptive Heat Pumping and Storage: Screening and Nanotailoring of Sorption Properties. Journal of Chemical Engineering of Japan, no. 40, pp. 1242–1250.
4. Polani, M. (1932) Section III. Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks, Transactions of the Faraday Society no 28 pp. 316–333.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОПОРОШКА ALN НА СВОЙСТВА ОБЪЕМНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА ИЗ ПРОМЫШЛЕННОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1q1@t-sk.ru

INFLUENCE OF ALN NANOPOWDER ADDITIVES ON PROPERTIES OF BULK CERAMICS SAMPLE MADE OF INDUSTRIAL ALUMINUM NITRIDE

M.I. Gukov, I.I. Shanenkov, Tsimmerman A.I.
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1q1@t-sk.ru

Abstract. *In this paper, the influence of nanosized AlN additives on properties of ceramics sample, made of industrial aluminum nitride, was investigated. It was found, that only small amount (5 % mass) of aluminum nitride nanopowder, which was preliminary synthesized by plasmadynamic method, is enough to increase density, hardness and thermal conductivity of a resulting ceramics sample, based on industrial AlN..*

Поиск наиболее эффективного способа теплоотвода излишков энергии от силовых узлов агрегатов все еще является актуальной задачей высокомощной электроники [1]. На протяжении долгого периода времени керамика на основе оксида бериллия широко применялась при изготовлении подложек для мощных интегральных схем из-за высокой теплопроводности и небольшого коэффициента термического расширения [2]. Однако, его высокие токсичность и себестоимость требовали поиска альтернативного материала со схожими характеристиками. В результате интенсивных исследований было обнаружено, что таким материалом является нитрид алюминия, который помимо перечисленных плюсов имеет еще и высокую диэлектрическую проницаемость [3].

Известно, что для получения керамики на основе AlN используются различные модифицирующие добавки для повышения плотности, твердости и теплопроводности (Y_2O_3, CaO, MgO). Кроме того, известно, что даже пятипроцентная добавка нанопорошка может значительно улучшать свойства объемных материалов [4]. В данной статье рассматривается влияние добавки наноразмерного нитрида алюминия, полученного плазмодинамическим способом [5] в системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя, на характеристики керамики, спеченной с использованием промышленного порошка ТЧ-1. Установлено, что даже незначительная добавка (5 %) плазмодинамического нанопорошка AlN позволяет значительно улучшить свойства получаемых объемных материалов.

Для исследования влияния добавок на свойства получаемой керамики были получены опытные образцы на основе промышленного порошка нитрида алюминия ТЧ-1 (ИСМАН РАН, Черноголовка) и

этого же порошка, но с присадкой плазмодинамического AlN (5 % масс), методом искрового плазменного спекания. Подробное описание процесса плазмодинамического синтеза нанопорошка нитрида алюминия было опубликовано ранее [6]. Полученный порошок был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (Magellan 400), по результатам которого была построена гистограмма распределения частиц по размерам. В качестве результирующих характеристик у керамических образцов анализировались плотность (методом Архимеда), твердость (микротвердомером Isoscan) и коэффициент теплопроводности (Discovery Flash DLF1)

На рис. 1а представлен SEM-снимок нанопорошка, полученного плазмодинамическим методом, который использовался в качестве модифицирующей добавки при спекании с промышленным порошком ТЧ-1. Как видно из снимка, частицы синтезированного нитрида алюминия имеют гексагональное строение и размерами не превышают 500 нм. Построенная по результатам серии таких снимков гистограмма распределения по размерам (рис. 1б) показывает, что большинство частиц имеет размер от 20 до 80 нм, что позволяет характеризовать получившийся продукт как наноразмерный с высокой степенью чистоты.

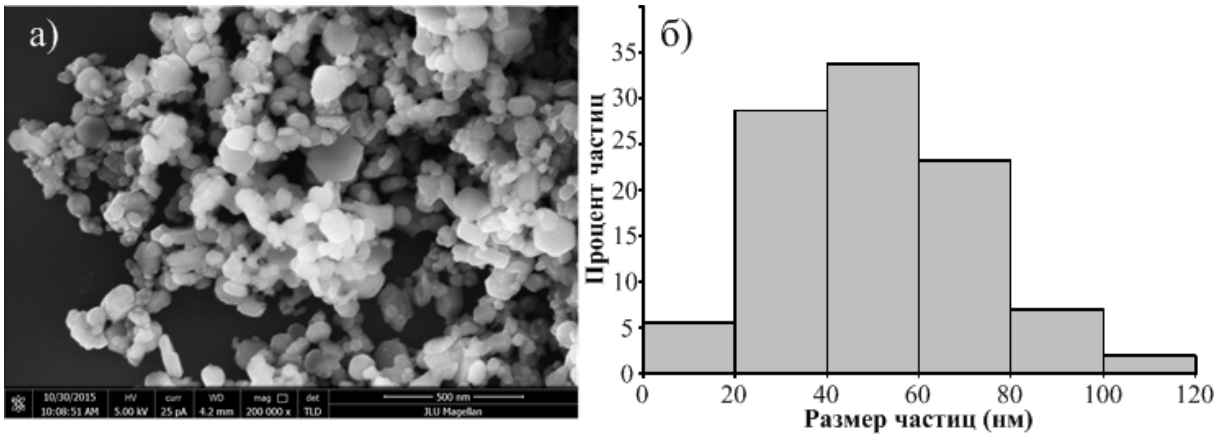


Рис. 1. а) SEM-снимок синтезированного нанопорошка; б) Гистограмма распределения частиц по размерам плазмодинамического порошка AlN

Для оценки влияния присутствия нанопорошка на свойства объемной керамики были получены 2 образца (со 100 %-ным содержанием ТЧ-1 и с 95 %-ным содержанием ТЧ-1 + 5 %-ной добавкой плазмодинамического AlN) методом искрового плазменного спекания в одинаковых условиях: скорость нагрева 500 °С/мин, максимальная температура – 1800 °С, выдержка при максимальной температуре – 10 минут и последующее естественное охлаждение. После шлифовки полученных образцов первоначально проводились измерения их плотности методом Архимеда. Установлено, что даже небольшая добавка нанопорошка позволяет значительно повысить плотность конечной керамики (на 6,8 %). Скорее всего, это вызвано тем, что более мелкая фракция заполняет свободное пространство между крупными микронными частицами промышленного порошка ТЧ-1, что в конечном итоге повышает плотность упаковки. Также значительно повышается твердость у керамики с добавкой нанодисперсного нитрида алюминия до 18,5 ГПа в сравнении с объемным образцом на основе чистого промышленного AlN (12 ГПа). Также стоит отметить увеличение теплопроводности керамики у образца с добавкой наноразмерного порошка. Пятипроцентная добавка наноразмерного AlN дает прирост коэффициента теплопроводности на 12 процентов относительно образца ТЧ-1 – 100 %.

Таким образом, полученные результаты позволяют судить о том, что даже пятипроцентная добавка наноразмерного плазмодинамического нитрида алюминия к промышленному порошку AlN ТЧ-1, используемому для спекания объемной керамики, позволяет значительно улучшить ряд физических характеристик, таких как плотность, твердость и коэффициент теплопроводности.

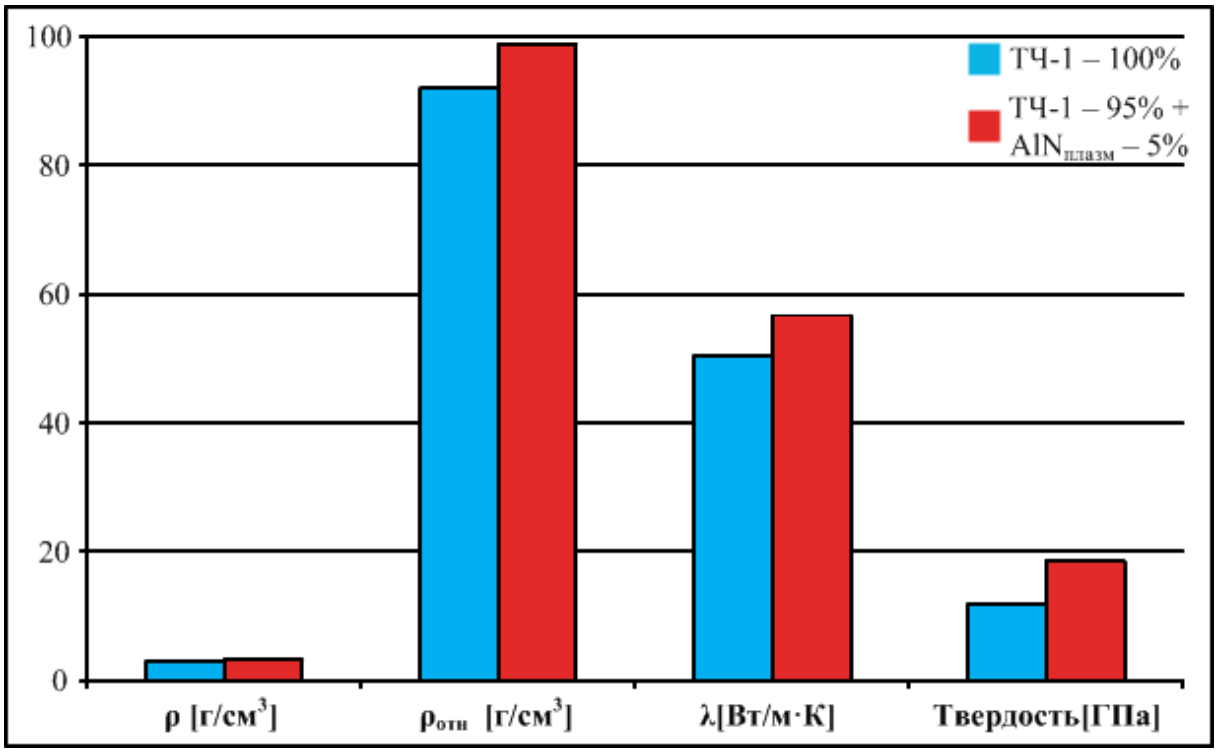


Рис. 2. Сравнительная диаграмма керамики ТЧ-1 – 100% и ТЧ-1 – 95% + $AlN_{плазм}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, X., Yu, J. (2016). Numerical study on performances of mini-channel heat sinks with non-uniform inlets. Journal of Applied Thermal Engineering, no. 93, pp. 856–864.
2. Wang, X., Wang, R., Peng, C., Li, T., Liu, B. (2010). Synthesis and sintering of beryllium oxide nanoparticles. Journal of Progress in Natural Science: Materials International, no. 20, pp. 81–86.
3. Sheppard, L.M. (1990). Aluminum nitride: a versatile but challenging material . Journal of American Ceramics Bulletin, no. 69(11), pp. 1801–1803.
4. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V. 70. – № 1. – P. 64–71.
5. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.
6. Гуков М. И. , Шаненков И. И. , Циммерман (Иванов) А. И. Плазмодинамический синтез нитрида алюминия // Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи: материалы III Российской молодежной научной школы-конференции. – Томск, 2015. – С. 32–35.

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА

[1]А.О. Гусар, [1]Т.Ж. Газалиев, [1]Г.Я. Губа, [2]А.А. Бакибаев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anngsa@mail.ru

INFLUENCE OF EXPOSURE TO POWER POLYCONDENSATION OF LACTIC ACID UNDER MICROWAVE SYNTHESIS

[1]A.O. Gusar, [1]T.Zh. Gazaliev, [1]G.Ya. Guba, [2]A.A. Bakibaev

Scientific adviser: assistant professor,

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anngsa@mail.ru

Abstract. *Work is devoted to studying the effect of the irradiation power of lactic acid polycondensing (LA) under microwave irradiation (MI). The change of temperature LA sample under the influence of MI. It is found that with increasing MI power of 130 to 280W LA temperature was raised to 10 - 15°C, and at 280, 360, 500W is almost identical temperature of the samples and is 215°C. The process was carried out in a polycondensation LA multimodal reactor under vacuum by bubbling nitrogen at a power of 80, 130, 280, 360 and 500 watts. Based on ^{1}H NMR data and IR suggested that the 80 W mostly removed physically bound water molecules. At a power of 130 - 280 W, together with removal of water and MC MK polycondensation processes occur. LA polycondensation proceeds most effectively at 360 watts. That is, the condensation process depends not only on temperature but primarily power MI. The findings confirm the presence of "microwave effect" when the LA polycondensation under MI. It is shown that the presence of α-alanine in the reaction is two times faster than in the case of β-alanine.*

Полимолочная кислота (ПМК) является наиболее универсальным материалом среди биоразлагаемых полимеров благодаря характерной им степени биологического разложения, биосовместимости, высокой механической прочности, высокой доступности возобновляемых источников сельского хозяйства [1].

К недостаткам синтеза ПМК следует отнести длительное время протекания реакции.

Олигомер молочной кислоты (ОМК) используется в качестве промежуточного соединения при синтезе полимолочной кислоты, а также в медицинских целях, в частности для доставки лекарств.

В последнее время МВО активно используется в синтезе биополимеров. Применение МВО позволяет существенно сократить время проведения реакций, увеличить выход и молекулярную массу продукта, разрабатывать экологически чистые методы синтеза биологически активных соединений [1].

Целью данного исследования является изучение влияния мощности облучения на полимеризацию МК в условиях МВО.

Дегидратацию/поликонденсацию МК проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях 80, 130, 280, 360 и 500 Вт.

Синтезированные образцы исследовали ИК и ^{1}H ЯМР спектральными методами.

На рисунке 1 представлено изменение температуры образца МК в условиях МВО в зависимости от времени и мощности излучения. При повышении мощности МВО от 130 до 280 Вт температура повысилась только на 10 – 15°С. Температура образцов МК в условиях МВО при мощности 280, 360, 500 Вт практически одинакова и составляет 215°С.

На рисунке 2 представлены результаты потери веса 80% раствора МК в зависимости от времени и различной мощности в условиях МВО.

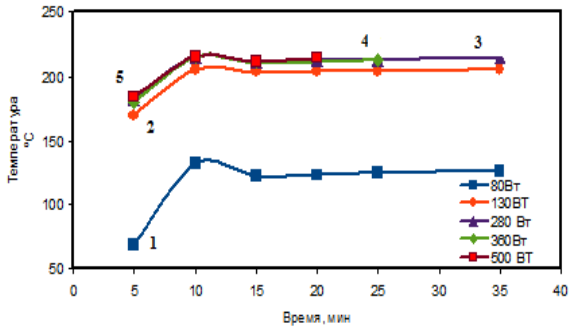


Рис. 1. Зависимость температуры образца молочной кислоты от времени в условиях МВО: 1 – 80 Вт; 2 – 130 Вт; 3 – 280 Вт; 4 – 360 Вт; 5 – 500 Вт

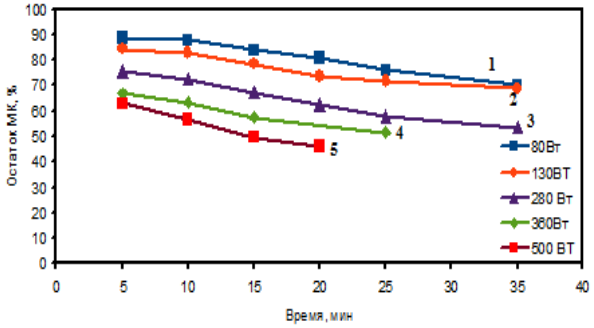


Рис.2. Уменьшение веса МК после вакуумирования в условиях МВО: 1- 80 Вт, 2 - 130 Вт, 3 – 280 Вт, 4 – 360 Вт, 5 – 500 Вт

Хотя температура образца МК в случае облучения при 130 и 280 Вт отличается всего на 15°С, потери веса образцов МК существенно отличаются. В первые 5 минут дегидратации МК выделяется max количество воды и МК, до 40%. При увеличении времени откачки процесс удаления воды замедляется.

Таблица 1

Химические сдвиги ^{1}H ЯМР олигомеров МК

Время нагрева, мин (мощность Вт)	Химический сдвиг, млн. д.				Степень превращения, % $\frac{I(CH)_{омк}}{I(CH)_{мк}+I(CH)_{омк}}\cdot 100\%$
	δ, m (C-H) МК	δ, m (C-H) ОМК	CH_3-групп олигомеров МК	ОН - групп МК	
35(80)	4,34-4,22	5,10-5,04	1,43-1,30	7,28	46
35(130)	4,40-4,28	5,21-5,08	1,40-1,56	6,47	64
35(280)	4,39-4,30	5,20-5,13	1,45-1,60	7,03	67
25(360)	4,35-4,32	5,14-5,04	1,45-1,60	6,75	83
15(500)	4,27-4,20	5,06-5,00	1,27-1,43	7,49	66

На основании данных ^{1}H ЯМР и ИК-спектроскопии высказано предположение, что при 80 Вт в основном удаляются молекулы физически связанной воды.

При мощности 130 – 280 Вт наряду с удалением воды и МК происходят процессы дегидратации/полимеризации МК.

Поликонденсация МК протекает наиболее эффективно при 360 Вт. То есть, процесс поликонденсации определяется не только температурой, а в первую очередь мощностью МВО. При этом можно однозначно говорить о присутствии «микроволнового эффекта» при дегидратации МК в условиях МВО.

Полученные при МВО при 280 Вт олигомеры МК подвергали полимеризации в присутствии катализаторов (см. таблица 2). При полимеризации МК в условиях обычного нагрева реакция протекает в течении нескольких часов [1]. Проведение реакций в условиях МВО позволяет снизить время реакции до нескольких минут.

Установлено, что при использовании в качестве катализатора полимеризации аланина существенную роль имеет строение изомера. В присутствии α-аланина реакция протекает в два раза быстрее, чем в случае β-аланина.

Таблица 2

Условия синтеза и физико-химические свойства ОМК

№ п/п	Катализатор/ инициатор	МК/К/С	Условия реакции		M, [Da]
			W, Вт	Время, мин	
1	α-аланин /трет-бутиловый спирт	1000 : 3:3	130	10	2808
2	β-аланин /трет-бутиловый спирт	1000 : 3:3	130	10	1294

МК – молочная кислота.

МК/К/С – соотношение МК: катализатора: сокатализатора в массовых частях

Таким образом, нами изучен процесс поликонденсации МК в условиях МВО. Полученные данные позволят выбирать оптимальные условия синтеза олигомеров МК для их дальнейшей полимеризации в условиях МВО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating // Procedia Chemistry. – 2015. – V.15. – P.97–102.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА

Д.В. Давыдова, И.В. Пухова, Е. Шаповалова, Ю.С. Ращупкина
Научный руководитель: профессор, д.т.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
e-mail: darya.davydova.94@mail.ru

ION IMPLANTATION EFFECT ON POLYLACTIC ACID SURFACE PROPERTIES

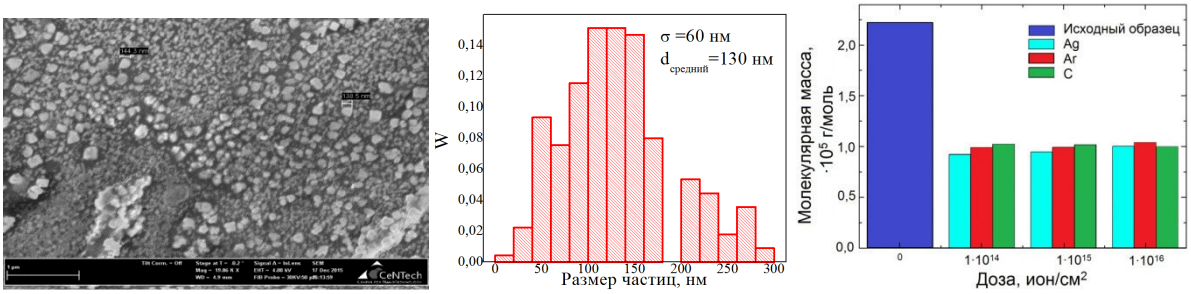
D.V. Davydova, I.V. Puhova, Y. Shapovalova, Yu.A.Raschupkina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
e-mail: darya.davydova.94@mail.ru

Abstract. *The effect of silver, carbon and argon ion implantation with dose of $1\cdot10^{14}$, $1\cdot10^{15}$,$1\cdot10^{16}$ ion/cm^2 on surface properties of polylactic acid (PLA) has been investigated. Chemistry characteristics were obtained by investigation of limiting wetting angle measurements and elemental composition study of the modified surface layer. Physicochemical properties of initial and implanted PLA samples were investigated by infrared spectroscopy (IR), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). Pilot investigation of cytotoxicity was performed.*

Ионная имплантация является одним из основных перспективных методов модификации поверхностных свойств полимеров [1]. Полилактид относится к классу биоразлагаемых полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммунотолерантных имплантатов, штифтов. Применение ионной имплантации позволит значительно улучшить физико-химические и биологические свойства материала полилактида для его последующего применения в биомедицине. Целью настоящего исследования является изучение влияния имплантации ионов различной природы Ag, Ar, C на физико-химические свойства ПЛ.

Полилактид (ПЛ) ([-O-CH(CH_3)C(O)-]$_n$) получали путем растворения гранул ПЛ в хлороформе при 90˚C с образованием 7% раствора, из которого затем формировали пленки толщиной ≈ 1 мм путем удаления растворителя просушиванием при комнатной температуре. Имплантацию ионов Ag, Ar и C проводили на универсальном экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru [2]. Ток вакуумной дуги составлял 200 А при длительности импульса 250 мкс и частоте следования импульсов 1 Гц. Имплантацию ионами осуществляли до достижения экспозиционных доз $1\cdot10^{14}$, $1\cdot10^{15}$ и $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Физико-химические свойства образцов полимерных материалов до и после ионной имплантации исследовали комплексом методов: инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопии), рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли методом растекающейся капли. Оценку цитотоксичности проводили в условиях *in vitro* при культивировании макрофагов индивидуального донора на поверхности образцов ПЛ и ПЛ, имплантированного Ag с дозой 10^{14} ион/см^2 в течение 6 суток.

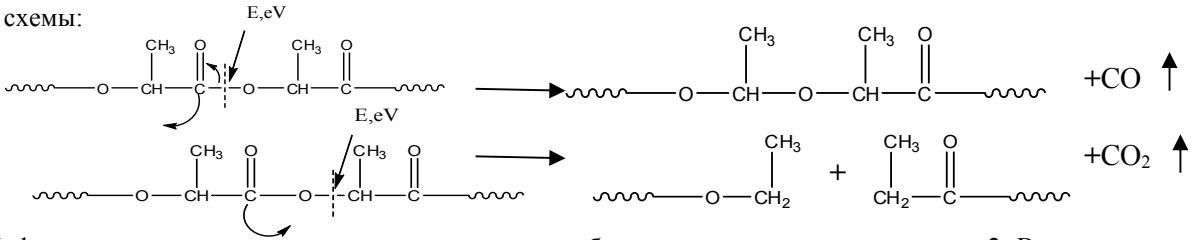
Согласно РФЭ-спектрам исходного ПЛ (а), и образцов ПЛ, подвергнутых имплантации ионами Ag. РФЭ-спектр кислорода 1s содержит две компоненты, относящиеся к связям O 1s –C–O (E_b=532,37 эВ) и –C=O (E_b=533,43 эВ), соответствующие справочным данным по энергиям связи в ПЛ. После имплантации ионов серебра в спектре кислорода 1s не появляются новые полосы, однако меняется соотношение площадей, соответствующих связям –C–O и –C=O. Площадь полосы –C=O уменьшается в 4 раза. После имплантации ионов аргона и углерода соотношение площадей связей в спектре O 1s существенно не изменяется. Энергия связи электронов 3d-уровня Ag соответствует состоянию Ag^0. Очевидно, что Ag не образует новых связей со структурными единицами матрицы и находится в металлическом состоянии. ИК спектры всех имплантированных и исходных образцов идентичны: присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп ПЛ (-CH_3, -CH, -C=O, -C-O-C-). По данным анализа СЭМ изображений (рис. 1, а) в образце ПЛ, имплантированном Ag с дозой $1\cdot10^{16}$ ион/см^2, обнаружены наночастицы серебра, при этом минимальный размер частиц составляет 10 нм, максимальный 280 нм, средний 130 нм (рис.1,б). Вероятно, в условиях ионной имплантации протекают процессы, связанные с деструкцией полимера, которая сопровождается выделением CO и/или CO_2 и уменьшением ММ для всех образцов не зависимо от природы иона (рис. 1,в).



(а) (б) (в)

Рис. 1. Физико-химичесике характеристики имплантированных образцов . а) СЭМ изображение образца ПЛ, имплантированного Ag с дозой $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 ,б) гистограмма распределения частиц Ag по размерам, в) влияние ионной имплантации на молекулярную массу ПЛ

Возможный механизм протекания деструкции ПЛ в ходе ионной имплантации можно представить в виде схемы:



Дифрактограммы исходного и имплантированных образцов представлены на рисунке 2. В исходном образце ПЛ и после имплантации наблюдаются два пика, соответствующие углам 2Θ≈19,1° и 16,7°, характерные для структуры *l*-изомера полилактида. В образцах ПЛ после имплантации наблюдается снижение интенсивности пиков в зависимости от природы имплантируемых ионов, что связано с изменением параметра решетки ПЛ, при этом по степени уменьшения интенсивности ионы располагаются в следующем порядке: Ag→Ar→C. По данным расчетов ОКР, имплантация ионов серебра приводит к сужению РФА-пиков, а следовательно, к повышению дисперсности кристаллических областей. Имплантация ионов углерода, напротив, вызывает уширение пиков интенсивности, что

является следствием увеличения дисперсности кристаллических доменов. Введение в поверхность ПЛ ионов аргона не приводит к изменению ОКР относительно исходного состояния.

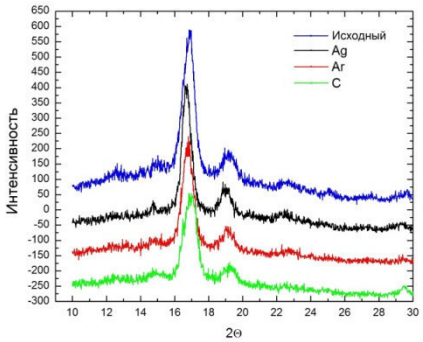


Рис.2. Дифрактограмма исходного и имплантированных ионами серебра, аргона и углерода образцов ПЛ

Измерения краевого угла смачивания поверхности ПЛ проводили методом лежащей капли двух жидкостей: полярной – воды и дисперсионной – глицерина. Поли-*L*-лактид по своей природе является гидрофильным материалом (Θ<90). После имплантации ионов Ag, Ar и C краевой угол смачивания Θ увеличивается при контакте как с водой, так и при контакте с глицерином, следовательно, ионная имплантация уменьшает смачиваемость поверхности полилактида. Оценка поверхностной энергии по уравнению Оуэнса-Вендта показала, что после имплантации значения поверхностной энергии уменьшаются в 1,5 – 2 раза. С увеличением дозы имплантации не происходило значительных изменений значений поверхностной энергии. При этом наибольшие значения показали образцы, имплантированные ионами углерода, а наименьшие – ионами серебра. Изменение поверхностной энергии может существенно повлиять на биоактивность и адсорбцию клеток на поверхность образцов. Первичная оценка цитотоксичности на макрофагах двух индивидуальных донорах показала, что материал не оказывает негативного воздействия на клетки иммунной системы. Уровень макрофагов после 6 суток культивирования в присутствии ПЛ держится на уровне контроля. При взаимодействии же с ПЛ, модифицированным ионами Ag, происходит снижение уровня клеток относительно контроля.

Таким образом, проведена ионная имплантация образцов ПЛ при вариации природы имплантируемых ионов и дозы облучения. Установлено, что энергетическое воздействие приводит к уменьшению молекулярной массы ПЛ в 2 раза, что связано с процессами деструкции полимера. Результаты РФЭС и СЭМ свидетельствуют о том, что серебро в приповерхностном слое после имплантации присутствует в виде металлических нанокластеров. Средний размер частиц серебра составляет 130 нм. Имплантация ионов различной природы приводит к уменьшению поверхностной энергии ПЛ, что может позитивно сказаться на его использовании в биомедицинских целях. По результатам пилотного исследования ПЛ, имплантированный ионами серебра, не оказывает негативного воздействия на жизнеспособность клеток иммунной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ_а 15-08-05496.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.SviridovD. V. Ion implantation in polymers: chemical aspects // Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. –2003. – №1. – С. 88–106.

2. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – 2012. – № 83.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ SIO_2 НА ФИТОРЕМИДИАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ MEDICAGO SATIVA L., ДЛЯ ПОЧВ ЗАГРЯЗНЕННЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ Cd, Pb, Cu, Zn

Е.Б. Дайбова, О.Н. Змеева, Л.Д. Проскурина, Б.И. Макаров
Сибирский Институт Сельского хозяйства и Торфа,
Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3, 634050
E-mail: edaibova@yandex.ru

STUDY OF THE EFFECT OF DISPERSED SUSPENSION OF NANOPARTICLES SIO_2 ON PHYTOREMEDIATION POTENTIAL OF MEDICAGO SATIVA L., TO SOIL CONTAMINATED WITH HEAVY METALS Cd, Pb, Cu, Zn

E.B. Daibova, O.N. Zmeewa, L.D. Proskurina, B.I. Makarov
Iberian Institute of Agriculture and Peat, Russia, Tomsk, Gagarin str., 3, 634050
E-mail: edaibova@yandex.ru

Abstract. *The influence of suspensions of SiO_2 nanoparticles (size 7нм) at different concentrations on phytoremediation potential of alfalfa (Medicago sativa L.) of heavy metals Cd, Pb, Cu, Zn. The results revealed an ambiguous effect of dispersing the suspension containing the nanoparticles of silicon on biogenetix and the coefficients of biological absorption of alfalfa. It is established that alfalfa is characterized by a selective sensitivity to the investigated nanoparticles, which determines the specifics of the total absorption capacity and the chemical composition of plants, including the increase of the coefficients of translocation and biological absorption after exposure to a suspension of nanoparticles of SiO_2. Changing the ratios of biogenicity are presented., observed when exposed to SiO2 nanoparticles demonstrates selective sensitivity of alfalfa and about the specific role of nanoparticles in stimulating chemistry total absorption capacity of Medicago sativa L.*

Введение. Нанопрепараты биогенных металлов, постепенно внедряющиеся в практику растениеводства, обеспечивают повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение урожайности (в среднем в 1,5–2 раза) почти всех продовольственных (картофель, зерновые, овощные, плодово-ягодные), технических (хлопок, лен) и других культур [1].

Оборотная сторона внедрения нанотехнологий это малая изученность их влияния на окружающую среду, почву, водоемы и агроланшафты.

Для характеристики миграции химических элементов в агроланшафтах, наряду с изучением живого вещества с помощью сложных геохимических параметров как биомасса и ежегодная продукция, большое значение имеет определение его состава, а также интенсивность вовлечения отдельных химических элементов в биологический круговорот. Универсальным показателем интенсивности биологического поглощения элементов в ландшафтах являются коэффициенты и ряды биологического поглощения.

Методы и материалы. Объектом для изучения влияния суспензии наночастиц SiO_2 в различных концентрациях, явилась люцерна посевная (*Medicago sativa* L.), сорт Сарга, интродуцируемая в условия Томской области. Полевой опыт закладывался по известной методике [2] в естественных

агроклиматических условиях, распределение вариантов опыта систематическое, в 3-х повторениях. Отбор почвенных образцов проводился перед посевом культуры и в конце вегетации растения. Содержание тяжелых металлов перед посевом: Cd – 1,5мг/кг, Pb – 10,4 5мг/кг, Cu – 22,35мг/кг, Zn – 165,55мг/кг.

Перед посевом семена контрольного варианта не обрабатывались (без обработки), семена опытных вариантов растения обрабатывали (опрыскивали) суспензией наночастиц (НЧ) SiO_2, размером 7 нм, в концентрациях 100мг/л, 50мг/л, 10мг/л (0,1%, 0,05%, 0,01%). В течение полевого опыта растения не опрыскивали суспензией НЧ SiO_2.

Исследования проводили в лабораторных (вегетационные опыты) и полевых условиях на базе стационаров СибНИИСХиТ (ФГБНУ). При проведении исследований использовали НЧ SiO_2 - наночастицы получены методом импульсной лазерной абляции излучением ИК лазера наносекундной длительности импульсов мишени монокристаллического кремния в дистиллированной воде. Средний размер частиц - 7 нм, массовая концентрация частиц в растворе составляла 30 мг/л. Частицы были с дефицитом кислорода относительно идеальной структуры SiO_2 и высокодефектны (СФТИ, ТГУ).

Анализ содержания тяжелых металлов в почвенных и растительных образцах проводили в аккредитованном (№РОСС RU.0001.10 ПФ01) Лабораторно - Аналитическом Центре СибНИИСХиТ. Элементное содержание кремния в растительных образцах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре микроволновой плазмы AGILENT 4100, метод измерений АЭС. Полученные данные обработаны с помощью пакета статистических программ «Statistica for Windows 6,0». Достоверность результатов оценивали по непараметрическим критериям Mann-Whitney.

Результаты и обсуждение. Для обезвреживания тяжелых металлов (ТМ), попадающих в окружающую среду довольно успешно используют различные микроорганизмы, однако они не способны удалять из почвы и воды ТМ, такие например как мышьяк, кадмий, медь, ртуть, селен, свинец.[3] Известно, что для фиторемедиации почв загрязнённых тяжелыми металлами используются растения - люцерна посевная, ива узколистная, эспарцет и т.д. [4,5] Поглощение ТМ почвой в большей степени зависит от реакции среды и от того, какие анионы преобладают в почвенном растворе. В кислой среде больше сорбируются медь, свинец и цинк, [6] что наблюдалось в нашем исследовании (pH – 4.1).

При анализе результатов коэффициентов биологического поглощения (КБП) и транслакоционного (ТК) ТМ (Cu, Zn), наблюдалось повышений показателей по всем опытным вариантам, относительного контрольного варианта, КБП (ТМ Zn) повысился от 10% до 500%, ТК (ТМ Zn) повысился от 71,4% до 207%.

Анализ результатов коэффициентов биологического поглощения (КБП) и транслакоционного ТК (ТМ, Cu,), наблюдалось повышений показателей по опытным вариантам с концентрацией обработки суспензией SiO_2 – 0,1% и 0,01%, относительного контрольного варианта. КБП (ТМ Cu) наблюдалось повышение от 85% до 130%, а ТК (ТМ Cu) - от 3% до 24%, интересно, что в опытном вариант со средней концентрацией – 0,05%, наблюдалось ингибирование поглотительной способности люцерны ТМ.

В нашем исследовании КБП для Cd составил 0,1 по всем опытным вариантам, а ТК для Cd составил от 3 до 4,2, что интересно, распределение ТМ Cd в органах растениях произошло абсолютно в равных дозах: корень – 0,005мг/кг, стебель – 0,005мг/кг, листья – 0,005мг/кг, вероятно вступили в действие защитные механизмы корневой системы, благодаря которым произошло специфическое распределение ТМ по органам растения позволяющее как можно полнее обезопасить их рост и развитие.

Анализ КБП для Pb, выявил, что опытные варианты с концентрацией суспензии SiO_2 – 0,1% и 0,05%, способствовали повышению биологической поглощаемости ТМ, по отношению к контролю. В опытном варианте с концентрацией суспензии SiO_2 – 0,05%, ТК для свинца составил 7,5 по отношению к контролю – 1,9.

В результате проведенных нами исследований, выявлено что люцерна в условиях высокой кислотности и загрязнения почвы тяжелыми металлами обладают наибольшей способностью к накоплению и перемещению в надземные органы кадмия Cd и цинка Zn.

Выводы

Как показали результаты проведенных исследований, люцерна характеризуются избирательной чувствительностью к исследованным НЧ, что определяет специфику изменений общей поглотительной способности и химизм растения. Выявлено, повышение интенсивности поглощения ТМ от 10% до 500% и повышение транслакационного коэффициента от 0,1% до 294% в растении после воздействия суспензией наночастиц SiO_2 относительно контроля.

Воздействие суспензии наночастиц SiO_2 оказало значительное влияние на повышение общей поглотительной способности люцерны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология как движущая сила аграрной революции / А.М. Бовсуновский, С.О. Вялый, В.Г. Каплуненко, Н.В. Косинов // Зерно. – 2008. – №11 (31). – С. 80–83.
2. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
3. Швец А.А. Фиторемедиация почв / А.А. Швец // Ломоносов – 2007: материалы XIV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых/ МГУ им. М.В. Ломоносова. – М.: МАКС Пресс, 2007. – С. 85–86.
4. Пшенин В.Н. Актуальные вопросы оценки загрязнения почвенного покрова вблизи автомагистралей // Труды Всероссийского научно-практического семинара «Экологизация автомобильного транспорта», МАНЭБ. СПб., 2003. -С. 83–88.
5. Душенков В., Раскин И., Ратгерский университет (Нью-Джерси, США), [Электронная библиотека по химии]. – Режим доступа - http://www.chem.msu.su/rus/journals/chemlife/welcome.html
6. Влияние антропогенного загрязнения на свойства почв/ Под ред. Л.А. Гришиной. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 205с.

СИНТЕЗ 1,1,2,2- ТЕТРАБУТОКСИЭТАНА

О.Н. Деева, Н.Ю. Селихова
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: olgadeeva10@mail.ru

SINTHESIS OF 1, 1, 2, 2-TETRABUTOXYETHAN

O.N. Deeva, N.Yu. Selikhova
Scientific Supervisor: Ph. D. V.S. Malkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: olgadeeva10@mail.ru

***Abstract**: Acetals are an important class of organic compounds which are attractive not only for organic chemistry, but also for some branches of industry. In present work the synthesis of 1,1,2,2-tetrabutoxyethane was carried out using various acid catalysts, and also the effect of the catalyst on product yield was studied.*

Ацетали — простые эфиры гем-диолов общей формулы $R_2C(OR^1)(OR^2)$, где R^1 и R^2 — углеводородные радикалы. Эти соединения являются ценными сырьем для органического синтеза, а также находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Ацетали используют как фиксаторы запаха в парфюмерии, флотореагенты, пластификаторы, моющие средства, смазочные материалы, также их используют в качестве заменителей минеральных масел, нефтяного компонента или базового масла в инвертно-эмульсионных буровых растворах, в качестве моторных, трансмиссионных, смазочных масел, а также металлообрабатывающих, охлаждающих, смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей [1]. Некоторые ацетали обладают биологической активностью, в частности обнаружена высокая противовирусная активность 1,1,3-триэтоксибутана [2]. Ацетали общей формулы $(RO)_2(CH)_n(OR)_2$ входят в состав композиций для консервации тела человека или животного [3], для химической чистки синтетических материалов [4].

Особый интерес представляют ацетали для теоретической органической химии, в первую очередь для изучения взаимного влияния атомов, поскольку наличие двух геминальных атомов кислорода делает ацетальную группировку очень чувствительной к изменению любых структурных факторов. Механизмы реакций ацеталей являются идеальными объектами для изучения кислотно-основного катализа, гидролиза.

В настоящее время ацетали глиоксаля, в частности 1,1,2,2-тетрабутоксиэтан, в России не производится, в связи с чем актуальна разработка методики синтеза данного вещества. Целью данной работы был синтез 1,1,2,2-тетрабутоксиэтана в присутствии различных кислотных катализаторов и изучение влияния количества катализатора на выход продукта.

В литературе предложено несколько способов синтеза 1,1,2,2-тетрабутоксиэтана:

1) Из глиоксаля, н-бутанола и п-толуолсульфокислоты в мольном соотношении 1:5:0,03. Данный метод дает выход продукта 97% [5].

2) Из глиоксаля, н-бутанола и концентрированной серной кислоты в мольном соотношении 1:1,4:0,004. Выход 85,8% [6].

3) Из глиоксаля, н-бутанола в соотношении 2-5:1 и п-толуолсульфокислоты. Выход 10-80% [7].

4) Из глиоксальсульфата и н-бутанола в соотношении 1:4 в присутствии оксида цинка. Выход продукта 64,5% [8].

5) Из глиоксальсульфата и н-бутанола в соотношении 1:4 в присутствии безводного хлорида кальция. Выход 16,5% [9].

В качестве отправной точки для синтеза 1,1,2,2-тетрабутоксиэтана мы использовали патент US2360959. Исходные вещества: 40%-ный водный раствор глиоксаля, н-бутанол, в качестве катализаторов были использованы 94%-ная серная кислота, п-толуолсульфокислота (моногидрат), сульфат циркония (4-х водный), катионит КУ-2-8. Выбор данных реагентов был основан на результатах обзора литературы. Синтез проводился при постоянном удалении воды из реакционной смеси. После завершения реакции смесь нейтрализовывали бикарбонатом натрия.

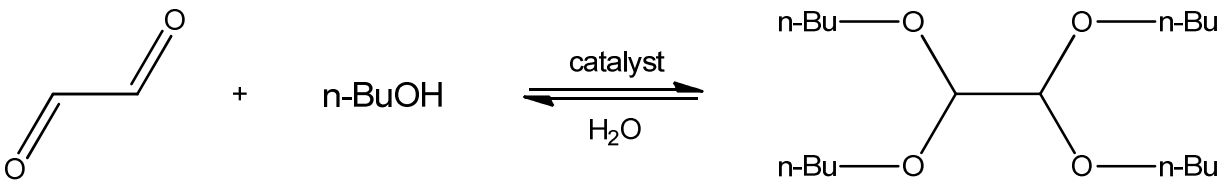


Рис.1. Общая схема синтеза

Согласно результатам ГХ-МС реакционная смесь содержит до 60% целевого вещества, бутанол, дибутоксиэтаналь, бутиловый эфир 2-бутоксиуксусной кислоты, а также не идентифицированные примеси, являющиеся вероятно производными диоксана, бис-1,3-диоксалана, нафтодиоксана. Полученную смесь разделяли путем фракционной перегонки. Целевое вещество было выделено при $T_{пар}$=160 °С и $P_{ост}$~15 мбар. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 3.

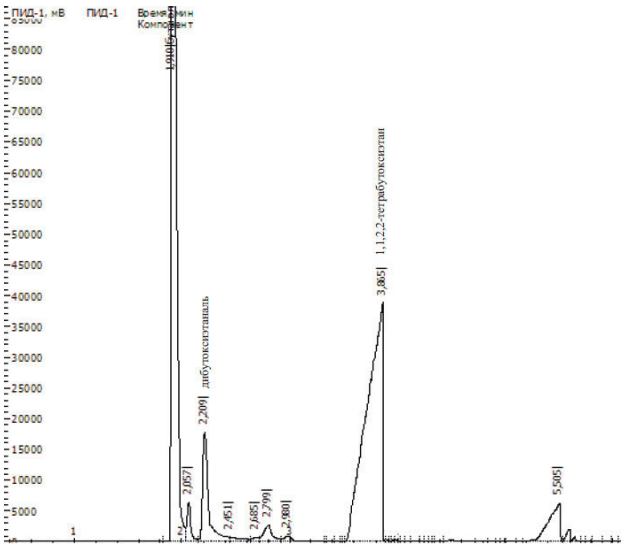


Рис. 2. Хроматографический анализ реакционной смеси

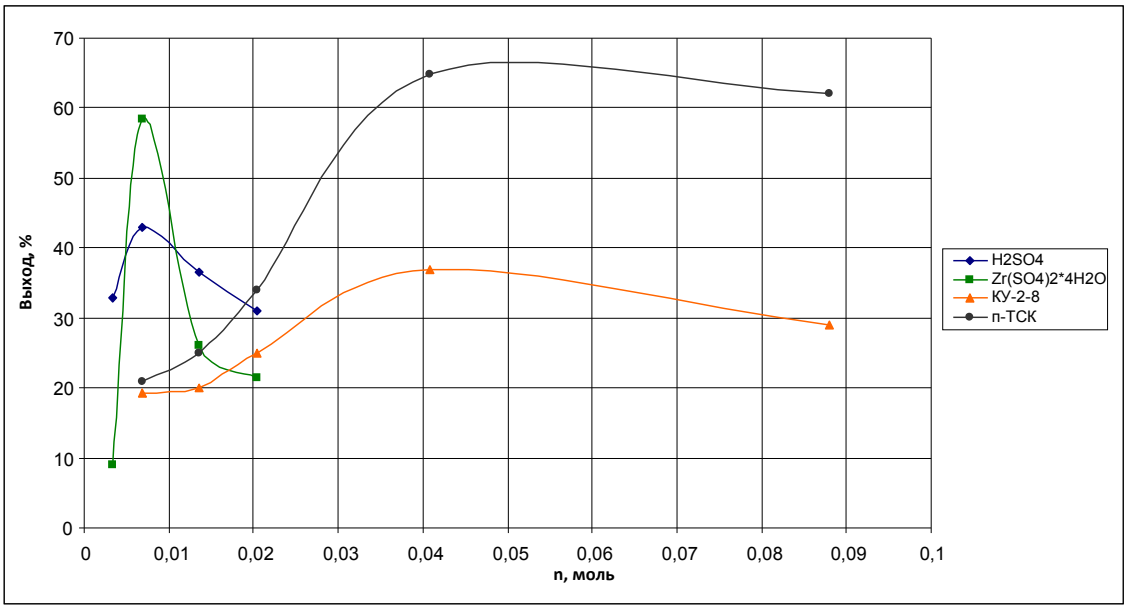


Рис. 3. График зависимости выхода 1,1,2,2-тетрабутоксиэтана от количества катализатора

Наибольший выход 1,1,2,2-тетрабутоксиэтана получен в присутствии 0,0068 моль $Zr(SO_4)_2 \times 4H_2O$ и 0,0408 моль п-толуолсульфокислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. US 5759963. Use of acetals / Hille Martin, Wittkus Heinz. – № 5,759,963; заявл. 07.05.1992; опубл. 02.06.1998.
2. Яновская Л. А. Химия ацеталей / Л. А. Яновская, С.С. Юфит, В.Ф. Кучеров.– М.: Наука, 1975. – 275с.
3. Патент RU 2415572, МПК A01N31/06, A01N31/02, A01N1/00. Применение соединений формул (I) и/или (II) для консервации тела человека или животного, содержащая их композиция и способ консервации/ Дюбуа Жан-Люк (Fr). - №20080731; Заявл. 12.12.2007; Опубл. 10.04.2011. – 13с.
4. Пат. US 20080194453A1. Washing and cleaning agents containing acetales as organic solvents / Frank-Peter Lang, Hattersheim. – опубл. 14.08.2008.
5. Пат. US 5191127. Glyoxal derivatives and method for making the same / James H. Babler. – № 5,191,127; заявл. 13.08.1991; опубл. 2.03.1993.
6. Пат. US 2360959. Process of making tetra-acetals of glyoxal / Louis G. MacDowell, Raymond W. McNamee – опубл. 24.10.1944.
7. Glyoxal Derivatives. V. Reaction of Alcohols with Glyoxal / Jonathan M. Kliegman, Robert K. Barnes // Органическая химия. –1973. – vol. 38. – P. 556 – 560.
8. Hans Fiesselmann und Fritz Horndler: uber Reaktionen des Glyoxalsulfats. I. Mitteil.: Zur Kenntnis der Glyoxal-acetale / Hans Fiesselmann, Fritz Horndler // Органическая химия. –1954. – vol. 87. – P. 906–910.
9. Патент US 2194405, МКИ C07C43/303 Process of producing tetra-acetals of glyoxal and products thereof/ Purves C.B. [US]. – № 263809; заявл.: 23.03.39; опубл.: 19.03.40.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ГЛИКОЛУРИЛЕ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЭЖХ- И CHNS-АНАЛИЗА

Н.Б. Дементьева, Е.Н. Блохина, Д.А. Кургачев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: dementevanatasha@mail.ru

DEFINITION OF THE PURITY OF GLYCOLURIL BASED ON HPLC AND CHNS ANALYSIS

N.B. Dementeva, E.N. Blohina, D.A. Kurgachev
Tomsk State University, 634050, 36 Lenin str., Tomsk, Russia
E-mail: dementevanatasha@mail.ru

***Abstract**. Glycoluril is a great starting material for organic synthesis. The output of potential products on it's basis depends on the purity of the starting reagents. For determination of the concentration of the basic substance in glycoluril was used CHNS-O analyzer. Also analysis of impurities like urea and hydantoin was performed by HPLC. According to the results of CHNS-O and HPLC analysis the solutions for further purification of glycoluril or applying it as a starting reagent for the synthesis were taken.*

Гликолурил – химическое вещество, широко используемое в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Благодаря высокому содержанию азота в молекуле он нашел широкое применение в производстве удобрений пролонгированного действия, а так же получении производных на его основе.

От чистоты гликолурила используемого для проведения синтеза напрямую зависит выход и качество получаемых продуктов. Низкая растворимость гликолурила ограничивает круг аналитических методов, которые могут быть использованы для определения степени его чистоты, поэтому разработка новых методик определения массовой доли основного вещества в гликолурилe является актуальной задачей.

Одним из новых подходов к оценке чистоты органических соединений является расчет массовой доли основного вещества по результатам CHNS-анализа [1]. Целью настоящей работы является проверка корректности данного подхода для анализа массовой доли основного вещества в гликолурилe. Для этого, помимо CHNS-анализа проводилась идентификация и определение массовых долей примесей в гликолурeле методом ВЭЖХ.

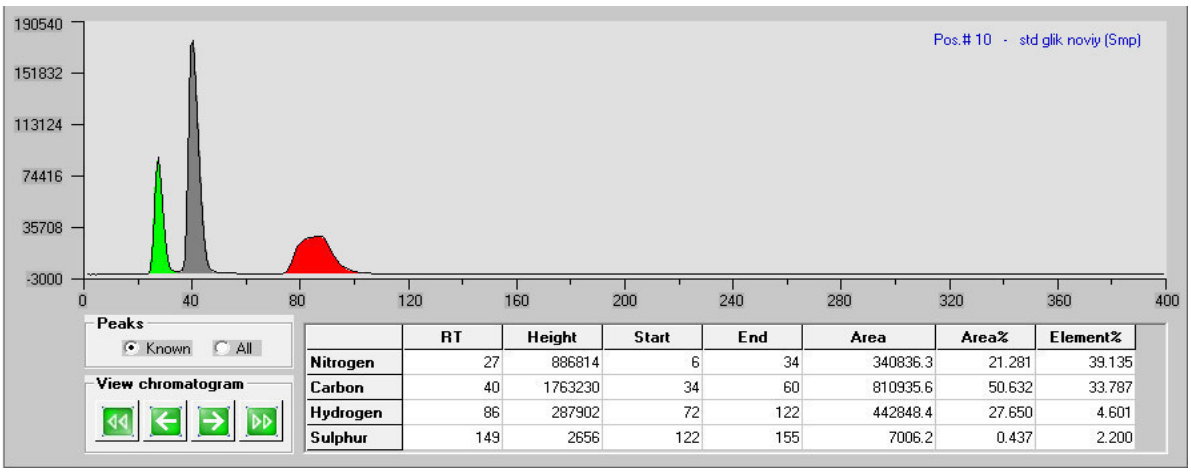
Элементный анализ гликолурила (синтезированного в Лаборатории органического синтеза ТГУ) проводили на CHNS-O анализаторе EuroEA-3000 (хроматограмма продуктов сжигания представлена на рисунке 1) [1]. Измерение массовых долей элементов проводили по количеству CO_2 и N_2, образовавшихся вследствие сжигания пробы. Условия анализа подобранные для эффективного сжигания приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия измерения гликолурила на CHNS-O анализаторе Euro EA-3000

Carrier (давление гелия), kPa	100
Purge (расход в канале продувки), ml/min	40

Oxygen (объём кислорода, расходуемый на сжигание одного образца), ml	15
ΔPO_2 (превышение давления кислорода над давлением гелия в аналитическом канале), kPa	35
Oxidation time (время окисления), sec	8,7
Sample Delay (задержка сброса образца), sec	6
Run Time (время интегрирования), sec	350
Front Furnace (температура в передней печи), °C	980
Oven (температура колонки), °C	100
Времена выхода N_2 (азот), sec	35 ± 7
Времена выхода CO_2 (углерод), sec	58 ± 12



	RT	Height	Start	End	Area	Area%	Element%
Nitrogen	27	886814	6	34	340836.3	21.281	39.135
Carbon	40	1763230	34	60	810935.6	50.632	33.787
Hydrogen	86	287902	72	122	442848.4	27.650	4.601
Sulphur	149	2656	122	155	7006.2	0.437	2.200

Рис. 1 CHNS-хроматограмма продуктов сжигания гликолурила

Массовую долю основного вещества в гликолуриле рассчитывали по расхождению измеренной массовой доли углерода и азота и теоретических значений, соответствующих гликолурилу с массовой долей основного вещества 100%:

$$W = \frac{1}{2}\left[2 - \frac{\left|C_N^{эксп.} - C_N^o\right|}{C_N^o} - \frac{\left|C_C^{эксп.} - C_C^o\right|}{C_C^o}\right] \cdot 100$$

где W – массовая доля основного вещества, %.

$C_N^{эксп.}$ – измеренное значение массовой доли азота, %;

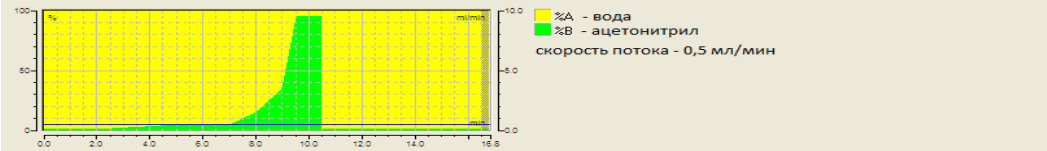
C_N^o – массовая доля азота в гликолуриле чистотой 100%, ($C_N^o = 39{,}437\,\%$);

$C_C^{эксп.}$ – измеренное значение массовой доли углерода, %;

C_C^o – массовая доля углерода в гликолуриле чистотой 100%, ($C_C^o = 33{,}803\,\%$);

В ходе исследования было установлено, что основными примесями гликолурила являются мочевина и гидантоин, которые в своем элементном составе так же содержат атомы N и C. В отличие от гликолурила, они хорошо растворимы в воде и легко могут быть определены количественно методом ВЭЖХ.

Анализ примесей проводили на хроматографе Dionex Ultimate 3000 на колонке Luna PFP(2) 4.6×150 мм, с размером частиц 5мкм, при температуре 28 °С. Детектирование проводили на длине волны 200 нм. В качестве элюентов использовалась смесь воды и ацетонитрила в градиентном режиме при скорости потока 0,5 мл/мин. Программа элюирования представлена на Рисунке 2.



	Retention [min]	Flow [ml/min]	%B	%C	Curve
1	0.000	0.500	1.0	0.0	
2	0.000	0.500	1.0	0.0	
3	2.000	0.500	1.0	0.0	
4	5.000	0.500	5.0	0.0	
5	7.000	0.500	5.0	0.0	
6	8.000	0.500	15.0	0.0	
7	9.000	0.500	35.0	0.0	
8	9.500	0.500	95.0	0.0	
9	10.500	0.500	95.0	0.0	
10	10.500	0.500	1.0	0.0	

Рис. 2 Условия хроматографического анализа побочных продуктов гликолурила

Хроматограф был откалиброван по мочевине и гидантоину в диапазоне 0,001-10% масс.

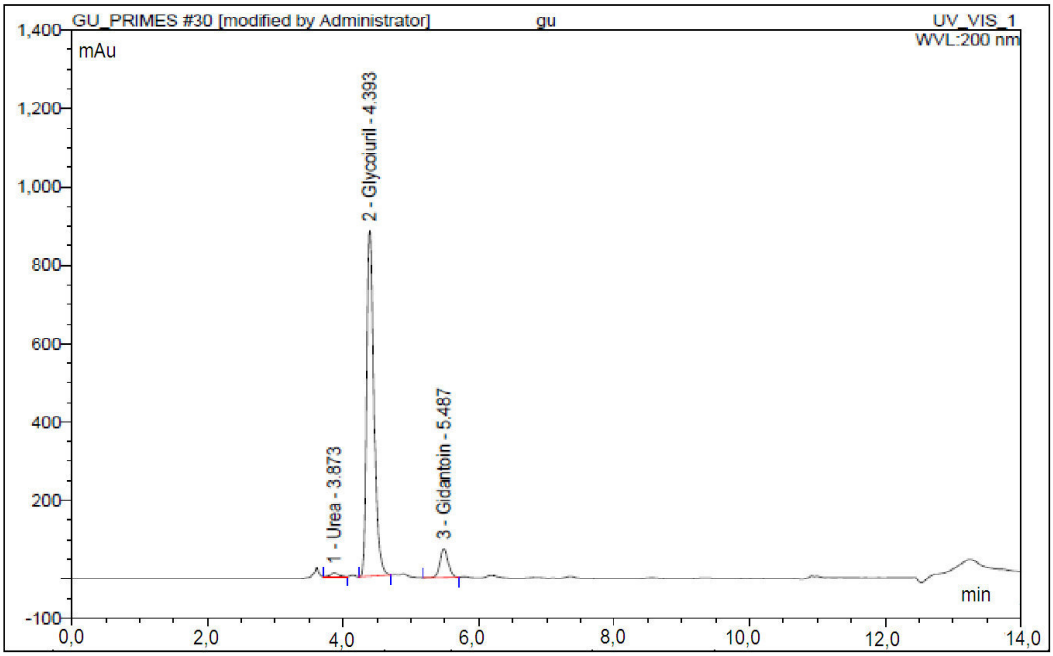


Рис. 3 Хроматограмма примесей образца гликолурила

По результатам проведённых CHNS-O и ВЭЖХ-анализов приняты решения о дополнительной очистке гликолурила, либо о применении его в качестве исходного реагента для синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Poskrobko, M. Dejnega (1998). HPLC Analysis of the Products of the Reaction Between Glycoluril and Formaldehyde, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, Volume 21, Iissue 17, pp.2725–2731

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛМЕТИЛИРОВАНИЯ ТОРФА И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В БУФЕРНЫХ СРЕДАХ

О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Н.О. Копаница, профессор, д.т.н. Ю.С. Саркисов

Томский Государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: angel_n@sibmail.com

THE SYNTHESIS OF THE MULTIFUNCTIONAL ADDITIVE FOR A CEMENT-BASED SYSTEMS KARBOXYMETHYLATION PEAT AND WASTE WOOD IN BUFFERED MEDIUMS

O.V. Dem'yanenko, N.O. Kopanitsa, Y.S. Sarkisov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.O. Kopanitsa, Prof., Dr. Y.S. Sarkisov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq, 2, 634003

E-mail: angel_n@sibmail.com

***Abstract**. Earlier in [1] was shown the principal possibility of synthesis additives poly-functional purpose on the basis of karboxymethylation wood, wood waste, peat, and turf-containing components, not only helps improvingthe strength of cement, but also to improve the frost resistance, water resistance and other performance characteristics. These additives by us it is offered to call CMP (chemically modified peat), CMW (chemically modified wood) and CMPW (chemically moditsirovanny peat and wood).*

Экспериментально установлено, что эти добавки значительно улучшают строительно-технические свойства цементного камня, такие как прочность, морозостойкость, водостойкость и др. эксплуатационные характеристики. Наблюдаемые эффекты улучшения свойств цементного камня предположительно связывали с механизмом действия этих добавок на поверхностные центры цемента и изменения характера взаимодействия цемента с водой. Было показано, что энергия связи воды с цементом резко возрастала. На дериватограмме (рис.1-3) этот эффект отображался смещением эндоэффекта и выделением воды в сторону боле высоких температур.

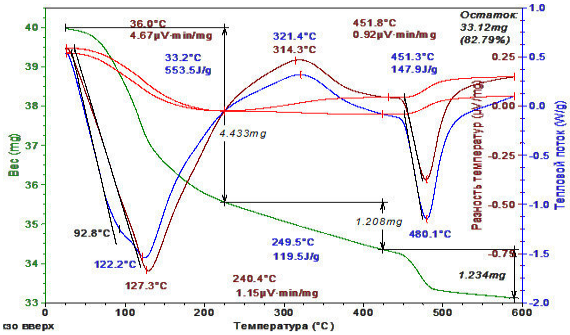


Рис.1 Дериватограмма контрольного образца цементного камня

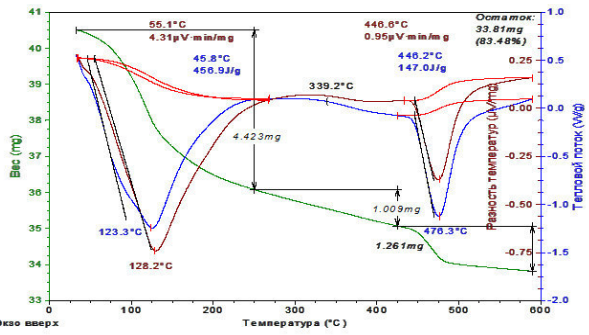


Рис.2 Дериватограмма контрольного образца цементного камня с добавкой ХМТ

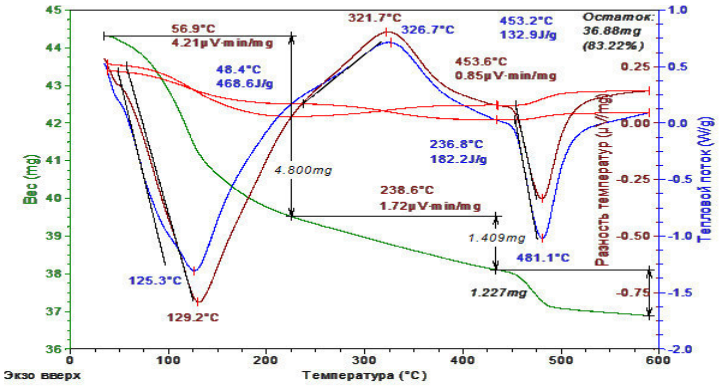


Рис.3 Дериватограмма контрольного образца цементного камня с добавкой ХМД

Синтезируемая нами добавка может быть эффективна не только для цементных систем, но и для других оксидсодержащих и силикатных композиций природного и техногенного происхождения. Полученная комплексная добавка сама по себе содержит в своем составе активные функциональные группы и в то же время способствует повышению реакционной способности за счет более полного взаимодействия с собственными функциональными группами рассматриваемых вяжущих систем. Синтез добавок проводили с целью комбинирования 2-х способов метилирования (рисунок 2). В результате чего предполагалось в системе образование гипса и других минеральных вяжущих веществ: таких как $Ca(OH)_2$, и других органоминеральных комплексов, которые в процессе синтеза образуют соединения, применяемые в качестве корректирующих полифункциональных добавок для цементных систем, такие как: ускорители, замедлители твердения, гидрофобизаторы, пластификаторы, водоредуцирующие, водоотталкивающие и т.д.

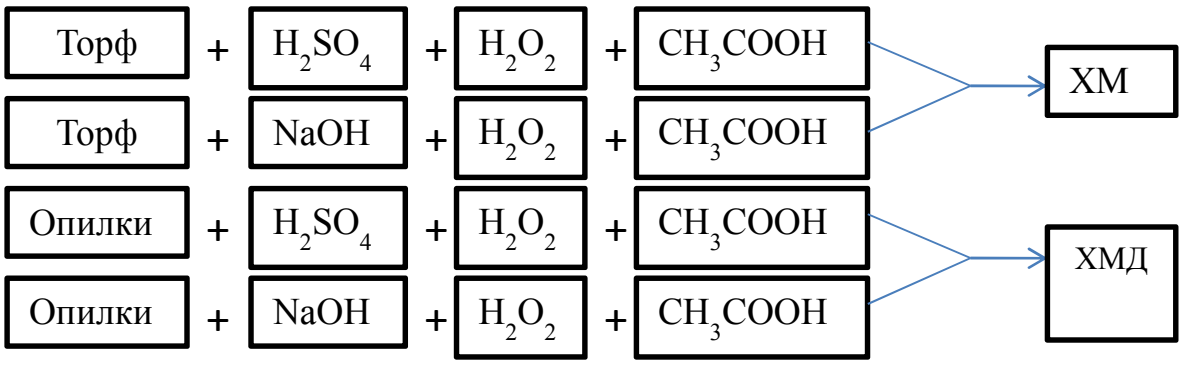


Рис.4 Схема проведения эксперимента

При дальнейших исследованиях выяснилось, что необходимо проведение строго определенной последовательности синтеза добавки на основе глубокой химической переработки растительного сырья. С этой целью, предварительно были проведены эксперименты, по выявлению роли кислой и щелочной среды на свойства синтезируемой добавки. Предлагаемая технология полифункциональных добавок оказалась очень чувствительной к последовательности операций и условий их синтеза. В работе рассматривались два принципиально возможных способа синтеза добавки [1].

На следующем этапе был проведен комплекс работ по модифицирнованию синтезируемых добавок наноматериалами. В качестве последних использовали Аэросил Wacker HDK №20 и Таркосил Т. Как

показано в работе [2] введение нанодобавок приводило к повышению прочности в 28 суток на 55 %. Одной из особенностей этих экспериментов являлось применение буферных растворов на ацетатной основе.

Особая роль буферных растворов привлекла наше внимание в связи с появившейся работой [3] в которой рассматривались буферные системы на основе фосфатов натрия или кальция и влиянием на них уксусной кислоты. Уксусная кислота инициировала целую цепь реакций полимеризаций, вплоть до образования высоко насыщенных полифосфатов *(1)*

$$8Ca(CH_3COO)_2 + 6Na_2HPO_4 + 5H_2O \rightarrow Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot 5H_2O \downarrow + 12NaCH_3COO + +4CH_3COOH, \quad (1)$$

Учитывая, что сами фосфаты обладают вяжущими свойствами, в основе которых лежат реакции следующего типа (2-4), эффект от их совместного действия с синтезируемыми добавками может быть значительно усилен. Экспериментальное подтверждение этой гипотезы и являлось целью настоящей работы.

$$2CaHPO_4 + 2Ca_4P_2O_9 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_5(OH)_2, \quad (2)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7H_2O \rightarrow 4CaHPO_4 \cdot 2H_2O, \quad (3)$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH2O \rightarrow Ca_9HPO_4(PO_4)_5OH + (3n\text{-}1)H_2O, \quad (4)$$

Как показали проведенные эксперименты в исследуемых системах с использованием фосфатных буферных растворов при сохранении операции карбоксилметилирования, синтезируется добавка, приводящая к значительному росту прочности цементного камня, достигающий 120 МПа и более.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьяненко, О.В. Строительные смеси с использованием продуктов рас-тительных полимеров / О.В. Демьяненко. – Томск, 2014. – 117 с.
2. Демьяненко О.В., Копаница Н.О., Саркисов Ю.С. Повышение эффективности влияния добавок химически модифицированных торфа и древесных отходов на процессы структурообразования цементного камня / О.В. Демьяненко, Н.О. Копаница, Ю.С.Саркисов // Материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Томский государственный архитектурно-строительный университет. – 2015. – С. 393–396.
3. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы/ Наносистемы: Физика, химия, математика. – 2013. – №4 (1). – С.24–47.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем [Электронный ресурс] / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – Эл. изд. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2012. – 328 с.
5. Хозин В.Г. Общая контракционная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В.Г. Хозин // Строительные материалы №1. – 2015. – С.25–33.

DIE BESTÄNDIGE ARYLDIAZONIUMSULFONATE: METHODEN DER SYNTHESE UND UNTERSUCHUNGEN

R.C. Dovbnya, A.A. Chudinov, A.Zh. Kassanova

Wissenschaftsleiterin: Fr. Dr. E. A. Krasnokutskaya

Wissenschaftsbetreuerin: Fr. Dr. E. Prokhorec

Politechnische Universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: rada.dovbnya.94@gmail.com

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ АРИЛДИАЗОНИЙ СУЛЬФОНАТОВ

Р.С. Довбня, А.А. Чудинов, А.Ж. Касанова

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А. Е.А.Краснокутская

Руководитель – лингвист: доцент, к.п.н., Е.К. Прохорец

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rada.dovbnya.94@gmail.com

Аннотация. *В данной работе представлены методы синтеза арендиазоний сульфонатов - устойчивых, пожаро- взрывобезопасных ароматических диазониевых солей, исследованы физические и некоторые химические свойства арендиазоний сульфонатов.*

Aromatische Diazoniumsalze sind wesentliche Bausteine der organischen Synthese [1, 2], einschließlich Materialien für die Synthese von praktisch wichtigen Substanzen (Farbstoffe, biologisch aktive Verbindungen).

Die meisten der bekannten aromatischen Diazoniumsalzen (Arendiazonium Chloride, Sulfate Arendiazonium, Arendiazonium Tetrafluoroborate) haben eine Reihe von Fehlern - Instabilität in isolierter Form, Explosivität in einem trockenen Zustand, so sind sie in organischen Lösungsmittel nicht löslich.

So ist es aktuell, nachhaltige, bei der Lagerung sichere und in Wasser lösliche organische Lösungsmitteln, aromatischen Diazoniumsalzen zu erforschen.

Das Ziel des Artikels ist es, Verfahren für die Synthese zu betrachten und die Eigenschaften von Aryldiazoniumsulfonat studieren.

Am Lehrstuhl für Biotechnologie und Organische Chemie der Polytechnischen Universität Tomsk werden umfangreiche Forschungen in der Entwicklung und Untersuchung der Eigenschaften von Arendiazoniumsulfonat durchgeführt.

So wurde eine einzigartige neue Klasse von aromatischen Diazoniumsalzen zuersterhalten - Arendiazoniumtosylate (Verbindung 2 (V-2)) [3], die lagerstabil, beständig, leichtlöslich in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln sind [3] (*Abbildung* 1).

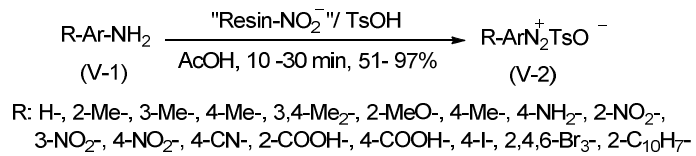


Abb. 1.

Später haben die gleichen Autoren eine Anzahl von Arendiazoniumdodecylbenzolsulfonat (Verbindung 3 (V-3)) – erstes Beispiel der lipophilen Diazoniumsalze - synthetisiert [4]. Die Anwesenheit in dem Molekül Diazoniumsalze von langkettigen Alkylradikal hat hohe Löslichkeit von Arendiazoniumdodecylbenzolsulfonat gewährleistet, nicht nur in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln, aber auch in Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylenchlorid und CCl_4 erzielt. Das erlaubt den Autoren, über die Schaffung der ersten Klasse von lipophilen aromatischen Diazoniumsalzen [4] zu sprechen, beschrieben als resistente, nicht explosive, bisher unbekannte Diazoniumsalze.

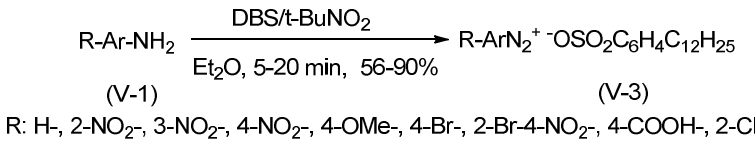


Abb. 2.

Weiter wurde am Lehrstuhl für Biotechnologie und Organische Chemie des Instituts für Physik der Hochtechnologie der Polytechnischen Universität Tomsk eine neue Methode für die Synthese von Arendiazoniumtriflat (Verbindung 4 (V-4)) entwickelt. Die Reaktion der Diazotierung der Aniline (Verbindung 1 (V-1)) wurde durch die Einwirkung von n-Butylnitrit in Essigsäure durchgeführt (Abbildung 3) [5]. Diazotierung wird bei Temperatur von 10-14 °C schnell durchgeführt, und bietet, in der Regel, eine hohe Ausbeute an den Zielprodukten von 97 bis 58% an. Diazoniumsalz wurde auf den Boden des Glases mit Diethylether abgeschieden.

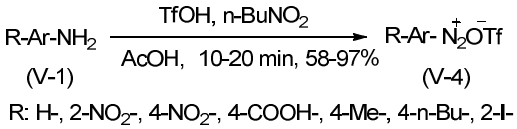


Abb. 3.

Arendiazoniumtrifluormethansulfonate sind im Gegensatz zu traditionsgebunden Diazoniumsalze gut löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln: EtOH, MeOH, AcOH, DMSO, MeCN, THF; durch das Beheizen in CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Daten die Löslichkeit von Diazoniumsalzen, dass Arentrifluormethansulfonaten eine Zwischenstellung unter den jeweiligen Arendiazoniumdodecylbenzolsulfonat und Tosylate besetzen. Die hohe Löslichkeit von Diazoniumtriflat, vor allem in niedrigen polaren Lösungsmitteln, eröffnet grundlegend neue Möglichkeiten für ihre Verwendung in der organischen Synthese.

Die Struktur der synthetisierten Arendiazoniumtriflat und –tosylate wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

DTA / TGA / DSC Methode erwies sich thermische Stabilität (T, ^{0}C) und Brand- und Explosionsbeständigkeit (ΔH, J / g) des Arendiazoniumtriflats und -tosylats.

Thermische Effekte charakterisieren Sicherheitsniveau von explosiven Stoffen. Nach UNESCO Daten [6] wurde festgestellt, dass Verbindungen, die einen Wärmeeffekt des Zerfalls weniger als 800 J / g haben, sicher sind.

So zeigen die Ergebnisse der DTA / TGA / DSC Methode nicht-explosiv erhaltenes Diazoniumsalz (Zerfallsenergie von 328-753 J / g). Der Zersetzungsbereich und die Zerfallsenergie von Triflat und Tosylat Diazoniumsalze sind vergleichbar.

Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften der synthetisierten Arendiazoniumsulfonat hat erlaubt festzustellen, dass sie das typische Verhalten von Diazoniumsalzen zeigen: Bildung der Produkte der Kupplung der Diazoverbindungen mit 2-naphthol (Nachweisreaktion auf das Diazoniumsalz), der Ersatz der Diazogruppe geht leicht auf Jodidion (Verbindung 5 (V-5)) (*Abbildung 4)* [3, 5, 7].

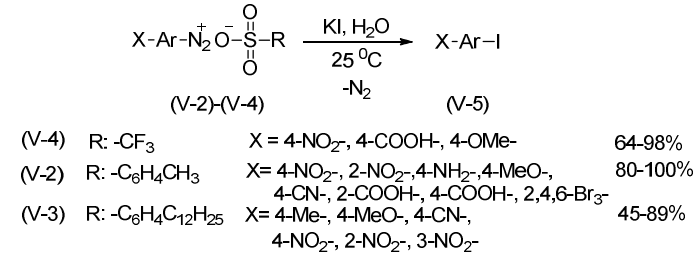


Abb.4.

Die Ergebnisse der auf den Abbildung 1, 2, 3 dargestellten Methoden erlauben den Schluss zu ziehen, dass die Einführung einer Benzolsulfonatgruppe in das Molekül eines aromatischen Diazoniumsalzes bedeutend die Stabilität erhöhen und ihre explosiven Eigenschaften reduzieren.

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. In dem Artikel wurde Methoden für die Synthese von stabilen Arendiazoniumsulfonat dargestellt. Die Eigenschaften von Arendiazoniumsulfonat wurden untersucht. Es wurde gezeigt, dass die erhaltenen Diazoniumsalze während der Lagerung sicher und leicht löslich in Wasser sind.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Roglands A., Pla-Quintana A., Moreno-Marias M. (2006). Diazoniumsalze als Substrate in palladiumskatalysierten Kreuzkupplungs Reaktionen. Chemische Überprüfung, no.11, pp. 4622-4643.
2. Oger, N., Le Grognec, E., Felpin, F.-X. (2015, Mai). Das Berühren diazonium Salze im Fluss für die organische und materielle. Chemie. Organische Grenzen, no. 5, pp. 590–614. Erhalten am 30. Januar 2015, von der Datenbasis http://rsc.li/frontiers-organic
3. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P. S., Krasnokutskaya E. A., Young Min Lee, Ho Yun Hwang, Hyunuk Kim, and Ki-Whan Chi (2008). Ungewöhnlich stabiler, vielseitiger und reiner Arenediazonium Tosylates: Ihre Vorbereitung, Strukturen und synthetische Anwendbarkeit. Organische Briefe, no. 18, pp. 3961–3964.
4. Gusel'nikova O. A., Kutonova K. V., Trusova M. E., Postnikov P. S., Filimonov V. D. (2014). First examples of arenediazonium 4-dodecylbenzenesulfonates: synthesis and characterization. Russian Chemical Bulletin, no. 1, pp. 289.
5. Estaeva M.T. Synthese und Untersuchungen Arendiazoniumtrifluormethansulfonate: Masterarbeit. – Tomsk, 2014. – pp. 41–46.
6. Website UNECE [elektronische Ressource] // URL: [http://www.unece.org/trans/danger/danger.htm] (Behandlungsdatum: 10.03.2016).
7. Kutonova K.B., Trusova M.E., Postnikov P. S., Filimonov V.D. (2012). Das erste Beispiel der Reactionen von Chloro- und Gidrodediazotirung aromatischer Amine unter Wirkung von Natriumnitrit , CCl_4 , $CHCl_3$ im Wegfall von Kupfer. Post Akadimie der Wissenschaften. Serie chemische no. 1, pp. 203–205.

УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКИЛБЕНЗОСУЛЬФОКИСЛОТЫ ОТ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ

И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, К.А. Васючка
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Э.Д. Иванчина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dolganovaio@tpu.ru

ESTABLISMENT OF REGULARITIES OF CHANGES IN PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALKYLBENZENESULFONIC ACIDS ON THE FEEDSTOCK COMPOSITION

I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina, K.A. Vasjuchka
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.D. Ivanchina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dolganovaio@tpu.ru

***Abstract**. The article presents the results of experimental study of samples of raw materials and products of industrial alkylbenzene production. The presence in dehydrogenation process feedstock of alkylaromatic compounds which result in alkylation reactions with olefins, and then polymerizing in sulphonation step to form a highly viscous component, which prevents diffusion of SO3 in the liquid phase. According to the results of thermodynamic analysis of reactions in alkylbenzenes sulphonation process, reaction network and mathematical model of film sulphonation reactor were developed. The sulphonation process performance dependence on technological modes of all stages of alkylbenzene production. Optimal technological modes of sulphonation reactor in dependence on the content of aromatic hydrocarbons in alkanes dehydrogenation reactor feed are recommended*

Производство синтетических моющих средств (СМС) относится к крупнотоннажным промышленным процессам органической химии. СМС содержат мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатическим действием.

Значительный спрос на алкилбензосульфокислоту (АБСК) высокого качества диктует «жесткие» требования к контролю качества не только готовой продукции, но и состава перерабатываемого сырья, который определяет оптимальные режимы проведения каждой из стадий комплексного производства [1].

Таким образом, исследование влияние состава сырья и моделирование физико-химических процессов и явлений, протекающих в сопряженных аппаратах многостадийного производства алкилбензосульфокислоты, является важной задачей для оптимизации показателей качества востребованного на рынке нефтехимического продукта – алкилбензосульфокислоты [2–4].

Целью данной работы стало установление закономерностей изменения физико-химических свойств алкилбензосульфокислот от состава перерабатываемого сырья, разработка рекомендацией по увеличению концентрации кислоты в общем выходе продукта реакций и снижению ее вязкости.

На первом этапе были проанализированы образцы АБСК методом ИК-спектроскопии.

С применением квантово-химического метода PM$_3$ программы Gaussian 98 были выполнены расчеты по определению термодинамической вероятности протекания целевых и побочных реакций процесса сульфирования, результаты представлены в табл.1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций процесса сульфирования ЛАБ (при T – 308 K, P – 0.04 МПа, для радикала C_{12})

№	Реакция	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль
1	ЛАБ+SO_3 →АБСК	-233,3	-209,8
2	АБСК+ЛАБ → сульфон +H_2O	-1,3	- 227,6
3	сульфон +H_2O → ЛАБ+SO_3	3,2	227,6
4	2АБСК+ SO_3→ангидрид АБСК+ H_2SO_4	-47,7	- 162,9
5	ЛАБ+2SO_3 → ПСК	-92.6	-181,2
6	ПСК+ЛАБ → 2 АБСК	-37,1	-140,7
7	ангидрид АБСК + H_2O→2АБСК	-191,5	-153,2
8	ЛАБнепр+SO_3 →СК	-274,5	-197,8

АБСК – алкилбензосульфокислота; ПСК – пиросульфоновая кислота; ЛАБнепр – непредельный ЛАБ; СК-кислота, образовавшаяся при сульфировании ЛАБнепр в боковую цепь.

Здесь принята следующая структура молекул:

R – C_6H_4 - SO_3H
АБСК

R-C_6H_4-SO_2-O-SO_2–C_6H_4-R
Ангидрид сульфоновой кислоты

R-C_6H_4-SO_2-O-SO_3H
Пиросульфоновая кислота

R - C_6H_4 - SO_2 - C_6H_4 - R'
Сульфон

СК –изомеры сульфокислот, сульфированные в боковую цепь.

Как видно из табл. 1, термодинамическая вероятность протекания реакции сульфирования в боковую цепь по двойной связи выше, чем вероятность протекания реакции сульфирования в бензольное кольцо, что объясняется высокой реакционной способностью олефинового радикала. То есть повышенное содержание непредельных ЛАБ в реакционной смеси приводит к интенсификации побочных реакций.

Были составлены выражения для скоростей реакций и кинетическая модель процесса сульфирования:

$$W_1 = k_1 \cdot C_{ЛАБ} \cdot C_{SO_3}$$
$$W_2 = k_2 \cdot C_{АБСК} \cdot C_{ЛАБ}$$
$$W_{-2} = k_{-2} \cdot C_{несульфир.Соед.} \cdot C_{H_2O}$$
$$W_3 = k_3 \cdot C^2_{АБСК} \cdot C_{SO_3}$$
$$W_4 = k_4 \cdot C_{ЛАБ} \cdot C^2_{SO_3}$$
$$W_5 = k_5 \cdot C_{ПСК} \cdot C_{ЛАБ}$$
$$W_6 = k_6 \cdot C_{ангидридАБСК} \cdot C_{H_2O}$$
$$W_7 = k_7 \cdot C_{ЛАБнепр} \cdot C_{SO_3}$$

$$\begin{cases} dC_{ЛАБ}/dt = -W_1 - W_2 + W_{-2} - W_4 - W_5 \\ dC_{АБСК}/dt = W_1 - W_2 + W_{-2} - 2W_3 + 2W_5 + 2W_6 \\ dC_{SO_3}/dt = -W_1 - W_3 - 2W_4 - W_7 \\ dC_{несульфир.Соед.}/dt = W_2 - W_{-2} + W_7 \\ dC_{ангидридАБСК}/dt = W_3 - W_6 \\ dC_{ПСК}/dt = W_4 - W_5 \\ dC_{H_2SO_4}/dt = W_3 \\ dC_{H_20}/dt = W_2 - W_{-2} + W_6 \\ dC_{ЛАБнепр}/dt = -W_7 \end{cases}$$

Начальные условия: t=0, C_i=C_{0i}, где i — соответствующий углеводород.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости и доли АБСК от содержания ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования. Образующиеся на стадии алкилирования ТАР включают как предельные, так и непредельные соединения. Непредельные ТАР хорошо растворяются в HF и направляются в составе кислоты в колонну-регенератор. В предшествующих исследованиях было

показано [5, 6], что содержание их в кислоте составляет около 0,058 % мас. Высокомолекулярные ароматические соединения с насыщенной боковой цепью с потоком ЛАБ направляются в реактор сульфирования, формируя высоковязкий компонент.

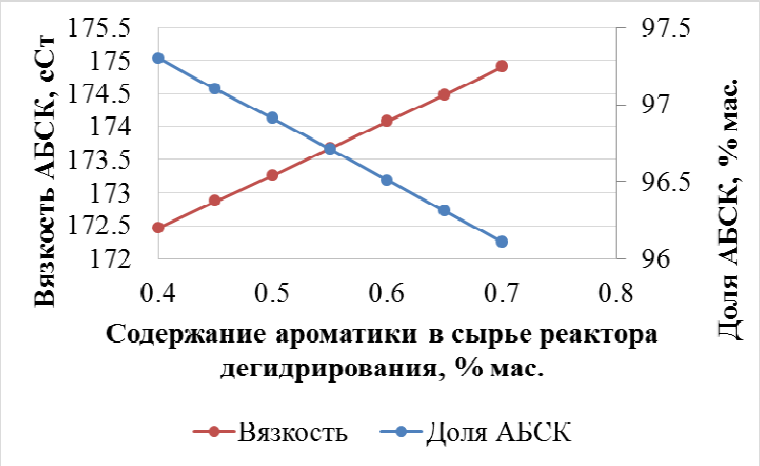


Рис. 1. Зависимость вязкости и доли АБСК от содержания ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования

При увеличении содержания ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования увеличивается вязкость АБСК за счет образования гомологов тетралина – высоковязких компонентов продуктового потока. Это также приводит к снижению доли АБСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivashkina E.N., Youriev E.M., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Frantsina E.V., Romanovskiy R.V. Development of an Intelligent System for Controlling Paraffin Dehydrogenation Catalyst Operation in Production of Linear Alkyl Benzenes //Catalysis in Industry. – 2010. – Т. 2. – № 2. – С. 137.
2. Frantsina E.V., Ivashkina E. N., Ivanchina E. D., Romanovsky R.V. Decreasing the hydrogen-rich gas circulation ratio and service life extension of the C9–C14 alkanes dehydrogenation catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 282. – P. 1.
3. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Romanovsky R.V. Development of Approach to modelling and optimization of non-stationary catalytic processes in oil refining and petrochemistry // Polish Journal of Chemical Technology. – 2012 . – Vol. 14. – Issue 4. – P. 22.
4. Frantsina E.V., Afanasjeva J.I., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Kravtsov A.V., Zuev V.A., Kozlov I.A., Milishnikov A.V. Simulator development of industrial process of normal alkanes C9-C14 dehydrogenation using methods of quantum chemistry //Petroleum & Coal – 2010. – Т. 52. – № 2. – P. 129.
5. Zahedi G., Yaqubi H., Ba-Shammakh M. Dynamic modeling and simulation of heavy paraffin dehydrogenation reactor for selective olefin production in linear alkyl benzene production plant //Applied Catalysis A: General. – 2009. – Т. 358. – №. 1. – С. 1.
6. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I. O., Platonov V. V. Effect of Thermodynamic Stability of Higher Aromatic Hydrocarbons on the Activity of the HF Catalyst for Benzene Alkylation with C9–C14 Olefins // Petroleum Chemistry. – 2014. – Vol. 54. – №. 6. – P. 445.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПЛОТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

У. Досеке, Э.С. Двилис, М.С. Петюкевич
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Россия,г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dosekeev.ulantai@mail.ru

INVESTIGATION AND OPTIMIZATIONOF ALUMINIUM MATRIX COMPOSITE STRUCTURE WITH BORON CARBIDE AND TUNGSTEN POWDERS FOR HIGH-DENSITY PRODUCTION

U. Doseke, E.S. Dvilis, M.S. Petyukevich
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dosekeev.ulantai@mail.ru

Abstract. *The investigation of the morphology, elemental composition of the phase of the composite mixture AMg6-B4C-W. With various weight content of fillers. Definitely the mixture to optimize the costs of achieving the maximum density for its consolidation and to minimize the weight and size characteristics of the product*

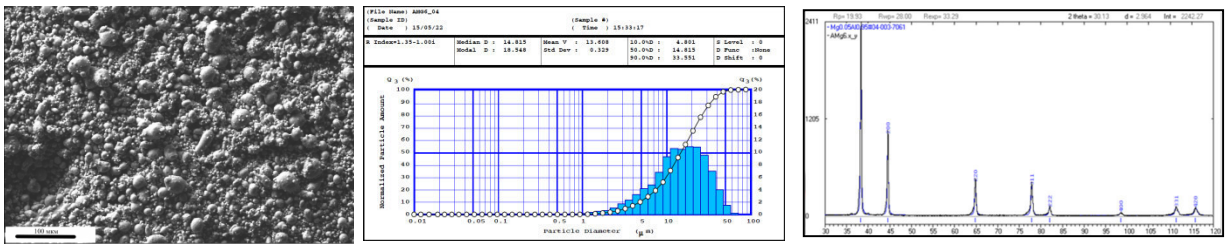
Информационная жизнь общества во многом зависит от эффективной работы различного вида космических систем: это и прогноз погоды, и разведка полезных ископаемых, и мониторинг окружающей среды, и развитие телекоммуникаций и телевидения, и обеспечение обороноспособности.Основной проблемой обеспечения надежности телекоммуникационных космических аппаратов заключается в необходимости защиты бортовой электроники космических аппаратов (КА) от воздействия ионизирующих излучений на орбите. Первые КА функционировали всего в течение года. В настоящее время стоит задача обеспечения сроков активного существования бортовой электроники КА в течение 10-15 лет.Существует необходимость улучшения качества и эффективности действия материалов защиты от ионизирующих излучений [1]. Для решения указанной проблемы необходимо обеспечить существенное снижения массогабаритных характеристик радиационно-защитных изделий, что может быть достигнутопутем использованиярадиационно-защитных композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов. Алюминиевые сплавы, обладая удовлетворительными механическими свойствами, при эксплуатации в режиме повышенного радиационного излучения подвержены разбуханию и структурным изменениям, которые могут быть предотвращены путём использования металлов, модифицированных керамическими наполнителями со специфическими ядерно-физическими свойствами. В результатах исследований [2] установлено, что использование наноразмерных частиц радиационно-поглощающих керамических и металлических материалов (BN, B_4C, Pb и W) приводит к увеличению коэффициента поглощения нейтронов в 1.5 раза и коэффициента рассеяния гамма- излучения на 30–40 %. Применение порошков радиационно-

поглощающих керамических материалов в качестве дисперсных наполнителей радиационно-защитных композитов с металлической матрицей обусловлено низкой адгезией металла и керамики.

Целью настоящей работы являлось создание высокоплотного алюмоматричного композиционного материала с добавлением наноразмерного порошка вольфрама и ультрадисперсного порошка карбида бора для обеспечения защиты от ионизирующих излучений.

Материал и методика исследований. Материалами исследования являются композиционные материалыAMg6-B_4C-W. Для изготовления радиационно-защитного композита были выбраны порошок алюминиевого сплава AMg6 в качестве несущего механическую нагрузку материала матрицы, ультрадисперсный порошок карбида бора в качестве нейтронозащитного наполнителя и нанопорошок вольфрама в качестве дисперсного наполнителя для поглощения гамма и рентгеновского излучения. Сухое смешивание порошковых компонентов AMg6-B_4C-Wc выбранным массовым содержаниями 65-15-20 масс.% (Состав 1) и 74-6-20 масс.% (Состав 2)соответственно проводили в шаровой мельнице с корундовыми мелющими телами. Массовое содержание компонентов состава 1 было выбрано произвольным образом, массовое содержание компонентов состава 2 было выявлено методом моделирования [3]. Полученные композитные смеси порошков подвергали консолидации методом холодного одноосного прессования в закрытых жёстких пресс-формах. Исследование морфологии, фазового и элементного состава композита осуществляли, используя аналитическое оборудование Нано-центра Томского политехнического университета: сканирующий электронный микроскоп JEOLSEM-750FA, рентгеновский дифрактометрShimadzuXRD-7000,лазерный анализатор размера частиц Shimadzu SALD-7101, БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ–М.

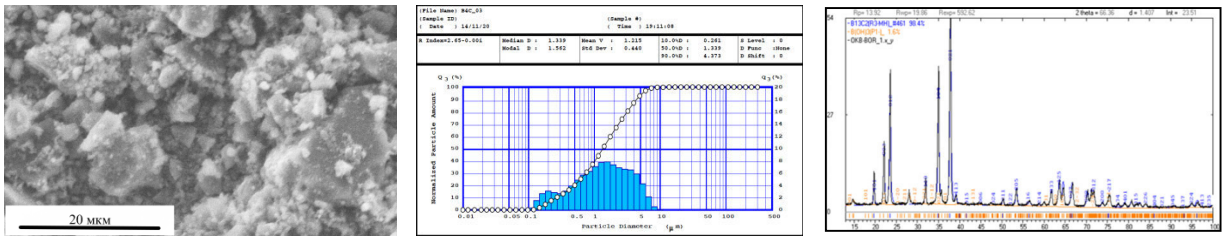
Результаты исследования и их обсуждение. Был проведен комплексныйанализ порошковых компонентов смеси. Порошок алюмомагниевого сплава АМг6 состоит из частиц формой, близкой к сферической, с широким (до 2 порядков величины) разбросом по их размерам. Сопоставление с результатами БЭТ-анализа указывает на слабую степень агломерации порошка. Посторонних примесей не обнаружено.



а б в

Рис. 1. Порошок матричного сплава АМг6: а) СЭМ изображение б) Результаты гранулометрического анализа в) результаты рентгено-фазового анализа

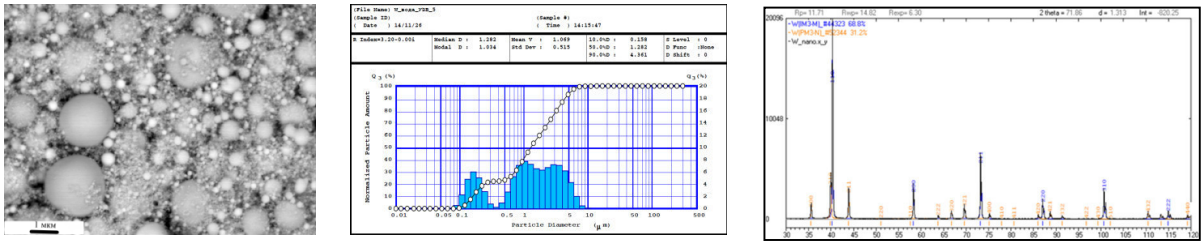
Порошок карбида бора производства ООО «ОКБ-БОР» (г. Дзержинск) имеет близкую к равноосной форму частиц с широким (до 2 порядков величины) разбросом по размеру. Анализы методами РФА и EDS посторонних примесей в порошке не обнаружили; результаты БЭТ показали среднюю степень агломерации ультрадисперсной фракции порошка.



а б в

Рис. 2. Порошок карбида бора: а) СЭМ изображение б) Результаты гранулометрического анализа в) результаты рентгенофазового анализа

Нанопорошок вольфрама был получен в ТПУ методом электрического взрыва. Частицы порошка имеют сферическую форму и широкое (2,5 порядка величины) мультимодальное распределение по размерам. Примесей не обнаружено. Сопоставление с результатами БЭТ-анализа указывает на существенную степень агломерации частиц порошка.



а б в

Рис. 2. Порошок вольфрама а) СЭМ изображение б) Результаты гранулометрического анализа в) результаты рентгенофазового анализа

После проведения смешивания также были проведены исследования смесей, которые показали, что в ходе смешивания механоактивации смеси не произошло и новые фазы не образуются. Далее было проведено прессование смесей и измерена плотность полученных прессовок. Выявлено, что относительная плотность образца изготовленного из смеси1 составляет 85,3%, а образец изготовленный из смеси 2 составляет 93,4%. Таким образом был выявлен состав композитной смеси, который позволит оптимизировать затраты на достижение максимальной плотности при её консолидации и минимизировать массогабаритные характеристики изделий.

Работа выполнена в рамках ВИУ ИФВТ_85_2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беспалов, В. И. Лекции по радиационной защите: учебное пособие / В. И. Беспалов; Томский политехнический университет (ТПУ). — 2-е изд., расш. и перераб. – Томск: Изд-во ТПУ, – 2010. – 347 с.: ил. - Библиогр.: с. 382–401.
2. Гульбин В.Н., Петрунин В.Ф. Исследование радиационнозащитныхнанокомпозитов. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы YIII Всероссийской конференции. М. :Белгород, 2008.
3. Dvilis E.S., Khasanov O.L., Gulbin V.N., Petyukevich M.S., Khasanov A.O., OlevskySpark E.A. Plasma Sintering of Aluminum-Magnesium-Matrix Composites withBoron Carbide and Tungsten Nano-powder Inclusions: Modeling and ExperimentationJOMThe Journal of The Minerals, Metals &Materials Society (TMS), 2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРВОВИТНОЙ ПЛЕНКИ

Е.Г. Дроган
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Бурлакова
Донской государственный технический университет,
Россия, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1, 344000
E-mail: Ekaterina.drogan@gmail.com

THE STUDY OF SURFACE TOPOGRAPHY AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE SERVOVITE FILM

E.G. Drogan
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Burlakova
Don State Technical University
Russia, Rostov-on-Don, sq. Gagarina, 1, 344000
E-mail: ekaterina.drogan@gmail.com

***Abstract**. In this paper we were investigated tribological characteristics of friction pairs bronze-steel in aqueous solutions of acids: propionic, butyric, valeric, caproic. Investigated surface roughness, elemental composition and mechanical properties of the film servovite. It was revealed that when the number of carbon atoms in the main chain acid molecules greatly reduced coefficient of friction, thereby increasing the hardness of the film formed servovite to 10 GPa, and its surface roughness is reduced to 29 nm.*

Повышение надежности и срок эксплуатации подвижных сопряжений деталей машин и механизмов в значительной степени зависят от качества смазочного материала. [1, 2]. Одним из критериев при подборке компонентов смазочной композиции является возможность реализации избирательного переноса [1], заключающегося в образовании на трущихся поверхностях медной (сервовитной) пленки при трении в паре сплав меди – сталь.

В настоящей работе предпринята попытка расширения номенклатуры органических соединений, выступающих в качестве смазочной среды, реализующей избирательный перенос при трении, учитывая гомологическую связь спирт → карбоновая кислота.

Трибологические испытания пары трения бронза-сталь проводили на машине трения торцевого типа АЕ-5. В качестве смазочной среды использовали водные растворы карбоновых кислот: пропионовой, масляной, валериановой, капроновой. Топографию поверхности образующейся на стальном образце в результате фрикционного взаимодействия пары трения бронза-сталь сервовитной пленки исследовали с помощью атомно-силового микроскопа PHYWE. Для установления ее элементного состава использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN MIRA 3 XMU. Обработку результатов проводили с использованием программного обеспечения «Aztec 2.1». Количественный расчет содержания элементов – с использованием опции нормализации элементов. Механические свойства определяли с помощью инструментального индентирования на установке Nanotest Platform 3 с

использованием функционального блока «Nanotest» и индентора Берковича с алмазным наконечником при постоянной температуре с приложением нагрузки 5 мН.

Изучение длительной эволюции коэффициента трения от времени в водных растворах карбоновых кислот обнаруживает его снижение при переходе от пропионовой к капроновой кислоте [3-5]. При этом обнаруживается значительное увеличение содержание меди в образующейся на поверхности трения сервовитной пленке, рис. 1, а также увеличение ее сплошности и снижение шероховатости, рис. 2.

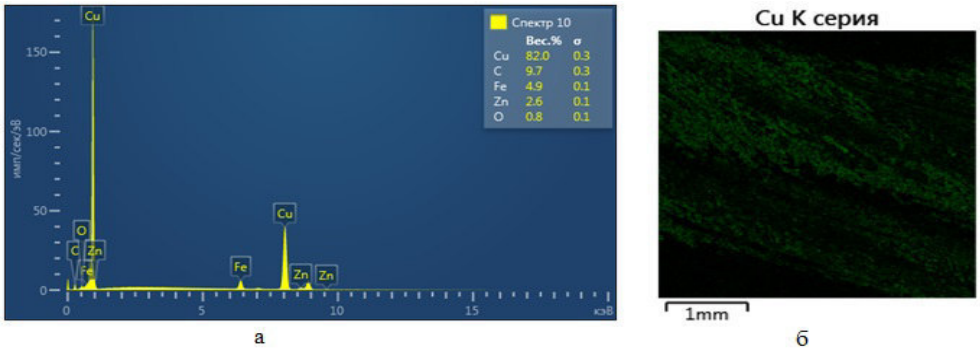


Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности сервовитной пленки, полученной при трении пары бронза-сталь в водном растворе валериановой кислоты: а – EDS-спектр сервовитной пленки; б – однослойный EDS-спектр

Результаты экспериментов по инструментальному индентированию сервитной пленки позволили установить зависимость определяемого методом Оливера – Фарра значения твердости от природы карбоновой кислоты, используемой в качестве смазочной среды.

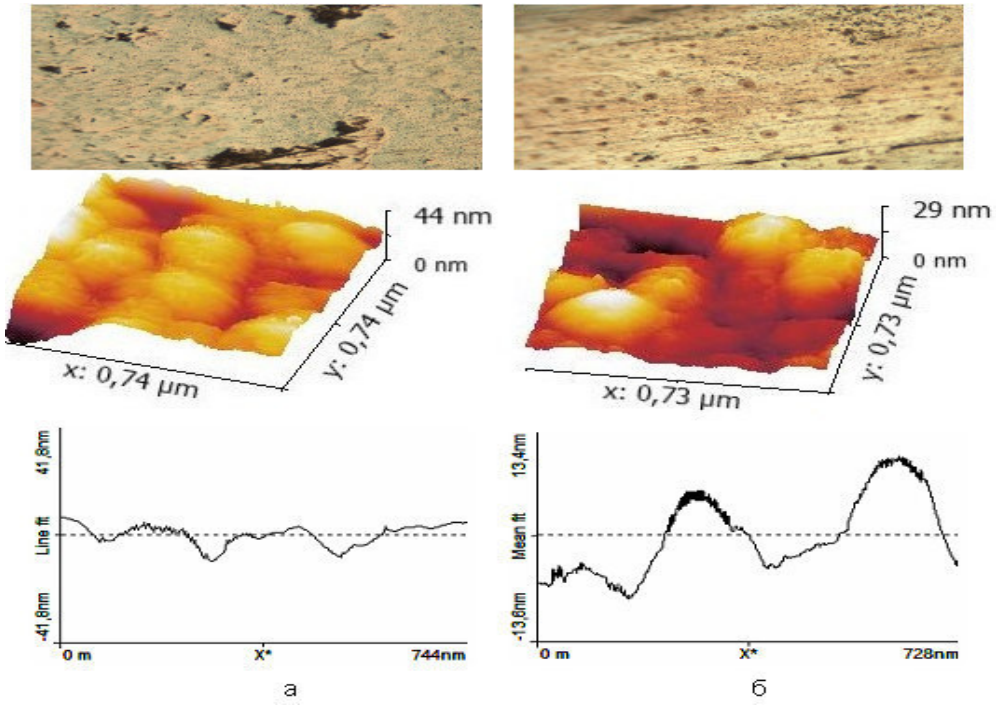


Рис. 2. 2D- и 3D-визуализация и шероховатость поверхности сервовитной пленки, образующейся при трении бронзы по стали в системе «бронза-водный раствор кислоты - сталь»: а – пропионовая кислота, б - валериановая кислота

На рис. 3 показаны кривые нагружения, характеризующие упругие и пластические свойства материала, и кривые разгружения, характеризующие упругие свойства. Обнаружено, что при переходе от пропионовой кислоты к валериановой твердость сервовитной пленки увеличивается и составляет 7,13 ГПа и 9,99 ГПа соответственно.

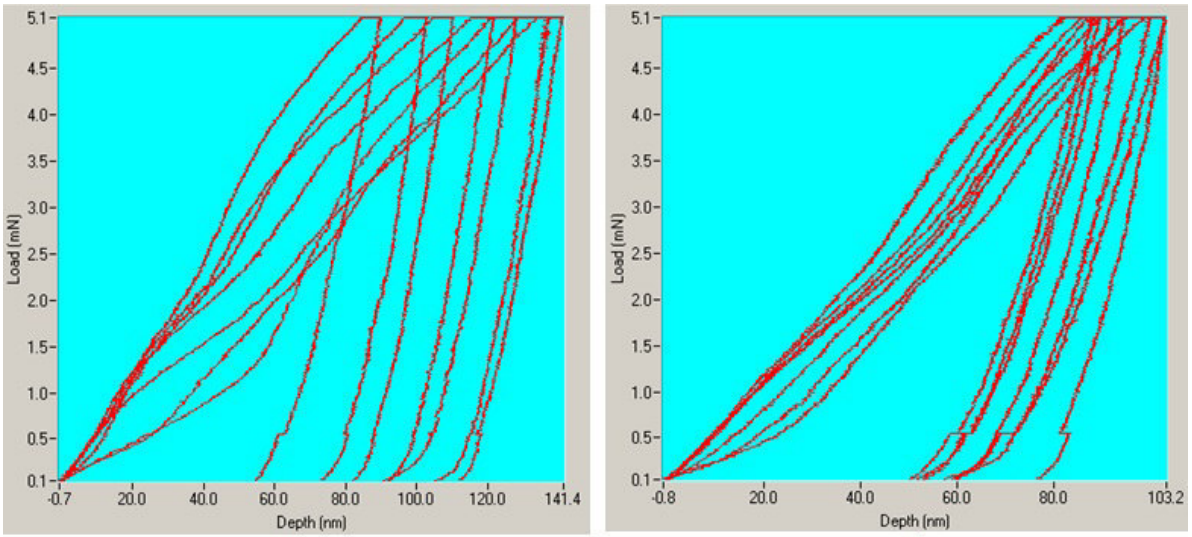


Рис. 3. Результаты наноиндентирования (зависимость глубины внедрения индентора от нагрузки) сервовитной пленки, полученной при трении в системе бронза – водный раствор кислоты – сталь: а – пропионовая кислота: б – валериановая кислота

Таким образом, в результате проведенной работы обнаружено влияние природы карбоновой кислоты на триботехнические свойства пары трения бронза-сталь, а также механических свойства сервовитной пленки, формирующейся при трении в системе «бронза – водный раствор кислоты - сталь».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркунов Д.Н. Триботехника. Износ и безызносность. – М.: МСХА, 2001. – 616 с.
2. Бурлакова, В.Э. Трибоэлектрохимия эффекта безызносности / В.Э. Бурлакова. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2005. – 209с.
3. Władyslaw Czupryk. Frictional transfer of iron in oxidative wear conditions during lubricated sliding / Władyslaw Czupryk // Wear. – 2000. – Vol. 237. – iss. 2. – pp. 288–294.
4. Бурлакова В. Э. Влияние природы органической компоненты на триботехнические свойства системы «бронза-водный раствор карбоновой кислоты-сталь» / В. Э. Бурлакова, А. А. Новикова, А. А. Калиниченко, Е. Г. Дроган // Вестник ДГТУ. – 2015. – Т.15(83), №4. – С. 37–45.
5. Кужаров А.С. Нанотрибология водных растворов карбоновых кислот при трении бронзы по стали /А.С. Кужаров, В.Э. Бурлакова, Е.Г. Дроган, А.А. Лемешко // Инновация, экология и ресурсосберегающие технологии (ИнЭРТ-2014): тр. XI Междунар. науч.-техн. форума [Электронный ресурс] / ДГТУ. – Ростов н/Д, 2014. – С. 712–717.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ РАДИАЦИАННО-ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.А. Дюсембекова, А. Каримов, А.П. Иль

Научный руководитель: с.н.с. В.В. Сохорева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aad38@tpu.ru

THE FORMATION CONDUCTIVITY IN THE FLUOROPOLYMER BY RADIATION DRAFT POLYMERIZATION

A.A. Dyussembekova, A. Karimov, A.P. Il

Scientific Supervisor: S.r. V.V. Sokhoreva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aad38@tpu.ru

Abstract. *Nanocomposite proton-exchange membranes (NCPEM) for low-temperature fuel cells, studied and produced by the authors, are being discussed. The membranes are represented by nanoporous matrices, based on silicon and aluminum, with polymeric electrolyte encapsulated into the pores. As to characteristics, that NCPEM demonstrate, when being operated at room temperature, they dominate over those, pertinent to the most widely used Nafion and additionally feature proton conductivity even in vacuum. Above all, such materials are significantly cheaper as compared to Nafion. The paper also presents some structural and technological peculiarities of NCPEM formation, as well as their physical characteristics.*

В настоящее время в низкотемпературных топливных элементах, как правило, используются полимерные перфторированные мембраны Nafion (производитель E.I. DuPont de Nemours and Co., Ink) или их аналоги. Эти мембраны высокотехнологичны, однако собственная протонная проводимость таких мембран крайне, так как эффективный протонный транспорт в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги. Получение самих мембран крайне трудоемко и трудно совместимо с кремниевой нанотехнологией. Поэтому в последнее время основные усилия в данной области направлены на разработку других, более дешевых органических полимерных мембран, обладающих высокой протонной проводимостью и способностью работать при комнатной температуре без дополнительного увлажнения [1].

Целью настоящей работы было исследование формирования проводимости и свойств в фторсодержащем полимере фторопласт-2М при радиационно-химическом воздействии.

В эксперименте использовали полимерную пленку фторопласт-2М производства фирмы “Пластполимер” (Санкт-Петербург) с номинальной толщиной 20 мкм. Для получения мембраны пленку фторопласт-2М облучали ускоренными на циклотроне Р-7М ФТИ ТПУ ионами гелия (с энергией ~1 МэВ/нуклон). Плотность тока пучка составляло 0,2 мкА/см^2. Поглощенная доза (Д) рассчитывалась по суммарному току с ламелей пробника циклотрона.

Радиационно-прививочная полимеризация позволяет получать новые полимерные материалы путем модифицирования [2]. При таком методе можно регулировать скорость процесса полимеризации путем изменения мощности дозы. Также этот метод не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта. Под действием ионизирующего излучения прививочная полимеризация осуществлялась за счет активных центров (радикалов), возникающих в полимерной подложке. Радиационно-прививочную полимеризацию осуществляли по методу пост-эффекта (метод предоблучения) из жидкой фазы мономера. В качестве мономера использовали смесь раствора стирола и толуола в соотношении 2:1. Метод состоит в предварительном облучении фторопласта-2М в инертной атмосфере при низких температурах, после чего ее вводили в контакт с мономером. Такой подход помогает избежать побочного процесса гомополимеризации.

Степень прививки стирола определяли гравиметрическим методом. Непривитый мономер был удален с поверхности образцов, путем промывки в толуоле. Далее образцы высушивались в термостате при t=40^{0}C три часа и взвешивались. Степень прививки рассчитывалась по формуле:

$$R_g = \frac{W_f - W_i}{W_i} \cdot 100\% \ , \qquad (1)$$

где W_f и W_i– вес образца после и до прививки соответственно.

Таблица 1

Изменение массы образцов в процессе полимеризации и сульфирования

№ образца	Время облучения, мин	Масса облученного образца, г	Масса привитого образца, г	Масса сульфированного образца, г
1	2	0,190	0,210	0,220
2	4	0,189	0,195	0,201

С ростом толщины пленок увеличивается степень прививки, что возможно обусловлено диффузией мономера вглубь полимерного материала [3, 4]. Это благодаря большой гибкости цепей молекулы мономера, который легко диффундирует внутрь материала и степень прививки повышается.

Краевой угол смачивания водой (θ) определяли гониометрическим методом [5], заключающегося в проектировании нанесенной на исследуемую поверхность капли воды на экран и измерении ее радиуса и высоты по проекции капли. Для измерений использовали свежеперегнанную дистиллированную воду. Для расчета величины краевого угла в случае $\theta < 90°$ применяли формулу 2, в случае $\theta > 90°$ использовали формулу 3:

$$tg\theta = \frac{2 \cdot r \cdot h}{r^2 - h^2} \qquad (2) \qquad\qquad tg\theta = \frac{\sqrt{2 \cdot h \cdot r - h^2}}{r - h} \qquad (3)$$

где r – радиус капли; h – высота капли. Погрешность измерений краевого угла смачивания данным методом не превышает 5%.

Для качественного подтверждения зависимости возникновения свободных радикалов от поглощенной дозы были проведены исследования методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре СПЕКС ССП серии 705. Спектры-УФ на пропускание и поглощение были получены в интервале длин волн от 210 до 300 нм. Погрешность прибора в определении длины волны не превышает.

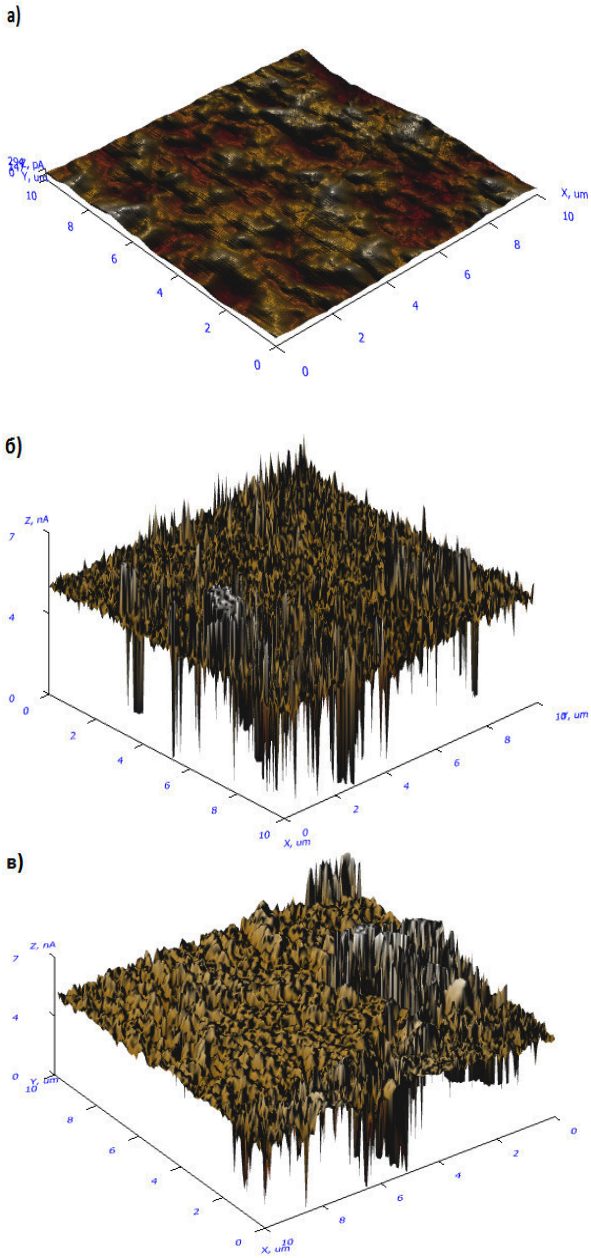


Рис. 1. Рельеф поверхности а) исходного образца; б) образца № 1; в) образца № 2

Для определения рельефа поверхности исходной и модифицированной пленки использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA Spectra (HT-MDT, Россия). Работу с АСМ проводилось при полуконтактном режиме. Наглядное трёхмерное изображение поверхности исходной и модифицированных образцов (рис. 1) сильно отличаются.

В целом, развитие представлений о селективных и «дальнодействующих» эффектах на ранних стадиях радиационно-химических превращений макромолекул не только представляет фундаментальный научный интерес, но и является основой для формулировки новых принципов радиационной стабилизации и радиационного модифицирования полимерных систем.

Закрепленный таким образом мономер стирола в полимере являющийся допантом, при последующем сульфировании придаст полимерной матрице протонопроводящие свойства. Следует также отметить, что при облучении ионами, мы можем создать регулируемый по глубине и толщине слой со свободными радикалами, изменяя энергию ионов гелия.

Исследования проводились при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы по теме № 1750.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лафит Б., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – С. 15.
2. Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция развития). // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37. - № 1. – С. 3–7.
3. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K. Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions // Radiat. Phys. Chem. – 1981. – V. 18. – P. 899.
4. Шункевич А.А., Попова О.П., Солдате В.С. // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – С. 2708.
5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА

Е.Е. Емельяненко[1], И.А. Лысак[1], Г.В. Лысак[1]

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lysakia@tpu.ru

STUDY OF THE BACTERICIDAL ACTIVITY OF THE FIBROUS MATERIAL COMPRISING TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES ON A SURFACE

E.E. Emelyanenko[1], I.A. Lysak[1], G.V. Lysak[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya[2]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lysakia@tpu.ru

Abstract. *The paper is devoted to a study of the bactericidal activity of the fibrous material containing titanium dioxide nanoparticles, which obtained blowing the polypropylene melt. It is shown that the polypropylene nonwoven comprising on a surface of at least 3.5 ± 0.3 mg/g of titanium dioxide nanoparticles allows the antibacterial treatment of water with high efficiency and it can be used for water purification from microbial contamination.*

В последние годы очистки питьевой воды от болезнетворных организмов во всех странах уделяется все большее внимание. Однако по-прежнему причиной распространения ряда заболеваний является вода, содержащая патогенные бактерии и вредные вещества [1]. Для современных технологий обеззараживание воды наиболее важной задачей является поиск метода, объединяющего лучшие качества известных дезинфектантов и устраняющего их отрицательные качества. К таким методам относится технология фотокаталитической дезинфекции воды, позволяющая эффективно уничтожать токсичные органические примеси и патогенные микроорганизмы, основанная на полном окислении молекул биозагрязнителя кислородом на поверхности нанокристаллического катализатора. Для создания таких материалов в последние годы все чаще используют нанесенный на поверхность носителя диоксид титана, который обладает высокой бактерицидной и антивирусной активностью в условиях ультрафиолетового облучения [2]. В качестве носителей обычно применяют активные угли, кварцевый песок, цеолиты, пенополиуретан. Одним из перспективных носителей является полипропиленовый волокнистый материал [3, 4]. Он химически устойчив в водных средах, биологически инертен, имеет низкую стоимость и, по сравнению с порошкообразными носителями, обладает более развитой удельной поверхностью, меньшим гидравлическим сопротивлением, а также возможностью формирования на его основе различных видов очистных элементов. Существует ряд методов по нанесению диоксида титана на

инертные носители, таких как молекулярное наслаивание, пропитка, осаждение из газовой фазы, гидролиз [5], а также использование микроволнового излучения для разложения солей титана на поверхности носителя с одновременным их закреплением [6, 7]. Однако все эти методы связаны со значительными затратами и весьма трудоемки. В связи с этим целью настоящей работы являлась апробация одностадийного способа получения волокнистого материала распылением расплава полипропилена, содержащего наноразмерные частицы диоксида титана и исследование его бактерицидных свойств.

В настоящей работе использовалась коллоидная дисперсия наночастиц диоксида титана фирмы Johnson Matthey company (Англия), представленных преимущественно анатазом, из которой готовился водный раствор. Полипропиленовый волокнистый материал, содержащий наночастицы диоксида титана, получали распылением расплава полипропилена в присутствии аэрозоля водного раствора с диспергированными в нем частицами TiO_2 размером 25-80 нм. В качестве сырья использовались товарный полипропилен марки 21080-16, выпущенный согласно ТУ 2211-016-05796653-95 изм. 3. Распыление осуществлялось потоком воздуха комнатной температуры, раствор, содержащий наночастицы, дополнительно не подогревался.

Микроизображения образцов материала получены с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для осуществления аналитического контроля содержания наночастиц TiO_2 в волокнистом материале был использован метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAP 6300 Duo Thermo. Изучение материалов проводилось после их интенсивной промывки водой.

Исследование бактерицидной активности образцов проводилось МУК 4.2.964-00 «Санитарно-паразитологическое исследование воды хозяйственного и питьевого использования». Использовались торфяная вода, как одна из наиболее загрязненных по бактериологическим показателям природных вод, а также вода реки Томь. Определялось общее число образующих колонии бактерий в 1 мл воды до и после взаимодействия с полученными образцами. Исследования проводили в стационарном режиме. В качестве источника ультрафиолетового излучения была использована прямая ртутно-кварцевая лампа ПРК-4.

Сформировано три партии образцов волокнистого полипропиленового материала с различным содержанием диоксида титана. Методом атомно-эмиссионной спектрометрии установлено, что партия образцов №1 содержит 7,7 ± 1,3 мг/г частиц диоксида титана, партия №2 – 5,3 ± 0,8 мг/г, партия №3 – 3,5 ± 0,3 мг/г. Результаты испытания образцов на бактерицидную активность приведены в таблице 1

Таблица 1

Результаты санитарно-микробиологического анализа проб воды

Образец	Время УФ облучения, мин	КМАФАнМ, КОЕ/см^3		БГКП (колиформы), КОЕ/100см^3 (есть/нет)		Аммонификаторы, КОЕ/см^3 (есть/нет)	
		Торфяная вода	Вода реки Томь	Торфяная вода	Вода реки Томь	Торфяная вода	Вода реки Томь
1	Контроль	-	1575	-	680	-	-
	2		156		нет		
	5		19		нет		
	10		9		нет		
	15	130	7		нет		
	30	100	4		нет		
	45		2		нет		
	60	80	0		нет		

продолжение табл. 1

2	Контроль 15 30 45 60	- 220 170 120	-	+ + нет нет нет	-	+ + + + нет	-
3	Контроль 5 10 15 30 45 60	- 400 330 160	1575 170 30 0 0 0 0	+ + нет нет нет	680 19 6 2 нет нет нет	+ + + + нет	-

Высокое микробное число свидетельствует об общей бактериологической загрязненности воды и о высокой вероятности наличия патогенных организмов [8]. Согласно СанПиН 2.1.4.559-96, КМАФАнМ (ОМЧ), не должно превышать 50 КОЕ/см^3, а БГКП (колиформы) и аммонификаторы не должны наблюдаться в 100 см^3.

Таким образом, полипропиленовые волокнистые материалы, содержащие наночастицы диоксида титана, эффективно очищают воду от присутствия патогенных организмов. Так, например, использование образцов группы №1 позволяет за 2 минуты полностью уничтожить колиморфные бактерии, а за пять минут – уменьшить ОМЧ до значений ниже ПДК в речной воде. В тоже время уже образцы группы №3 демонстрируют высокую степень бактерицидной активности, а, следовательно, материалы с содержанием наночастиц равным или более 3,5 ± 0,3 мг/г, производимые одностадийным способом без использования СВЧ излучения, могут быть эффективно использованы для очистки водных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guidelines for drinking-water quality, fourth ed. – Geneva: WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2014. – 564 p.
2. Кармазинов Ф.М., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н. Ультрафиолетовые технологии в современном мире: Коллективная монография / под ред. С.В. Храменков. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012. – 392 с.
3. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
4. Плескова С.Н., Голубева И.С., Верёвкин Ю.К. [и др.] Фотоиндуцированная бактерицидная активность TiO_2-пленок // Прикладная биохимия и микробиология. – 2011. – Т.47. – №1. – С. 28–32.
5. Измагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. [и др.] Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана // Успехи химии. – 2009. – №78 (9). – С. 942–955.
6. Лысак Г.В., Лысак И.А., Малиновская Т.Д. [и др.] Микроволновый синтез нанокристаллов SnO_2 на поверхности тонковолокнистого полимерного материала // Неорганические материалы. – 2010. №46(2). – С. 183–186.
7. Lysak I.A., Lysak G.V., Malinovskaya T.D. & Ruhov A.S. The Development of Photocatalytic Systems Entitled Titanium Dioxide Nanoparticles Attached to Polypropylene Fibrous Carrier for Freshwater Disinfection // Advanced Materials Research. – 2014. Vol. 1040. – pp 183–187.
8. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наук. Думка, 1980. – 564 с.

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ФАЗЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ЭСДО И ЭПР

В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, А.В. Хромочкин

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.А. Бобкова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

STATE OF IONS COPPER(II) AND COBALT(II) IN PHASE CARBOXYLIC CATION EXCHANGERS ACCORDING TO THE METHODS ESDR AND EPR

V.V. Zharkova, L.A. Bobkova, A.V. Hromochkin

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. L.A. Bobkova

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Abstract. *Sorption characteristics of carboxylic cation exchangers KB-2E-10, KB-2E-16 and Tokem-250 with respect to the ions Cu^{2+} and Co^{2+} in different ionic strength solutions are investigated. It is found that the more ionic strength of the solution the less ions sorption indices of d-metals. All cation are most selective to ions Cu^{2+}. The formation of octahedral complexes of Cu^{2+} and Co^{2+} with oxygen in sorbents is found by method of ESDR. The increasing of ionic strength does not influence on the structure of the complexes. The presence of isolated and associated cations Cu^{2+} is shown by method of EPR. The fraction of isolated Cu^{2+} ions increases with increasing ionic strength between 0,1 to 2.*

Мониторинг природных вод связан с разработкой эффективных тест-средств контроля содержания ионов тяжелых металлов. К таким средствам относятся индикаторные трубки, заполненные карбоксильными катионитами марки Токем и КБ-2Э. Трубки позволяют определять, в частности, ионы Co^{2+} и Cu^{2+} на уровне ПДК и ниже. Катиониты синтезированы Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и сшивающих агентов дивинилового эфира диэтиленгликоля – КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и дивинилбензола – Токем-250. Эффективность работы сорбента связана с избирательностью поглощения определяемых ионов, что позволяет получать четкие хроматографические зоны в индикаторной трубке. Природа избирательности поглощения различных ионов *d*-металлов определяется характером их координации с функциональными группами сорбента и гидратацией.

Цель настоящей работы – оценка методами ЭСДО и ЭПР электронного состояния ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в фазе катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 при сорбции из водных растворов с различным содержанием фоновых ионов. Состав и концентрация фоновых электролитов может влиять на набухаемость катионитов, устойчивость гидратных оболочек ионов и, как следствие, на характер их координации с функциональными группами сорбентов.

Исследование сорбции катионов Co^{2+} и Cu^{2+} Na-формой катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 проводили в статических условиях из растворов нитратов с *pH* ~ 4,5 и ионной силой от 0,1 до 2 ($NaNO_3$). Исходная концентрация Co^{2+} и Cu^{2+} составляла $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Спектры ЭСДО регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» относительно стандарта $BaSO_4$ в диапазоне длин волн 190-900 нм (11000-53000 $см^{-1}$) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 2 мм. Полученные коэффициенты отражения (R) преобразовывали в коэффициенты поглощения, используя функцию Кубелки-Мунка, $F(R) = (1-R)^2/2R$. Идентификацию полос поглощения проводили на основании литературных данных.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Bruker» EMX EPR, находящемся в Центре коллективного пользования Кемеровского научного центра (ЦКП КемНЦ).

Эффективность сорбции катионов Co^{2+} и Cu^{2+} в статических условиях оценивали по степени извлечения (R) и коэффициентам концентрирования (K_k).

Эксперимент показал, что с повышением концентрации фонового электролита избирательность поглощения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в целом снижается, но неодинаково. Так, с ростом ионной силы раствора от 0,1 до 2 значения R и K_k катионов Cu^{2+} уменьшаются на ~ 10%, в то время как для Co^{2+} на ~ 20%. Избирательность сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} возрастает при переходе от макропористого катионита Токем-250 к макросетчатым сорбентам КБ-2Э. Вероятно, это связано с различным состоянием ионов в фазе сорбентов.

Результаты исследования методом ЭСДО медь- и кобальтсодержащих образцов катионитов, высушенных при 25°С, представлены на рисунке 1.

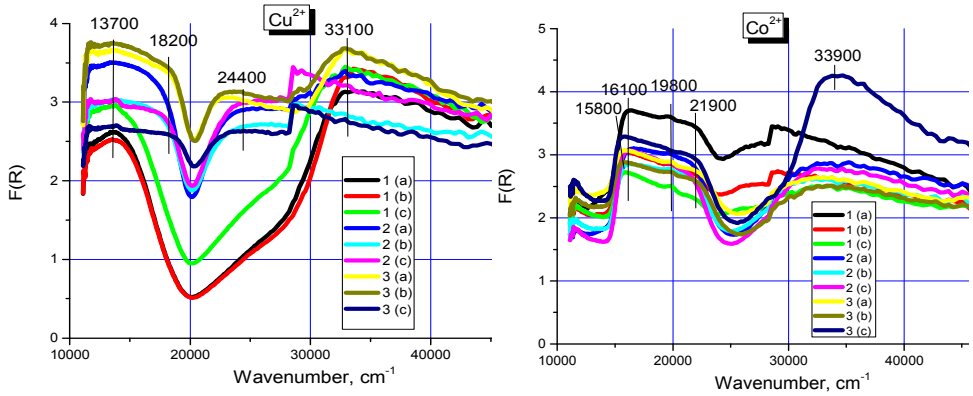


Рис. 1. Спектры ЭСДО катионов Cu^{2+} и Co^{2+} в образцах катионитов Токем-250(1), КБ-2Э-16(2) и КБ-2Э-10(3) при сорбции из растворов с ионной силой ($NaNO_3$): a – 0,1; b – 1,0; c – 2,0

В спектрах медьсодержащих образцов наблюдается широкая полоса поглощения 13700 $см^{-1}$, относящаяся к *d-d*-переходам катионов Cu^{2+} в октаэдрической координации по кислороду. В спектрах макросетчатых катионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 дополнительно проявляется плечо при 18200 $см^{-1}$ и широкая полоса поглощения в области 24700 $см^{-1}$. Появление плеча при 18200 $см^{-1}$, согласно литературным данным, может быть связано с сильным тетрагональным искажением октаэдра вокруг катионов Cu^{2+}. Наличие широкой полосы поглощения при 24400 $см^{-1}$ объясняют образованием димеров Cu^{2+} с плоско-квадратной координацией по кислороду, подобно кластерам CuO. Интенсивная полоса поглощения в области 33100 $см^{-1}$ в образцах катионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16, вероятно, относится к ППЗ лиганд-металл катионов Cu^{2+} в октаэдрической координации по кислороду.

В электронных спектрах кобальтсодержащих образцов имеются полосы поглощения в области 16100, 19800 $см^{-1}$ и 21900 $см^{-1}$. Эти полосы связаны с *d-d*-переходами (имеющими мультиплетную природу полосы поглощения) катионов Co^{2+} в октаэдрической координации по кислороду. Для катионитов Токем-250 и КБ-2Э-10 наблюдается расщепление полос поглощения в видимой области 16100 $см^{-1}$ – 21900 $см^{-1}$, для КБ-2Э-16 – 15800 $см^{-1}$ – 21900 $см^{-1}$, что может быть следствием сильного тетрагонального искажения октаэдра вокруг катионов Co^{2+}.

Информация о координационном состоянии катионов Cu^{2+} получена из данных спектров ЭПР. Спектры ЭПР медьсодержащих образцов катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 одинаковы, форма спектров не зависит от ионной силы раствора, температуры регистрации спектра (77 и 295 К). В качестве примера на рисунке 2 представлены спектры ЭПР медьсодержащих образцов, сорбированных катионитом КБ-2Э-10.

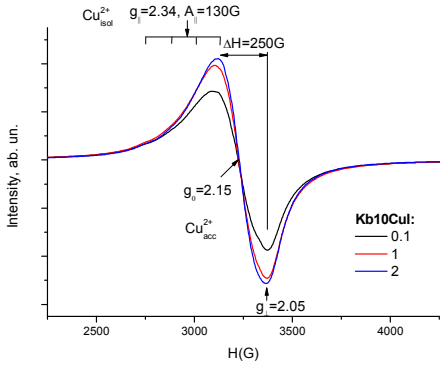


Рис. 2. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} в образцах катионита КБ-2Э-10 при сорбции из растворов с ионной силой 0,1, 1 и 2 ($NaNO_3$) и температуре 295К

Спектр ЭПР, зарегистрированный как при 77К, так и при 295К, оказался практически изотропным с параметрами g_0=2.15 и шириной линии ΔH = 240–245 G. При данной концентрации Cu^{2+} в сорбенте, ассоциированные катионы Cu^{2+} являются преобладающим состоянием. Сигнал ЭПР ассоциированных ионов Cu^{2+}, являющихся слабыми магнитными ассоциатами, обусловливает обменные взаимодействия катионов. При сорбции Cu^{2+} из растворов с ионной силой 0,1 до 2 форма спектров ЭПР не изменяется. Интенсивность сигнала в спектрах при увеличении ионной силы от 0,1 до 1 повышается примерно на 30% и далее не изменяется. По-видимому, с ростом ионной силы степень гидролиза катионов Cu^{2+} в растворе снижается. В результате доля изолированных ионов Cu^{2+} в сорбенте при сорбции из растворов с высокой ионной силой (1 и 2) больше, чем из растворов с низкой ионной силой (0,1). В связи с высокой концентрацией Cu^{2+} в образцах сорбентов определить параметры ЭПР изолированных катионов Cu^{2+} и их координацию в образцах оказалось невозможным в силу перекрывания анизотропного сигнала изолированных и синглетного сигнала ассоциированных катионов Cu^{2+}.

Таким образом, высокая избирательность катионитов марки КБ-2Э к ионам Cu^{2+} обусловлена сильным тетрагональным искажением октаэдра вокруг катионов металла, по данным ЭСДО, и наличием в небольшом количестве изолированных ионов Cu^{2+}, согласно спектрам ЭПР, обусловливающих не только обменные, но и донорно-акцепторные взаимодействия. Доля изолированных ионов Cu^{2+} увеличивается с ростом ионной силы раствора от 0,1 до 2.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ In-Dy-Sn-O

В.В. Жек, А..А. Владимиров, М.В. Политов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zhek_v@sibmail.com

PHASE FORMATION IN SYSTEM In-Dy-Sn-O

V.V. Zhek, A.A. Vladimirov, M.V. Politov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zhek_v@sibmail.com

***Abstract**. The comparative study of phase formation processes in oxide materials containing indium, dysprosium, tin. Set the heat treatment conditions under which the system In-Dy-Sn-O, the formation of compounds Dy_2O_3, $DyInO_3$, SnO_2 and solid solutions of $(In_{1-x}Sn)_2O_{3-y}$.*

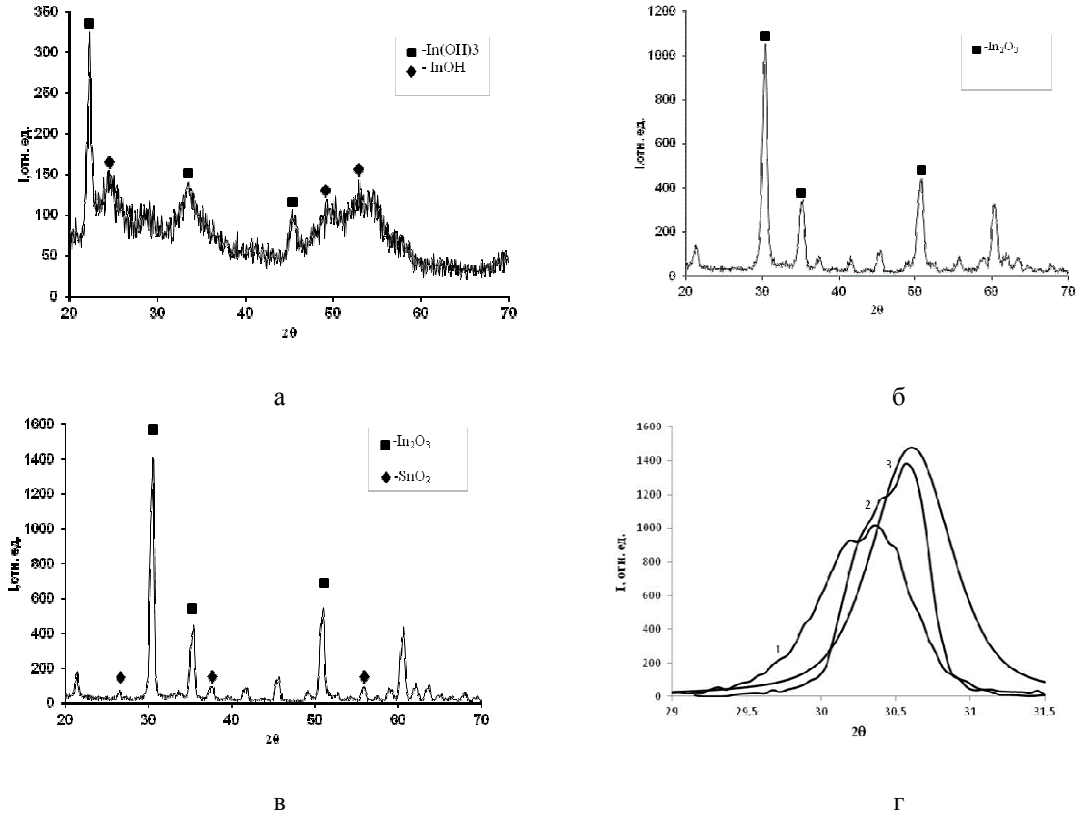
Индийоловооксидные материалы благодаря комплексу положительных свойств широко применяются в различных областях науки и техники: катализе, сенсорике, оптоэлектронике, солнечной энергетике и др. [1-3]. Для создания этих материалов с требуемыми функциональными характеристиками необходимо изучение влияния условий синтеза, природы исходных реагентов, температуры обработки на их физико-химические свойства, и прежде всего фазовый состав. Исследование закономерностей процессов в гетерогенных системах, наряду с их технической актуальностью, может быть полезным инструментом для выяснения механизма процессов превращений в твердых телах.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазообразования в материалах, полученных при совместном осаждении гидроксидов индия, диспрозия и олова из азотнокислых растворов щелочным реагентом с последующей термообработкой продуктов соосаждения.

Гидролитический синтез гетерогенных материалов осуществляли в соответствии с оптимальными условиями, ранее установленными в работе [4]. Азотнокислые растворы получали растворением оксида индия или (и) оксида диспрозия в 7 М азотной кислоте с последующим добавлением соли $Sn(NO_3)_2 \cdot 20\ H_2O$. Количества исходных веществ соответствовали содержанию олова в конечных продуктах 10 ат. %. Осаждение гидроксидов индия, диспрозия и олова осуществляли водным раствором щелочного реагента (6 М NH_4OH) при температуре 25 ºС до установления значений pH 6.

Для анализа исходных и конечных продуктов синтеза использован метод рентгенофазового анализа (РФА), который осуществляли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuKα- излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0,02 ºС при комнатной температуре. На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов совместного осаждения In (III) и Sn (IV). Их анализ свидетельствует о наличии в высушенных при 25 ºС продуктах слабо окристаллизованного гидроксида индия с кубической и орторомбической решеткой (рис. 1, а), из которых при термообработке формируется кристаллический

In_2O_3 с объемно-центрированной кубической решеткой (рис. 1, б) с измененными в сторону увеличения межплоскостными расстояниями (рис. 1, г), либо двухфазная смесь этой фазы и SnO_2 тетрагональной модификации (рис.1, в). Это увеличение объясняется [5] встраиванием в решетку In_2O_3 междоузельного кислорода для компенсации электрического заряда, обусловленного заменой части ионов In (III) ионами Sn (IV).

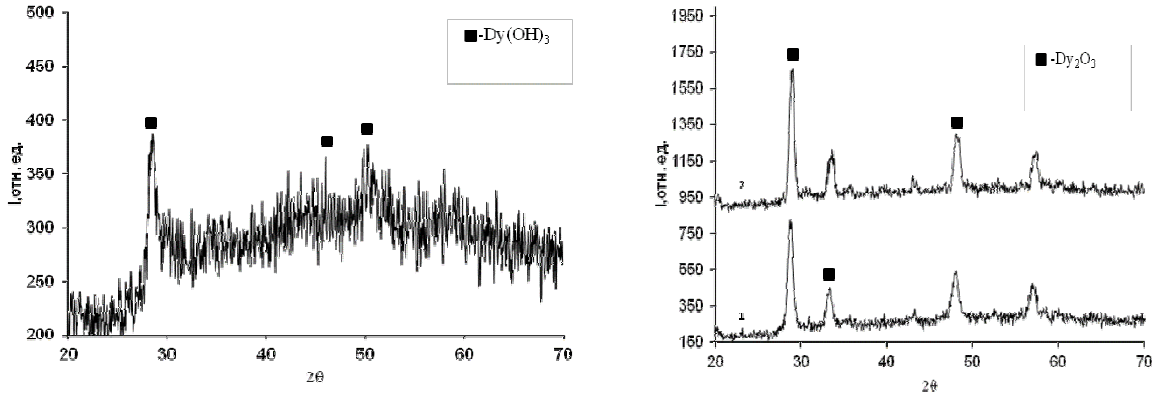


а б

в г

Рис.1. Дифрактограммы продуктов совместного осаждения In (III) и Sn (IV) после их высушивания при 25 ºС (а) и отжига на воздухе при 900 ºС (б) и 1100 ºС (в) в течение 1 часа. Фрагменты дифрактограмм б(1),в (2) и In_2O_3 (3)

Для сравнения на рис 2 представлены дифрактограммы продуктов совместного осаждения Dy (III) и Sn (IV).



а б

Рис. 2. Дифрактограммы продуктов совместного осаждения Dy (III) и Sn (IV) после их высушивания при 25 ºС (а) и отжига на воздухе при 900 ºС (1,б) и 1100 ºС (2,б) в течение 1 часа

В высушенных при 25 ºС продуктах наблюдается слабо окристаллизованный гидроксид диспрозия с гексагональной решеткой, который при дальнейших отжигах переходит в кристаллический Dy_2O_3 с объемно-центрированной кубической решеткой. Однако, измененные межплоскостные расстояния в решетке Dy_2O_3 наблюдаются при сравнительно невысоких температурах отжига, например при 700 ºС, а при 1100 ºС таких изменений нет. Не наблюдается и появления фазы SnO_2. Такие результаты рентгенофазового исследования могут свидетельствовать о формировании в системе Dy-Sn-O более мелкодисперсных продуктов и, в частности, SnO_2 и более низким количеством олова, введенным в кристаллиты Dy_2O_3.

В продуктах совместного осаждения In (III), Dy (III) и Sn (IV) также не наблюдается фазы SnO_2 (рис.3), но при концентрации в системе диспрозия в количестве более 10 % фиксируется фаза $DyInO_3$, а при температуре 1100 ºС и Dy_2O_3. Наличие этих фаз приводит к появлению у материалов системы In-Dy-Sn-O парамагнитных свойств.

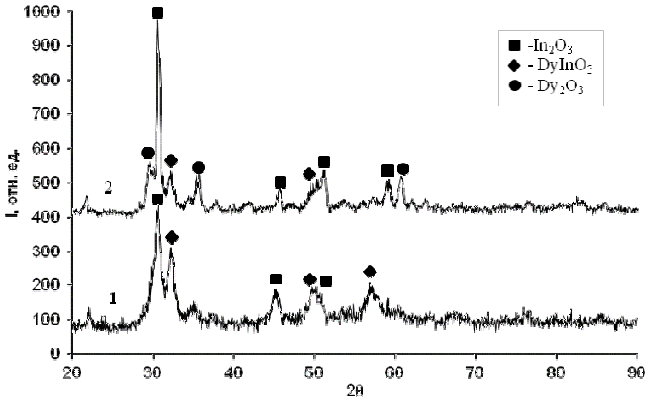


Рис3. Дифрактограммы продуктов совместного осаждения Dy (III), In (III) и Sn (IV) после их высушивания при 25 ºС и отжига на воздухе при 700 ºС (1) и 1100 ºС (2) в течение 1 часа. Содержание Dy 30 %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grundmann M.; Frenzl H., Lajn A., Lorenz M., Schein, Friedrich H. Transparent semiconducting oxides: materials and devices // Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science. – 2010.– V. 74. - P. 1437–1449.
2. Cox P.A., Flavell W.R., Egdell R.G. Solid-State and Surface Chemistry of Sn-doped In_2O_3 ceramics // J. Solid State Chem. – 1987. – V. 68. – P.340–350.
3. Brown, T. M.; De Rossi, F.; Di Giacomo, F.; Mincuzzi, G.; Zardetto, V.; Reale, A.; Di Carlo, A. Progress in flexible dye solar cell materials, processes and devices // Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability. - 2014.– V. 102. – P. 10788–10817.
4. Малиновская Т.Д., Егоров Ю.П., Найден Е.П., Сачков В.И., Сачкова Е.И., Твердофазный синтез индийоловооксидных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 735–741.
5. Егоров Ю.П., Малиновская Т.Д., Найден Е.П., Сачков В.И., Сачкова Е.И., Синтез и физико-химические свойства поликристаллического оксида индия, легированного оловом // Известия ТПУ. – Вып. 3. – С. 229 – 233.

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И.В. Жук, Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.М. Коротченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zhukiv1993@mail.ru

MICROWAVE SINTESIS OF SILVER AND ZINC MODIFIRED HYDROXYAPATITE AND ADDITIVE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

I.V. Zhuk, L.A. Rasskazova, N.M. Korotchenko

Scientific Supervisor: Ph. d. N.M. Korotchenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zhukiv1993@mail.ru

***Abstract**. The effect of silver and zinc ions to hydroxyapatite (HA) on its solubility in physiological saline and specific surface area was studied. Samples of silver- and zinc-containing HA (AgHA and ZnHA) were obtained by the liquid phase method in a microwave exposure. The solubility ($C_{Ca}^{2+}\cdot10^3$, mol/l) of AgHA and ZnHA powders was determined by chemical titration according to trilonometric calcium ions in physiological saline at 25 °C. Specific surface area, volume and pore size of HA powders were measured by nitrogen adsorption with subsequent degassing (BET method) at a pressure of about 0.1 Pa at 200 ° C for one hour on the TriStar II Micrometerics device. Definition of phase qualitative composition of AgHA and ZnHA powders was performed by X-ray diffraction (XRD) on Shimadzu XRD 6000 diffractometers (radiation CuK_α = 1,5406 Å, interval 2Θ ÷ 10-100 °) with the use of databases and PCPDFWIN JSPDS PDF 4+ program and full-profile analysis.*

Гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ является одним из важнейших компонентов биоматериалов, применяющихся в медицине для решения различных задач по замене фрагментов костей, заполнения полостей костной ткани, имплантации. Свойства биоматериалов должны удовлетворять разнообразным требованиям поведения их в естественной среде организма *in vivo*, таким например, как высокая биоактивность, резорбируемость, способность формировать кальций-фосфатный слой на своей поверхности и др. Модифицирование ГА биологически активными ионами, которые находятся в составе природной костной ткани, позволяет управлять различными функциональными свойствами ГА [1]. Вследствие его высокой биосовместимости и остеокондуктивности, ГА легко поглощает белки, аминокислоты и другие вещества, которые в свою очередь способствуют адсорбции и колонизации бактерий [2]. Для придания ГА антибактериальных свойств можно использовать катионное замещение Ca^{2+} на Zn^{2+} и Ag^{+} [2, 3]. Ионы цинка необходимы для синтеза коллагена и формирования костей в организме, для деления и дифференцировки клеток, функционирования различных ферментов. К тому же, цинк играет важнейшую роль в процессах регенерации кожи, роста волос и ногтей, а также при заживлении ран, проявляя антибактериальную активность. Серебро является мощным иммуномодулятором, под влиянием ионов серебра в организме повышается количество

иммуноглобулинов, при введении в организм оно концентрируется в очагах воспаления, опухолях, печени, почках, коже [4].

Физико-химические свойства ГА сильно зависят от способов его синтеза и условий обработки [1]. Стадии отстаивания, длительного высушивания, прокаливания изменяют растворимость образцов, их фазовый состав, удельную поверхность, пористость. В процессе прокаливания при 800-900 °С удаляются неорганические примеси, которые негативно влияют на свойства ГА.

Целью работы является получение серебро- и цинксодержащих порошков ГА под воздействием СВЧ-излучения, а также исследование влияния ионов серебра и цинка на физико-химические свойства ГА.

В работе жидкофазный синтез AgГА и ZnГА проводили под воздействием микроволнового излучения [5] при pH 10–11. Образцы ГА с различным содержанием ионов Ag^+ и Zn^{2+} синтезированы согласно уравнениям реакций (где x = 0,1; 0,3; 0,5 (мол.дол)):

$$(10\text{-}0{,}5x)Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH + xAgNO_3 = Ca_{10\text{-}0{,}5x}Ag_x(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O$$

$$(10\text{-}x)Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + xZn(NO_3)_2 + 8NH_4OH = Ca_{10\text{-}x}Zn_x(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O + 20NH_4NO_3$$

Во время синтеза растворы исходных реагентов в стехиометрических соотношениях смешивали и подвергали воздействию микроволнового излучения мощностью 110 Вт в течение 30-40 минут. Выпавший из раствора осадок отстаивался в течение 2 суток, после чего его отфильтровывали и сушили в печи при температуре 90 °С в течение 15 часов. Часть синтезированных образцов AgГА и ZnГА подвергалась термическому воздействию в муфельной печи при Т 800 °С в течение 4 часов.

Трилонометрическим определением ионов кальция в насыщенных растворах ГА с массовой долей NaCl 0,9 % (физиологический раствор) в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора [6] с аммиачным буфером определены значения растворимости ($C_{Ca}^{2+}\cdot 10^3$, моль/л) при 25 °С для порошков ZnГА и AgГА, полученных СВЧ-синтезом, как непрокаленных, так и прокаленных при 800 °С.

Растворимость всех непрокаленных образцов AgГА (табл. 1) несколько ниже, а образцов ZnГА с замещением 0,1 и 0,3 мол. дол. значительно выше по сравнению с незамещенным СВЧ-синтезированным ГА [7]. При прокаливании образцов растворимость ГА и ZnГА сильно уменьшается, в то время как у AgГА она незначительно увеличивается.

Таблица 1

Значения растворимости порошков ГА, AgГА и ZnГА в 0,9 мас. % растворе NaCl (Т 25 °С, pH 7)

$C_{Ca}^{2+}\cdot 10^3$, моль/л	ГА	AgГА			ZnГА		
		x = 0,1	x = 0,3	x = 0,5	x = 0,1	x = 0,3	x = 0,5
Непрокаленный	1,72 ± 0,09	1,25 ± 0,14	1,35 ± 0,13	1,43 ± 0,11	2,46 ± 0,07	2,83 ± 0,08	1,40 ± 0,03
Прокаленный	0,98 ± 0,12	1,39 ± 0,16	1,47 ± 0,09	1,52 ± 0,15	0,66 ± 0,08	0,70 ± 0,08	0,59 ± 0,04

Таблица 2

Результаты определения удельной поверхности и пористости AgГА и ZnГА

Образец		$S_{уд}$ (BET), м^2/г	Суммарный объем пор, см^3/г	Средний размер пор, нм
AgГА	x = 0,1	79,3	0,661	16,3
	x = 0,3	78,9	0,610	16,1
	x = 0,5	76,0	0,581	13,7
ZnГА	x = 0,1	45,7	0,467	40,4
	x = 0,3	44,8	0,394	34,8
	x = 0,5	34,6	0,210	28,1

Значения удельной поверхности $S_{уд}$ (табл. 2) порошков ZnГА существенно ниже значений $S_{уд}$ для AgГА. При увеличении содержания замещающего иона в обоих случаях наблюдается уменьшение $S_{уд}$, что по мнению авторов [2] может быть связано с увеличением степени агрегированности частиц.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов показывают, что AgГА и ZnГА представляют собой соединения с апатитовой структурой моноклинной ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) сингонии.

ВЫВОДЫ

1. Методом жидкофазного осаждения под воздействием микроволнового излучения получены образцы AgГА и ZnГА с различным содержанием ионов Ag^+ и Zn^{2+}; для них определена растворимость в физиологическом растворе при 25 °С. Установлено, что растворимость непрокаленных образцов AgГА в физиологическом растворе ниже, а образцов ZnГА с замещением 0,1 и 0,3 мол. дол. значительно выше, чем растворимость немодифицированного ГА. При прокаливании растворимость образцов AgГА становится выше, в то время, как у ZnГА и незамещенного ГА она понижается.
2. Определен фазовый состав образцов AgГА и ZnГА методом РФА. Показано, что основной фазой образцов является гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.
3. Значения удельной поверхности образцов ZnГА ниже по сравнению со значениями для AgГА. При увеличении содержания замещающего иона как для ZnГА, так и для AgГА наблюдается уменьшение значений $S_{уд}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев // М: Наука, 2005. – 204с.
2. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystal and gelatin doped with Zn2+ and cross linked by glutaraldehyde / Azadeh Rezakhani, M. M. Kashani Motlagh // International Journal of Physical Sciences – 2012. – V.7. – I.20 – P. 2768 – 2774.
3. Geetika S. A novel thermal decomposition approach to synthesize hydroxyapatite-silver nanocomposites and their antibacterial action against GFP-expressing antibioticresistant E. coli /S. Geetika P. Gopinatha, P. Jeevanandam // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2013. –№ 103. – P. 441–447
4. Скальный А.В. Биоэлементы в медицине. / А.В. Скальный, И.А. Рудаков – М.: Мир. – 2004. – 272 с.
5. Rasskazova L.A. Study of the properties of silicamodified hydroxyapatite with various contents of silicate ions synthesized in microwave field / L.A Rasskazova, N.M. Korotchenko, V.V. Kozik, V.K. Ivanov, L.P. Shilyaeva // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 48, No 5. – P. 682–686.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1966. – 976 с
7. Рассказова Л.А. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств / Л.А. Рассказова, Н.М. Коротченко, Г.М. Зеер // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 744–748.

СТРУКТУРА АДДИТИВНОЙ КОРУДНОВОЙ КЕРАМИКИ

В.В. Промахов, И.А. Жуков, С.А. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-Mail: Gofra930@gmail.com

THE STRUCTURE OF THE ADDITIVE ALUMINA CERAMICS

V.V. Promakhov, I.A. Zhukov, S.A. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-Mail: Gofra930@gmail.com

***Abstract**. The work carried out research aimed at the development of the original design for the manufacture of various products of complex geometry from technical ceramics using the method of fusing layering (Fusing Deposition Modeling, FDM). It shows the principle possibility of additive manufacturing alumina ceramic structures.*

Известно, что существуют методы 3D печати изделий из порошков тугоплавких соединений, однако используемые подходы «склеивания» частиц не позволяют получать образцы с высокой плотностью и прочностью [1,2]. Это значительно ограничивает возможности их применения в современной технике. Разработка способа, основанного на интеграции методов горячего литья систем из порошков твердых материалов и аддитивных технологий, позволит расширить перечень материалов, используемых для печати и создать малозатратные технологические решения формования сложнопрофильных изделий из оксидной, нитридной, карбидной керамики, а также других тугоплавких соединений. В результате научных трудов накоплен значительный объем фундаментальных данных о закономерностях формирования структуры и свойств керамических материалов. В тоже время в технологии изготовления изделий из керамики до сих пор основными являются методы прессования с дальнейшей механической обработкой и литье в металлические формы.

В связи с этим, разработка современных высокоточных устройств, адаптированных к работе с термопластичными керамическими системами является актуальной задачей, так как это позволит получать изделия сложной формы без использования дорогостоящей технологической оснастки и минимальными затратами человеческого труда.

Основная цель работы - интеграция научных основ получения термопластичных суспензий с контролируемыми реологическими свойствами и инженерных разработок оригинальной конструкции 3D принтера для получения функциональных и конструкционных изделий из керамики.

Для объёмной печати сложнопрофильных изделий из керамики была разработана оригинальная конструкция принтера, обеспечивающего экструзию термопластичных керамических суспензий через сменную фильеру. В качестве материала использовали термопластичную суспензию, предварительно нагретую до температуры в диапазоне (70÷90)ºС, подачу нагретой термопластичной суспензии через сопло осуществляли под давлением, которое определялось в соответствии с соотношением:

$$\Delta p = \frac{1}{\rho}\left(\frac{G}{\varphi S_{кр}}\right)^2,$$

где Δp – давление подачи, Па; G – требуемый расход термопластичной суспензии, кг/с; ρ – плотность суспензии, кг/м^3; $S_{кр}$ – площадь минимального сечения сопла, м^2; $\varphi(T)$ –безразмерный коэффициент, определяющий зависимость вязкости термопластичной суспензии от температуры.

В качестве термопластичной суспензии использовали смесь тугоплавких порошков оксида алюминия с термопластичной связкой – парафин и воск. При этом было реализовано быстрое охлаждение слоев затвердевающего материала путем подачи охлажденного воздуха к месту экструзии материала.

Выбор диапазона рабочей температуры обусловлен результатами анализа зависимости вязкости от температуры для разных термопластичных суспензий [3]. Установлено, что при t<70ºC невозможно обеспечить контролируемый расход суспензии, поскольку при незначительном изменении температуры (например, за счет флуктуации), вязкость суспензии резко изменяется, что приводит к изменению φ и при заданном давлении Δp реализуется большой разброс по расходу. Верхняя граница (90ºC) выбрана на основе выводов о том, что при данной температуре наблюдалась слабая зависимость вязкости суспензий от температуры μ(t), а следовательно и φ(t), что обеспечивает стабильность заданного расхода G. Дальнейшее повышение температуры обеспечивает бо́льшую стабильность, однако с ростом t возрастают энергетические затраты на нагрев, а также возможно самовоспламенение связки, что нарушает технологический режим.

С целью удаления связующих компонент, полученную после печати, заготовку отжигали в воздушной печи при температуре 1100ºC. После этого проводили высокотемпературное (t = 1700 ºC) спекание образцов. На рисунке 1 показаны области (А и Б), выбранные для проведения структурных исследований образцов после спекания. Исследования структуры полученных образцов керамики проводили с использованием растрового электронного микроскопа PHILIPS SEM 515.

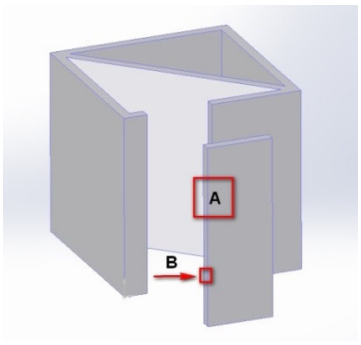


Рис. 1.схематичное изображение части образца, выбранного для структурных исследований

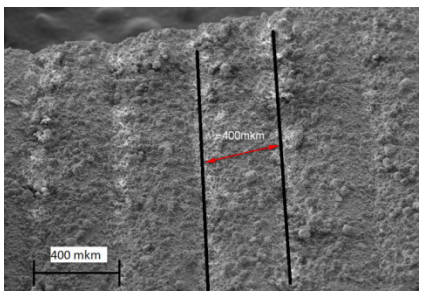


Рис. 2. Изображение аддитивной структуры керамики после высокотемпературного спекания (область А)

Установлено, что после высокотемпературного спекания образцов толщина слоя составила порядка 400 мкм (рисунок 2), что соответствовало заданной высоте слоя при перемещении экструдера.

Детальные исследования структурных особенностей полученных образцов показали, что на свободных поверхностях наблюдались отдельные агломераты спеченных частиц, которые, по-видимому, сформировались за счет адгезии порошка оксида алюминия, в котором проводили технологическую

операцию предварительного отжига с целью удаления термопластичной связки. На изображениях, полученных при бо́льших увеличения, наблюдалась зёренная структура керамики. Установлено, что средний размер зерна Al_2O_3 составил 3 мкм. При этом максимальный размер зерна не превышал 8 мкм

Значимым результатом, полученным в ходе проведения исследований является заключение о том, что внутренняя структура керамики представляет собой монолитный керамический каркас, без границ между слоями материала, которые формируются в процессе печати. Характер разрушения керамики свидетельствует об интеркристаллитном изломе, что, в свою очередь, характеризует высокую прочность границ зерен.

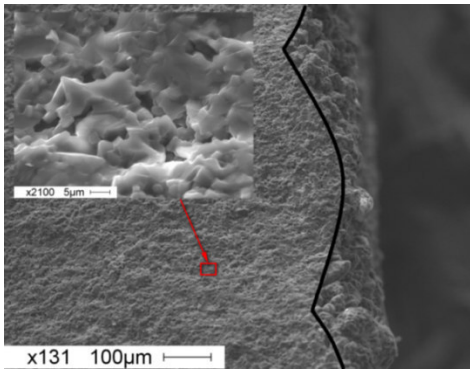


Рис. 3. Изображение структуры излома аддитивной керамики

Исследования механических свойств аддитивных керамических структур на основе оксида алюминия показали, что среднее значение предела прочности образцов при испытаниях на трехточечный изгиб составило 270 МПа. Среднее значение микротвердости по Виккерсу составило 22 ГПа, при этом значение модуля упругости составило около 300 ГПа. Данные параметры не уступают прочностным свойствам образцов корундовой керамики, полученным по классической технологии литья под давлением.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Will J., Malcher R., Treul C., Travitzky N., Kneser U., Polykanriotis E., Horch R., Greil. (2008). Porous ceramic bone scaffolds for vascularized bone tissue regeneration. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, no 19(8), pp. 2781–2790.
2. Kaufmann U., Harrysson U., Johander P., Bauer W. (2008). Free form fabrication of 3D-ceramic parts with inkjet-printing. Industrial ceramics no. 28(1), pp. 45–51.
3. Добровольский А.Г. Шликерное литье – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

С.В. Загарская

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lana.zagarskaya@mail.ru

APPLICATION OF POLYMER GEL-ELECTROLYTES FOR CLEANING OF OPTICAL PARTS

S.V. Zagarskaya

Scientific Supervision: Phd G.V. Lyamina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: lana.zagarskaya@mail.ru

Abstract. *In the work the possibility of using organic polymeric gel based on methylmethacrylate for cleaning some optical parts (germanium glass, light and heavy kroons, flynts) is shown. The using of polymer solution for cleaning process is more effective in comparison with press films of the gel.*

Введение

Цикл производства оптических элементов высокоточных приборов включает в себя операции, связанные с их резкой, шлифовкой, полировкой и очисткой. В процессе обработки изделия загрязняются шлифовочными порошками, машинными маслами и клеями. Поэтому перед нанесением высокотехнологичных покрытий и эксплуатацией требуется тщательная очистка поверхности.

Обычная процедура очистки заключается в удалении загрязнений путем протирания оптики, что, помимо низкой эффективности данной процедуры, резко увеличивает вероятность повреждения очищаемых элементов. Помимо этого работа с растворителями не экологична, как для оператора, так и с позиции утилизации реагентов.

В работе предложена возможность использования полимерных гель-электролитов для очистки поверхностей оптических стекол. Преимуществами такого способа являются качество, простота, отсутствие в необходимости использования большого объема жидких растворителей и агрессивных сред.

Экспериментальные методики

В качестве модельных образцов использовали оптические стекла следующих видов: германиевое, легкие кроны, тяжелые кроны и флинты. На каждую пару образцов, кроме германиевого, на котором уже имелось загрязнение, были нанесены загрязнители: наклеечная смола на основе инден-кумароновой смолы и нитроцеллюлозная эмаль. После нанесения загрязнителей образцы стекол оставляли на пять суток, для лучшего сцепления загрязнителя с поверхностью стекла.

В работе использованы полимерные гели, разработанные в проблемной НИЛ химии редкоземельных элементов[1]. Для получения полимерных гелей использовали следующие материалы: метилметакрилат; метакриловая кислота; полиэтиленгликоль – 200; перекись бензоила. Все реагенты вводили сразу в

полиэтиленовую форму и отверждали при температуре 70°С методом блочной радикальной полимеризации.

Для эксперимента использовали пленки толщиной 0,5 мм, которые получали двумя способами. Первый способ – получение пленок путем термопрессования, при этом полимерный гель помещали между фторопластовыми пластинами, зажимали в струбцинах и выдерживали при температуре 75 °С в течение 1,5 часов. После прессования пленки оставляли на сутки при комнатной температуре (не вынимая из пресс-формы) для «уничтожения памяти формы» [2]. Второй способ – получение пленки из раствора полимерного геля в смеси растворителей (композиционный растворитель) (об. %) - толуол (10), бутилацетат (15) и метилцилозольв (75). Полимерный гель помещали в стеклянные бюксы и заливали определенным количеством композиционного растворителя и оставляли до полного растворения полимера.

Очистку оптических стекол проводили двумя способами: очистка пленками из раствора и прессованными пленками. При использовании для очистки оптических стекол растворов полимеров, на очищаемую поверхность при помощи дозатора наносили раствор. После испарения растворителя, образовавшуюся пленку снимали с поверхности. Для удаления остатков пленки поверхность обрабатывали композиционным растворителем, состоящим из толуола, бутилацетата и метилцилозольва, ранее используемым для приготовления растворов полимеров.

Для очистки стекол прессованными пленками пленку накладывали на очищаемую поверхность на 24 часа, а после окончания очистки удаляли. После удаления пленки поверхность обрабатывалась, как и в предыдущем случае, композиционным растворителем.

Оптическую микроскопию использовали для наблюдения за изменением поверхности оптического стекла с помощью микроскопа “Метам РВ-21-1”.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1, (*б*, *г*) показано, что поверхность германиевых стекол, очищенных с помощью раствора полимерного геля и полимерных пленок не содержит загрязнений. В случае использования пленки очистка менее эффективна.

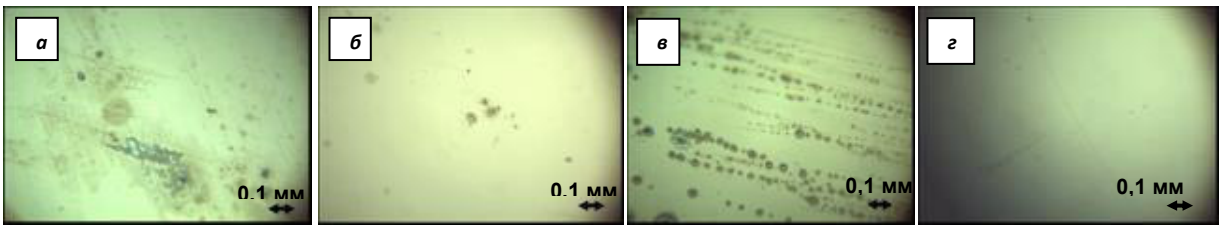


Рис. 1. Оптические изображения поверхности германия до (а, в) и после (б, г) очистки раствором геля (б) и пленкой (г)

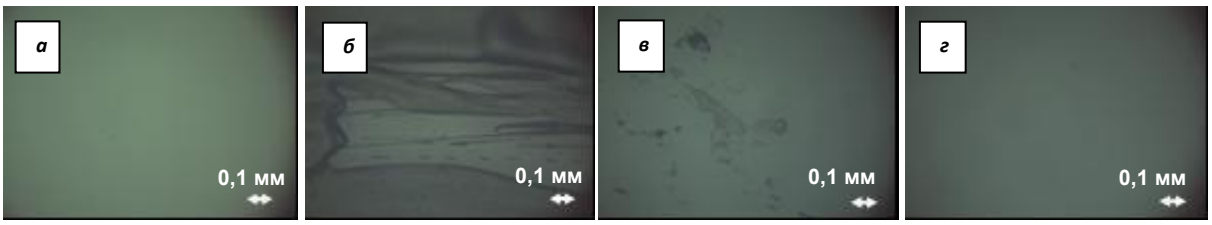


Рис. 2. Изображения поверхности оптического стекла вида легкие кроны до нанесения загрязнителя(а),после нанесения нитроцеллюлозной эмали(б),после контакта с полимерной пленкой(в), после очистки раствором полимерного геля(г)

После очистки оптических стекол вида легкие кроны полимерными пленками, поверхность оптических стекол содержала остатки эмали и смолы (рис. 2, *в* и рис. 3, *в*). Для их удаления проводили второй цикл очистки с помощью раствора полимерного геля. После испарения растворителя, пленка была легко удалена и поверхность стекла не содержала остатков загрязнителей (рис 2, *г* и рис. 3, *г*).

Очистку стекол вида флинты и тяжелые кроны от модельных загрязнителей проводили по аналогии с очисткой стекол вида легких крон. Как и в предыдущем случае, для оптических стекол вида флинты и тяжелые кроны, нитроцеллюлозная эмаль и инден-кумароновая смола не были удалены в процессе очистки с помощью полимерных пленок. Их удалось очистить раствором полимерного геля во время второго цикла очистки.

В результате работы было показано, что гель-электролит на основе метакриловых сополимеров может быть применен для очистки поверхности оптических стекол различных видов от загрязнений, которыми

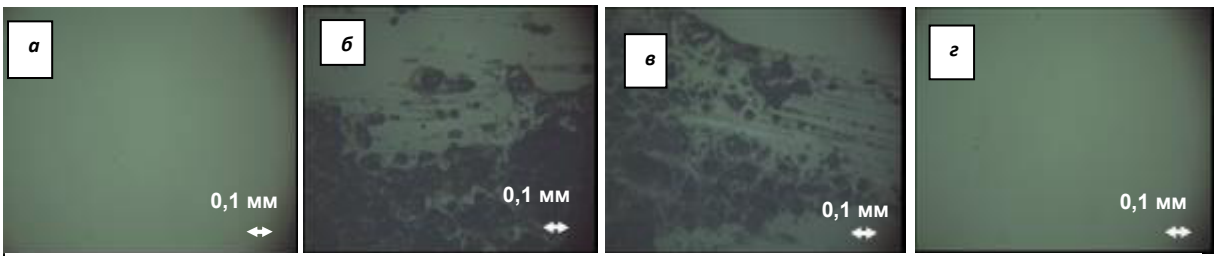


Рис. 3. Изображения поверхности оптического стекла вида легкие кроны до нанесения смолы (а),после нанесения инден-кумароновой смолы (б),после контакта с полимерной пленкой (в), после очистки раствором полимерного геля (г)

подвергаются стекла в процессе обработки.

Выводы

1. В работе показана возможность использования полимерного органогеля на основе метилметакрилата для очистки оптических деталей от модельных загрязнителей: германиевых стекол, легких и тяжелых крон, флинтов.
2. На примере стекол, на которых были проведены испытания и удалены два вида загрязнителей, показано, что наиболее эффективным для очистки поверхностей является раствор полимерного геля в смеси растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изаак Т.И., Вайтулевич Е.А., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Вещество для очистки поверхности металлических материалов // Патент на изобретение № 2008136300/7 от 08.09.2008. Опубл. 20.03.2010.
2. Dubinina O.V., Lyamina G.V., Mokrousov G.M. Application of Polymer Gel-Electrolytes for Cleaning and Restoration of Steel Objects // Advanced materials research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 8-12. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.8

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СТАДИИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

О.Ю. Зуйкова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т. Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ksy.9308@mail.ru

ANALYTICAL CONTROL OF POLYLACTIC ACID DEPOLYMERIZATION

O.Yu. Zuykova

Scientific Supervisor: assistant prof., Ph.D. T. N. Volgina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ksy.9308@mail.ru

Abstract. *This study presents methods of analytical control of the production of polylactic acid. This process includes next stages: concentrating and oligomerization of lactic acid, depolymerization of the lactic acid oligomer and lactide polymerization. The important criterion is the purity of the monomer which is obtained at the stage of depolymerization. The monomer purity was assessed titrimetric methods and by UV-spectroscopy. These methods make it possible to determine the lactic acid concentration at the level of* $10^{-6} – 10^{-3}$ *g / ml.*

Полилактид или полимолочная кислота (ПМК) представляет собой синтетический, алифатический полиэфир молочной кислоты, используемый для производства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также резорбируемых медицинских материалов и изделий [1].

Синтез ПМК проводят в несколько стадий. С начала молочную кислоту (МК) концентрируют и по реакции поликонденсации получают олигомер молочной кислоты с низкой молекулярной массой. Затем проводят деполимеризацию олигомера, в результате которой образуется лактид, дальнейшая полимеризация которого приводит к образованию полимолочной кислоты с высокой молекулярной массой [2]. На каждой стадии данного синтеза необходимо контролировать содержание молочной кислоты в получаемых полупродуктах. Особенно важно это для стадии деполимеризации, так как присутствие МК в лактиде в дальнейшем затрудняет процесс полимеризации, в результате чего образуется нестереорегулярный полимер с низкой молекулярной массой.

Более детально стадия деполимеризации ПМК, состоящая из нескольких этапов, представлена на рисунке 1. В литературных источниках говорится, что на стадии деполимеризации олигомера МК образуется целый набор продуктов: изомеры лактида (основной продукт), среди которых наибольшее количество обычно приходится на *D-, L*-лактид и их смеси, олигомер молочной кислоты (остаток от непрореагировавшей низкомолекулярной ПМК) и молочная кислота (побочный продукт), которая присутствует в смеси, как газообразных, так и твердых продуктов реакции деполимеризации.

В настоящее время разработаны разнообразные аналитические методы определения МК: потенциометрический [3], хроматографический [4], капиллярный электрофорез [5], вольтамперометрический [6], спектрофотометрический [7]. Однако вышеперечисленные методы имеют ряд недостатков – некоторые из них трудоемки или требуют дорогостоящего оборудования, другие имеют низкую чувствительность и необходимость использовать большое количество реагентов.

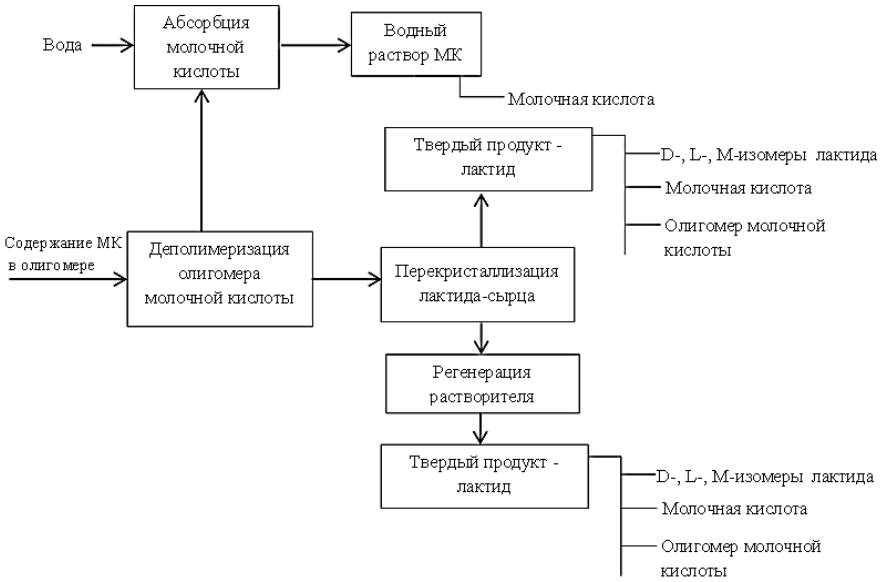


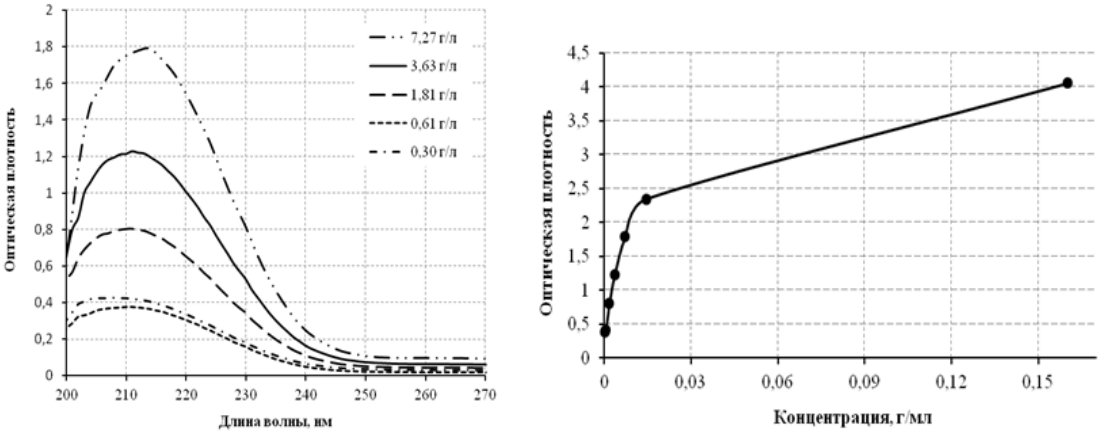
Рис. 1. Блок-схема стадии деполимеризации низкомолекулярной полимолочной кислоты

Поэтому в настоящей работе предложены методики аналитического контроля стадии синтеза деполимеризации ПМК, которые позволяют качественно и количественно оценивать содержание молочной кислоты до и после деполимеризации в различных диапазонах концентраций.

Самым простым и распространенным методом количественного анализа карбоновых кислот является кислотно-основное титрование. Индикацию конечной точки титрования осуществляют с помощью фенолфталеина. Титрование проводят до появления малиновой окраски в растворе, не исчезающей в течение 30 секунд. В условиях эксперимента титрование молочной кислоты (с концентрацией 0,00595; 0,01190; 0,01785; 0,02380; 0,02975 г/мл) проводили раствором NaOH (0,2 н). По полученным данным была выведена зависимость концентрации молочной кислоты от объема щелочи, пошедшей на титрование (R=0,99) и определена погрешность измерения (7–13 %).

Хотя данный количественный метод является простым в исполнении и не требует дорогостоящих реактивов, однако субъективная оценка не дает точного представления об окончании титрования, вследствие чего результаты эксперимента могут быть завышены или занижены, что приводит к увеличению погрешности измерения. Следующим этапом исследования было проведение спектрофотометрического анализа молочной кислоты в УФ-области спектра. Согласно экспериментальным данным, МК в диапазоне длин волн 180–250 нм, при использовании в качестве растворителя этанол, имеет максимум поглощения на 210–212 нм (рис. 2а). В соответствии с рис. 2б значение оптической плотности изменяется пропорционально концентрации молочной кислоты в пробе на двух четко выраженных участках. Линейная зависимость справедлива для диапазонов концентраций

0–14 и от 14–160 г/дм^3, для каждого из которого определена зависимость оптической плотности от концентрации молочной кислоты.



а *б*

Рис. 2. УФ-спектр молочной кислоты в этаноле (а) и график зависимости оптической плотности от концентрации молочной кислоты (б)

В процессе исследования было определено, что присутствие в пробе лактида оказывает влияние на количественное определении молочной кислоты. Согласно расчетным данным максимумы поглощения лактида приходятся на 200 и 230 нм. Поэтому, вследствие того, что λ_{max} анализируемых объектов достаточно близки, то определение молочной кислоты методом УФ-спектроскопии в твердых продуктах затруднительно.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что метод кислотно-основного титрования применим для определения концентрации МК в твердых и жидких продуктах ПМК в пределах 1 – 10 г/л, а метод УФ-спектроскопии – для определения концентрации МК только в жидких продуктах в пределах 0,1 – 1 г/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения лактида медицинской чистоты / О. В. Бабкина, В. Т. Новиков, А. С. Князев, К. В. Алексенко // Вестник Томского государственного университета. – 2013. – № 367. – С. 195–199.
2. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С.42.
3. ГОСТ Р 54669-2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности / М.: Стандартинформ, 2012. – С. 16.
4. Пат. 2190214 РФ. МПК G01N33/02. Способ хроматографического определения молочной кислоты / П. Н. Нестеренко, П. А. Кебец. Заявлено 20.04.2001; Опубл. 27.09.2002.
5. Голубенке, А.М. Определение гидроксикарбоновых кислот в продуктах питания методом капиллярного электрофореза // Ж. анал. химии. – 2012. – Т.67; №9. – С.866.
6. Пат. 2526821 РФ. МПК G01N33/04, G01N33/15, G01N27/48. способ количественного определения молочной кислоты методом вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде / И. О. Максимчук, В.Ф. Слипченко; А. А. Бакибаев. Заявлено 19.07.2007; Опубл. 27.08.2014.
7. ГОСТ Р 51196-98. Молоко сухое. Метод определения молочной кислоты / М.: Стандартинформ, 2009. – С. 8.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

И.А. Зятиков, Е.С. Полищук, А.С. Мешавкина

Научные руководители: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова[1], к.т.н. К.А. Огурцов[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, 190013

E-mail: werop@sibmail.com

ACID-BASIC PROPERTIES OF ZINCSULFIDE LUMINOPHORES SURFACE

I.A. Zyatikov, E.S. Polishcuk, A.S. Meshavkina

Scientific Supervisors: Prof., T.S.Minakova[1], Associate Professor K.A. Ogurrtsov[2]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Avenue, 634050

[2]Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Department of Material Science, 26, Moskovskiy Prospect, Saint Petersburg, 190013, Russia

E-mail: werop@sibmail.com

Abstract. *Zinc sulfide luminophores are widely used. However, the increase of its luminescence is an urgent problem nowadays. The increase of the electroluminescence brightness is achieved by the impact of different treatments on the surface which increases the concentration of luminescence centers. The purpose of this research work was to study the influences of different surface luminophore washing and some types of annealing on the surface morphology, its acid-basic properties and the ability of these objects to photoluminescence. It was shown that the original acid-basic state of the ZnS : Cu, Cl electroluminophores surface is weakly acidic, neutral or weakly basic (6.5-8.0) pH units. Method of washing the luminophore from the surface layer of copper sulfide used in this study provides the most significant influence on the acid-basic state of the luminophore surface. The model of the active acid-basic centers on the surface of these samples can be proposed on the basis of this study which revealed the influence of various factors on the zinc sulfide electroluminophore samples. The link between acid-base properties of the studied samples surface and luminescent characteristics was found.*

Люминофоры на основе сульфида цинка широко используются в современных средствах отображения информации, в частности? в электролюминесцентных источниках света. Однако до сих пор актуальной задачей является повышение яркости их люминесценции. В случае электролюминофоров для обеспечения эффективного преобразования электрической энергии в свет в качестве активатора в ZnS вводят медь. В электролюминофорах медь находится, по крайней мере, в двух состояниях: в виде преципитатов фазы CuxS, обеспечивающих генерацию носителей заряда при возбуждении электролюминесценции внешним электрическим полем в гетеропереходах ZnS−CuxS, а также в составе центров люминесценции, обеспечивающих излучательную рекомбинацию носителей (свечение синего

цвета дают ассоциаты: медь в узле цинка – медь в междоузлии, а зеленое — ассоциаты медь в узле цинка – хлор в узле серы) [1].

Увеличение яркости электролюминесценции достигается, например, путем увеличения концентрации активатора, что способствует увеличению концентрации центров свечения. Однако существует оптимальная концентрация, определяемая растворимостью активатора в сульфиде цинка, так как при сильном избытке меди формируется большое количество преципитатов сульфида меди, приводящее к снижению напряженности поля на отдельном гетеропереходе.

Различные виды обработки (химические, термические, радиационные) поверхности синтезированного люминофора, по-видимому, также должны оказывать влияние на люминесцентные свойства кристаллофосфоров.

В соответствии с вышеизложенным целью исследования явилось изучение влияния различных отмывок поверхности люминофора на морфологию поверхности, кислотно-основные свойства и способность к фотолюминесценции цинксульфидного электролюминофора, активированного медью.

В качестве объектов исследования был выбран электролюминофор ZnS:Cu,Cl. Образцы для исследований были предоставлены кафедрой теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Нанолюминофор ZnS:Cu,Cl.(Cu=0.3%) синтезирован обычным методом, а затем проводили разного вида обработки.

В процессе низкотемпературного отжига избыточный сульфид меди выделяется на поверхности частиц люминофора. За счет шунтирующего действия и поглощения света, излучаемого электролюминофором, поверхностный слой Cu_XS снижает яркость свечения и пробивное напряжение источника. Чтобы повысить яркость свечения и пробивное напряжение, после отжига проводится отмывка электролюминофора от поверхностного слоя Cu_XS. Отмывка проводилась аммиачным способом. Для отмывки люминофора готовили раствор, состоящий из компонентов $(NH_4)_2CO_3$, NH_4OH, $(NH_4)_2S_2O_8$ и бидистиллированной воды. Отмытый люминофор загружали в чашку Петри и сушили в течение двух часов при температуре 120 °C. Высушенный люминофор просеивали через сито с размером ячеек 0,04 мм. Готовый люминофор помещали для хранения в полиэтиленовые емкости.

Исследовались четыре образца люминофоров ZnS : Cu,Cl : 158-1 (без отмывки), 158-2 (одна отмывка), 158-3 (две отмывки), 158-4 (четыре отмывки).

Исследования кристаллической структуры [2] проводились на 48-детекторном суперпозиционном нейтронном дифрактометре, установленном на пучке № 9 реактора ВВР-М ПИЯФ РАН (длины волн $\lambda1$=1,752_A, $\lambda2$ = 0,876_A, отношение интенсивностей $I(\lambda2)/I(\lambda1)$ = 0,003). Обработка результатов проводилась методом Ритвельда и при помощи программного комплекса полнопрофильного анализа FullProfSuite . Исследовалась кристаллическая структура образцов люминофоров ZnS : Cu,Cl (Cu=0.3%), с различной обработкой исходного кристаллофосфора. Исследование морфологии поверхности проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000. Состояние поверхности полученных образцов определяли методами pH-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета [3]. Фотолюминесцентные свойства изучались спектрально-люминесцентным анализом на приборе спектрофлуориметре СМ 2203.

Анализ микрофотографий поверхности показал, что образец ZnS:Cu,Cl (158-1) состоит из агломератов частиц различного размера (от ~ 3 до 18,4 мкм). Отдельные частицы различимы, имеют четкую огранку, что свидетельствует о высокой степени совершенства их кристаллической структуры.

Результаты pH-метрического исследования кислотно-основных свойств электролюминофоров представлялись в виде зависимости pH водных суспензий от времени. Из хода кривых pH = f(t) следует, что образцы отличаются по кислотно-основному состоянию поверхности. Полученные зависимости показывают, что исходное кислотно-основное состояние поверхности электролюминофора имеет слабокислотный, нейтральный или слабоосновный характер (6,5 – 8,0) ед. pH.

На основании проведенных исследований влияния различных факторов на образцы цинк-сульфидных ЭЛФ (электролюминофоров) может быть предложена модель активных кислотно-основных центров на поверхности данных образцов [4]. На поверхности присутствуют центры трёх типов: льюисовские основные с pKa –0,29, бренстедовские кислотные с pKa 0 –7 (Cu_xS-H), бренстедовские основные с pKa 7–14 (Zn-OH)

Количество льюисовских основных центров может характеризовать содержание вакансий цинка, а количество бренстедовских оснований – вакансий серы, что позволяет оценивать совершенство кристаллической структуры ЭЛФ.

Бренстедовские основные центры с pKa 10,5…14 на поверхности цинк-сульфидных ЭЛФ имеют строение Zn-OH. Их количество характеризует содержание на поверхности ЭЛФ вакансий серы Vs. Бренстедовские кислотные центры с pKa 2,5…5,0 имеют строение Cu_xS-H и их количество может характеризовать содержание фазы сульфида меди на поверхности ЭЛФ.

Все синтезированные вещества люминесцируют, положение максимума люминесценции не зависит от количества отмывок образца [5]. Образцы, подверженные различным отжигам, характеризуются зеленой люминесценцией. Количество отмывок более двух раз, не оказывает заметного влияния на спектр люминесценции, однако интенсивность люминесценции имеет небольшой рост.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00998 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанкин О.Н., Марковский, И.А. Миронов Л.Я. Неорганические люминофоры. Л: Химия – 1975. – 192 с.
2. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа – 2000. – 494с
3. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Том. ун-та – 2007. – 284 с.
4. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // Журнал прикладной химии. – 2010. - Т. 83. – № 11. –С. 1170–1177.
5. Огурцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В., Ерузин А.А., Минакова Т.С., Высикайло Ф.И., Беляев В.В. Получение люминесцентных структур ядро/оболочка ионно-плазменным мотодром. //Неорганические материалы, 2015, том 51, № 4., С. 1–7.

МЕТОД СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

К.Е. Исакова

Научные руководители: профессор, к.х.н. Е.Г. Ковалева[1], профессор, д.х.н. Л.С. Молочников[2]

[1]Уральский федеральный университет,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620002

[2]Уральский государственный лесотехнический университет,

Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, 620100

E-mail: ms.isakova.93@mail.ru

pH-PROBE TECHNIQUE IN THE STUDY OF ELECTRO SURFACE PROPERTIES OF MODIFIED XEROGELS BASED ON THE IV GROUPS ELEMENTS

K.E. Isakova

Scientific supervisor: Prof., Dr. E.G. Kovaleva[1], L.S.Molochnikov[2]

[1]Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620002

[2]Ural State Forest Engineering University, Russia, Yekaterinburg, Siberian Highway, 37, 620100

E-mail: ms.isakova.93@mail.ru

Abstract. *This paper is devoted to the study of the effect of modifying TiO_2 u ZrO_2 xerogels with powder cellulose and Cu(II) ions on surface charge and electrical potential of the composite materials by pH spin probe method based on EPR of pH-sensitive nitroxide radicals.*

Ксерогели элементов IV группы находят широкое применение в качестве катализаторов, сорбентов или покрытий с различными специфическими свойствами. Эти материалы используют не только в исходном, но и модифицированном виде. **Целью данной работы** являлось изучение влияния модифицирования ксерогелей TiO_2 и ZrO_2 порошковой целлюлозой (ПЦ) и ионами Cu^{2+} (для ксерогеля TiO_2) на заряд поверхности и электрический потенциал полученных композиционных материалов (КМ) методом спинового *pH* зонда, основанного на ЭПР спектроскопии *pH* – чувствительных нитроксильных радикалов. В качестве спинового зонда использовался нитроксильный радикал 4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил с pH – чувствительностью в диапазоне от 2 до 7,5 *pH*, синтезированный в институте органической химии СО РАН.

На рис.1 представлены кривые титрования «быстро и медленно движущихся» молекул НР в исследованных чистых (немодифицированных) ксерогелях, кривые титрования для ПЦ и радикала в водном растворе – градуировочная кривая. Ранее было показано [1,2], что сдвиг кривой титрования НР влево относительно ГК указывает на положительный заряд поверхности материала, в свою очередь, сдвиг кривой титрования этого же НР вблизи поверхности твердого тела вправо говорит об отрицательном заряде поверхности. Из двух рассмотренных ксерогелей наибольший электрический потенциал поверхности имеет ZrO_2. Кривая титрования НР в ксерогеле на основе TiO_2 лежит левее, ближе к ГК, что говорит об уменьшении отрицательного электрического потенциала поверхности. Таким

образом, электрический потенциал поверхности исследованных ксерогелей в протонированной и депротонированной формах уменьшается в ряду $ZrO_2 < TiO_2$. Следует отметить, поскольку поверхность ПЦ во всем диапазоне чувствительности НР заряжена положительно, то осаждение ксерогелей диоксидов на поверхности ПЦ изменение соотношений $ЭО_2$:ПЦ должны вызывать изменения заражённости поверхности полученных КМ в широких пределах.

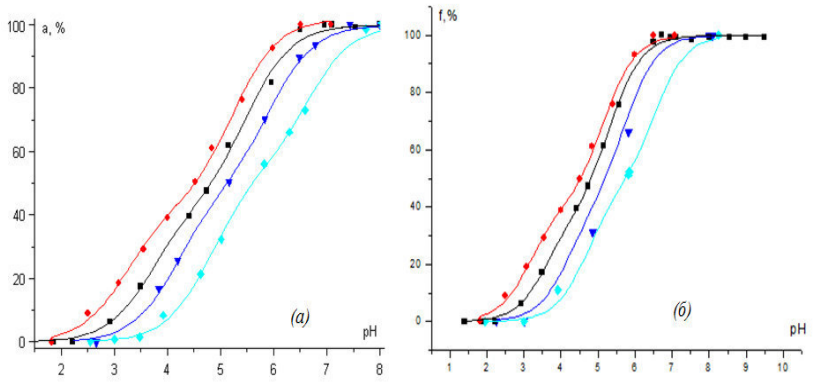


Рис. 1. Кривые титрования нитроксильного радикала в водном растворе (■), ПЦ (●), ксерогелях TiO_2 (▼), ZrO_2 (♦) по данным (а) «быстро» и (б) «медленно движущихся» молекул

Кривые титрования НР для чистого ксерогеля и композиционных материалов *TiO_2:ПЦ(30%)* и *TiO_2:ПЦ(47%)* лежат правее ГК НР (рис.2). При этом с увеличением доли ПЦ происходит сдвиг кривой титрования НР в КМ влево, т.е. в сторону ГК. Это говорит о том, что отрицательный заряд поверхности КМ материалов уменьшается по сравнению с чистым, без добавления ПЦ, ксерогелем *TiO_2*. Кривая титрования НР для КМ *TiO_2:ПЦ(57%)* лежит левее ГК НР. Данное положение кривой говорит о том, что КМ с самым высоким содержанием ПЦ имеет положительную заряженность поверхности. Анализ анизотропного сигнала [1] дает прямую возможность экспериментальным путём измерить электрический потенциал поверхности, т.к. молекулы «медленно движущихся» НР расположены непосредственно вблизи поверхности образца.

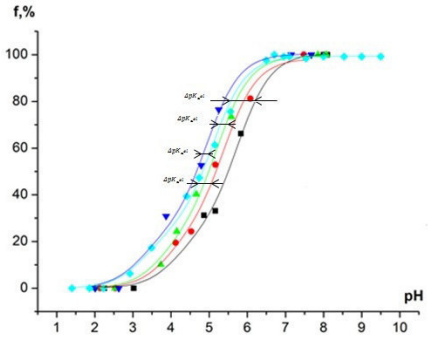


Рис. 2. Кривые титрования НР в водном растворе (♦), ксерогеле TiO_2 (■) и КМ TiO_2:ПЦ: TiO_2:ПЦ(30%) (●), TiO_2:ПЦ(47%) (▲), TiO_2:ПЦ(57%) (▼)

Численное значение расстояния между кривыми титрования радикала в образцах и ГК, имеющие соответствующие pK_a (ΔpKa^{el}) , определяет электрический потенциал (1) в месте нахождения фрагмента радикала и рассчитывается по формуле:

$$\varphi_\delta = -2,3 \times R \times T \times \frac{\Delta pK_{a^{el}}}{F}, \quad (1)$$

где R- газовая постоянная, T- температура, K, F- число Фарадея. Результаты расчетов потенциалов положительно и отрицательно заряженной поверхности чистых диоксидов титана и циркония и КМ на их основе представлены в таблице1[3]. Аналогичная тенденция сохраняется для образцов на основе ZrO_2.

Таблица 1

Электрический потенциал поверхности чистого ксерогеля и КМ но основе диоксида титана

Образец	pK_{a1}±0.08	pK_{a2}±0.08	ΔpK_{a1}	$\varphi_{\delta 1}$ ±6, мВ	ΔpK_{a2}	$\varphi_{\delta 2}$ ±6, мВ
TiO_2	5,75	4,17	0,41	-24	0,41	-24
TiO_2:ПЦ(30%)	5,68	4,10	0,34	-20	0,34	-20
TiO_2:ПЦ(47%)	5,58	4,00	0,24	-14	0,24	-14
TiO_2:ПЦ(57%)	5,10	3,58	-0,24	14	-0,18	10

В результате исследования было установлено, что кривые титрования НР для КМ, содержащих ионы Cu^{2+}, лежат левее ГК НР, что свидетельствует о положительной заряженности поверхности образцов. С ростом содержания ионов меди (II) (с 0,33 до 0,8 ммоль Cu^{2+}/г. ксерогеля) также возрастает значения $pH_{внутр.}$ по сравнению с $pH_{внеш}$.

В работе проведена оценка кислотно-основных свойств, заряда и потенциала поверхности исходных и модифицированных порошковой целлюлозой и ионами Cu(II) материалов на основе TiO_2 и ZrO_2. Так как в ходе модифицирования поверхности исходных ксерогелей образцов порошковой целлюлозой и ионами Cu^{2+} меняется их удельная поверхность, ее заряд и потенциал, следует ожидать изменения их (образцов) каталитической активности и адсорбционных свойств, а также прогнозировать, что полученные материалы могут найти широкое применение в промышленности в качестве перспективных катализаторов и адсорбентов многих химических реакций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00898).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкина, Е.Л. Электрохимические свойства мезопористых молекулярных сит: измерение и анализ с помощью метода спинового pH-зонда. – Дис.кан.х.н. – Челябинск. – 2009.–-131 с.
2. Molochnikov, L.S. Direct measurement of H^+ Activity inside Cross-Linked Functional Polymers Using Nitroxide Spin Probes / L.S. Molochnikov, E.G. Kovaleva, I.A. Grigor'ev, A.A. Zagorodni // J.Phys. Chem. B. – 2004. – V.108. – № 4. – P. 1302–1313.
3. Исакова К.Е., Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Байтимиров Д.Р., Конев С.Ф. Электростатические и кислотно-основные свойства композиционных материалов на основе диоксидов элементов IV группы модифицированные порошковой целлюлозы по данным спиновых pH зондов. XXXIII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. 16–19 ноября 2015 года, пансионат «Березки» (Московская область). – 30с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ Zn- И Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Казакбаева[1], Е.Г. Комарова[2]

Научный руководитель: аспирант Е.Г. Комарова[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: aigerim_@bk.ru

INVESTIGATION OF SURFACE MORPHOLOGY AND TOPOGRAPHY OF Zn- AND Cu-CONTAINING CALCIUM PHOSPHATE COATINGS

A.A. Kazakbaeva[1], E.G. Komarova[2]

Scientific Supervisor: Postgraduate E.G. Komarova[2]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634055

E-mail: aigerim_@bk.ru

Abstract. *The investigation of the surface morphology and topography of Zn- and Cu-containing calcium phosphate coatings on the titanium deposited by the micro arc oxidation method under different process voltages has been performed. With increasing of the process voltage from 200 to 300 V the thickness, mass and roughness of the coatings grow linearly from 35 to 110 μm, from 10 to 28 mg, and from 2 to 6 μm, respectively. In this case, the structural elements increase in sizes and destruct, and new plate-like crystals form on the half-spheres, and total porosity decrease linearly from 13 to 9 %.*

Внедрение искусственных материалов в медицине выдвинуло в число первоочередных и важнейших проблему биологической совместимости, так как помимо требуемых функциональных характеристик, физико-химических и технологических свойств они должны быть полностью биосовместимыми с тканями и организмом в целом. Другой серьезной проблемой в области биомедицины является бактериальная инфекция медицинских имплантатов. Покрытия, содержащие кальцийфосфатные (КФ) соединения, а также антибактериальные неорганические агенты позволяют улучшить биосовместимость имплантатов с костной тканью и минимизировать опасность развития патогенных микроорганизмов [1]. Наиболее технологичный и популярный метод модификации поверхности металлов и сплавов – микродуговое (или плазменно-электролитическое) оксидирование (МДО). При формировании покрытий данным методом к основным свойствам, определяющим их поведение в живом организме, относятся: топография, морфология, смачиваемость и химический состав.

Целью работы было исследование морфологии и рельефа поверхности КФ покрытий, а также Zn- и Cu-содержащих КФ покрытий, полученных методом МДО при различных напряжениях процесса.

В эксперименте использовались образцы из технически чистого титана ВТ1-0, имеющие форму пластин размером 10×10×1 мм^3. МДО образцов проводилось на установке MicroArc–3.0 с импульсным

источником питания в электролите на основе 30% водного раствора ортофосфорной кислоты, карбоната кальция с добавлением ГА различного состава. ГА стехиометрический ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), а также Zn- и Cu-замещенный ГА с концентрацией заместителей 0,1 моль ($Ca_{9.9}Zn_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{9.9}Cu_{0.1}(PO_4)_6(OH)_2$) были получены механохимическим синтезом в планетарной мельнице АГО-3 [2]. Нанесение КФ покрытий проводили в анодном режиме при варьировании напряжения процесса в диапазоне 200-300 В. Остальные электрофизические параметры были определены ранее [3]: длительность импульсов – 100 мкс, частота импульсов – 50 Гц, время нанесения покрытий – 10 мин.

Морфологию поверхности КФ покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Zeiss LEO EVO 50. Шероховатость покрытий измеряли на Профилометре-296 по параметру *Ra*, среднему значению шероховатости в пределах нескольких длин участков измерений (ГОСТ 2789-73). Общая пористость оценивалась металлографическим методом, как отношение суммарной длины отрезков, попадающих на поры, к общей длине секущих линий [3].

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности кальцийфосфатных (КФ), Zn-содержащих (Zn-КФ) и Cu-содержащих (Cu-КФ) покрытий, нанесенных при напряжении процесса 200 и 300 В. Морфология поверхности всех типов покрытий, полученных при напряжении процесса 200 В, во многом подобна и представлена сфероидальными образованиями со сквозными порами (рис. 1, *а–в*). Повышение напряжения до 300 В приводит к увеличению размеров сфер и пор. При этом в Zn-КФ и Cu-КФ покрытиях происходит частичное разрушение структурных элементов с образованием кристаллов пластинчатой формы на поверхности полусфер и осколков. Выполненные ранее исследования показали, что данные пластинчатые кристаллы соответствуют кристаллической фазе монетита ($CaHPO_4$), формирующейся в покрытиях при высоких напряжениях процесса [4]. Показано, что с повышением напряжения процесса МДО толщина, масса и шероховатость покрытий увеличиваются линейно (рис. 2, *а – г*). При этом значения этих параметров для Zn-КФ и Cu-КФ покрытий (толщина – 45÷110 мкм, масса – 13÷28 мг, шероховатость – 3÷6 мкм) больше, чем для КФ покрытий (толщина – 35÷80 мкм, масса – 10÷21 мг, шероховатость – 2÷4 мкм), что предположительно обусловлено включением дополнительных элементов Zn и Cu в состав покрытий. Однако с повышением напряжения процесса общая пористость покрытий уменьшается линейно от 13 до 9 % в результате разрушения элементов структуры.

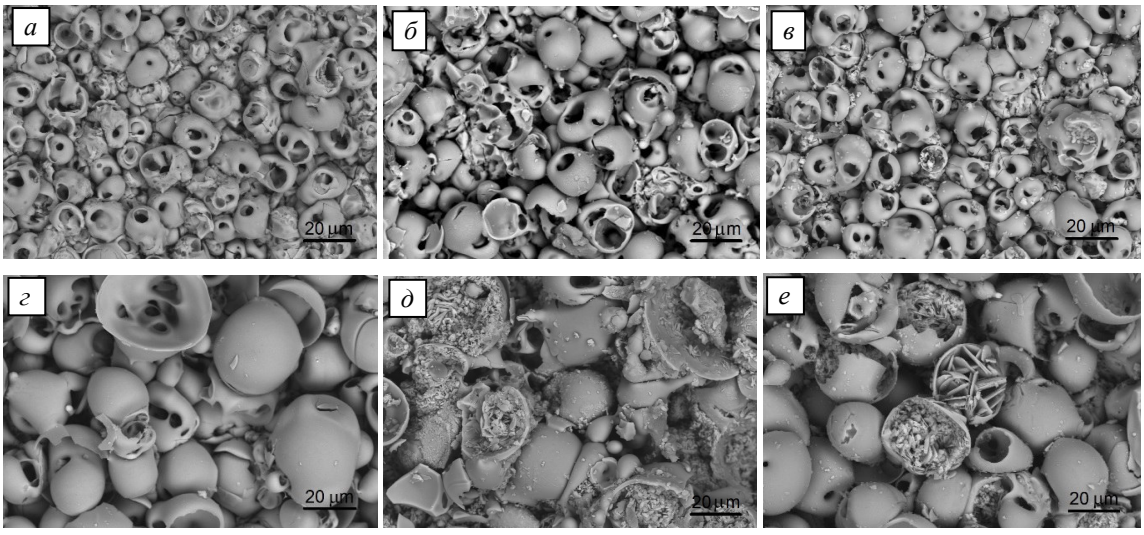


Рис. 1. РЭМ- изображения КФ (а, г), Zn-КФ (б, д) и Cu-КФ (в, е) покрытий, нанесенных при напряжениях процесса: 200 В (а - в) и 300 В (г - е)

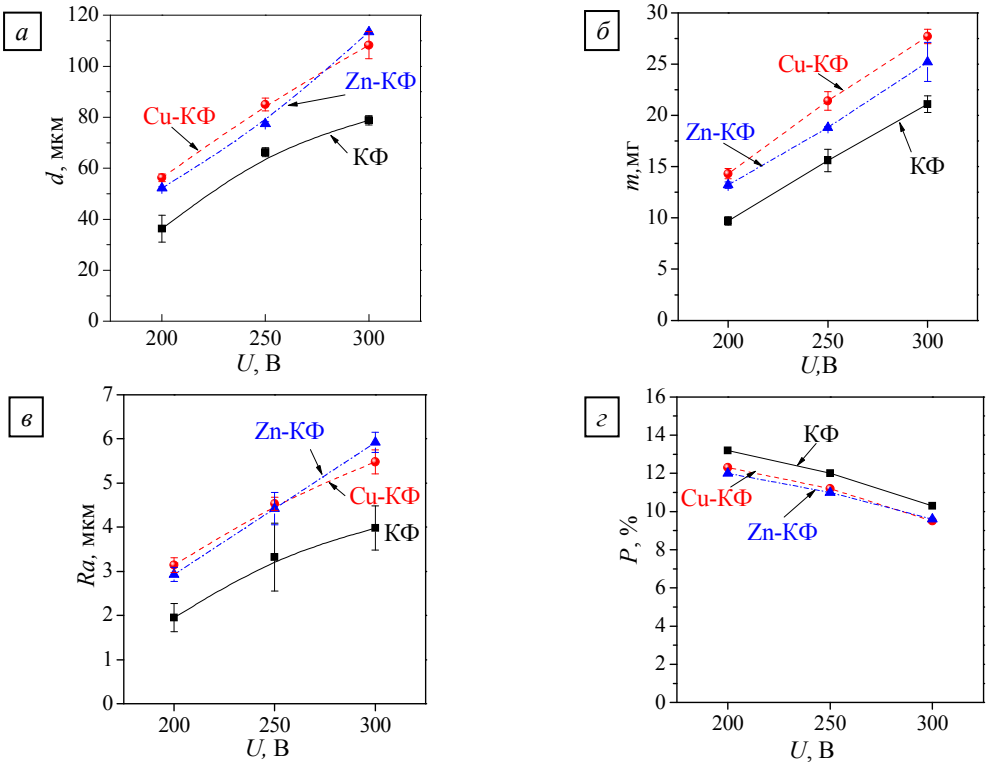


Рис. 2. Зависимости толщины (а), массы (б), шероховатости (в) и пористости (г) КФ, Zn-КФ и Cu-КФ покрытий от напряжения процесса

Таким образом, показано, что с повышением напряжения процесса МДО от 200 до 300 В происходит изменение морфологии поверхности КФ, Zn-КФ и Cu-КФ покрытий, связанное с увеличением размеров структурных элементов, их последующим разрушением и формированием кристаллов пластинчатой формы. При этом толщина, масса и шероховатость покрытий увеличиваются линейно соответственно от 35 до 110 мкм, от 10 до 28 мг и от 2 до 6 мкм. Однако общая пористость уменьшается от 13 до 9 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013-2016 гг., проекта III 23.2.5, РФФИ №15-03-07659.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волова Т. Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://res-eff.tpu.ru/assets/images/PDF/mu-manual-2015-03-20.pdf. – 20.03.15.
2. Chaikina M.V., Bulina N.V., Ishchenko A.V., and Prosanov I.Yu. (2014). Mechanochemical synthesis of SiO_4^{4-}-substituted hydroxyapatite, part I – kinetics of interaction between the components // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. Vol. 2014. – P. 4803–4809.
3. Биокомпозиты на основе кальцийфосфтаных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация / Под ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.
4. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Чайкина М.В., Чебодаева В.В. Структура и свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе цинк- и медь-замещённого гидроксиапатита // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т.58. – №9/3. – С.117–121.

ВЛИЯНИЕ ФЛЮСОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛУМИНА АК7ч. Часть 1

Л.А. Казанцева[1], А.П. Зыкова[2]

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zykovaap@mail.ru

INFLUENCE FLUXES WITH DIFFERENT COMPOSITION ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al–7%Si SILUMIN. Part 1

L.A. Kazantseva[1], A.P. Zykova[2]

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Kurzina[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zykovaap@mail.ru

Abstract. *The paper presents the results of experimental studies AK7ch alloy before and after modification by industrial modifier K_2ZrF_6 and foreign flux. It was shown that the modification AK7ch alloy leads to a uniform distribution and reduction of the structural components, grinding and changing of the shape of Fe-containing phases. It is shown that all modified samples are characterized by an increase in mechanical properties.*

Особый интерес представляют сплавы системы Al-Si (силумины), которые характеризуются хорошими литейными, а также технологическими и механическими свойствами. В настоящее время металлургическому модифицированию Al–Si-сплавов, в частности АК7ч, посвящено много работ [1–6]. Представлены экспериментальные данные по модифицированию силуминов составами различных солей, стронцием, серой, фосфором, никелем и т.д. В производственных условиях машиностроительных предприятий в основном применяют флюсы на основе солей натрия, калия и K_2ZrF_6, которые обеспечивают одновременное рафинирование и модифицирование расплава, вызывая сильное измельчение зерна [2]. Зачастую литейные цеха используют зарубежные флюсы, стоимость которых значительно превышает российские аналоги. Поэтому целью работы являлось изучение влияния промышленного K_2ZrF_6 и зарубежного флюса «Arsal 2120» на структурно-фазовое состояние и механические характеристики сплава АК7ч.

При модифицировании сплава АК7ч применяли модифицирующие смеси различного химического состава: 1) промышленный флюс состава K_2ZrF_6 (образец *А-2*); 2) зарубежный флюс «Arsal 2120» состава, масс. %: 20,9 O; 20,2 Cl; 19,8 F; 18,8 Na; 14,4 K; 2,9 S; 2,3 Si; 0,4 Mg; 0,1 Al; 0,1 Ca; 0,03 Cr; 0,04 Br; 0,02 Fe; 0,01 P (образец *А-3*). Контрольным образцом служил исходный сплав АК7ч (образец *А-1*). Для изучения структурно-фазового состава Al–Si-образцов использовали растровый электронный

микроскоп «Vega II LMU», совмещенный с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) «INCA Energy 350». Механические испытания на растяжение осуществляли на разрывной машине УММ-5.

В структуре исходного АК7ч обнаружены ярко выраженные скопления эвтектики (α-Al+β-Si) и разнозернистость дендритов α-Al, которая лежит в пределах ~13–93 мкм (рис. 1 *а*). Средний размер дендритов α-Al составляет ~31 мкм, кристаллов Si – 12,5 мкм (рис. 1 *в*). Фаза α-(AlFeSi) кристаллизуется в виде тонких прожилок скелетообразной формы с размером отдельных элементов ~ 15 мкм, а фаза β-(Al_5FeSi) имеет форму грубодисперсных пластин длиной ~ 70 мкм (рис. 1 *б*). При проведении локального РЭДМА было также установлено, что в твердом растворе α-Al в небольших количествах присутствуют Si, Cu и Zn, а в фазах α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi) – примеси Ni, Zn, Cu, Mg и Mn.

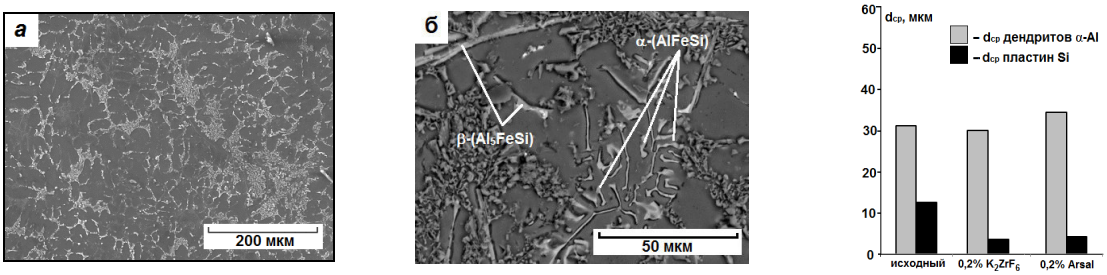


Рис. 1. Микроструктура исходного сплава АК7ч

Введение в расплав АК7ч промышленного флюса K_2ZrF_6 оказывает существенное влияние на формирование структуры исследуемых образцов (рис. 2 *а, б*): наблюдаются отсутствие скоплений эвтектики (α-Al+β-Si) и сокращение диапазона размеров кристаллов Si в 2 раза (~11–40 мкм). Средний размер кристаллов Si в образце *А-2* уменьшился более чем в 3 раза и составил ~3,6 мкм (рис. 1 *в*). Изменился и характер распределения и формирования фаз α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi). По данным РЭМ, в режиме фазового контраста видно, что Fe-содержащие фазы присутствуют, что также подтверждается спектрами РЭДМА. Однако установить тип фазы не представляется возможным, и требуются дополнительные исследования. Размер Fe-содержащих фаз уменьшился и составил ~23 мкм. Также установлено, что в Fe-содержащих фазах присутствуют примеси Ni, F, Mg, Mn и C.

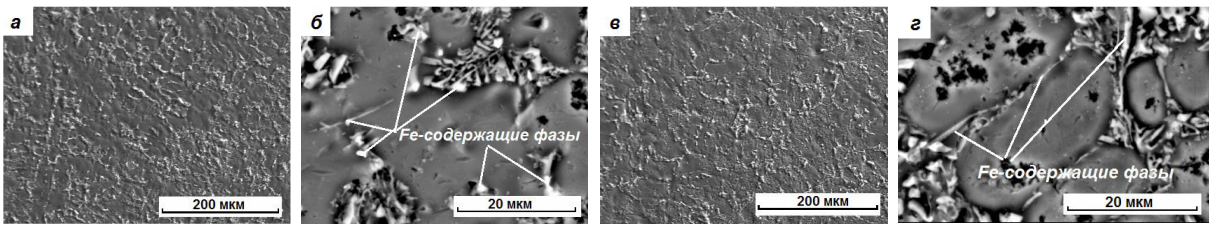


Рис. 2. Микроструктура сплава АК7ч с модификаторами: а, б – 0,2 % K_2ZrF_6; в, г – 0,2 % флюс «Arsal 2120»

При модифицировании сплава АК7ч зарубежным флюсом «Arsal 2120» («Schafer», Германия) в количестве 0,2 мас.% также наблюдаются значительное измельчение кристаллов Si, изменение формы и размера Fe-содержащих фаз (рис. 2 *в, г*). Распределение размеров Si лежит в пределах ~1–20 мкм, что существенно ниже по сравнению с другими образцами, при этом $d_{ср}$ ~ 4 мкм (рис. 1 *в*). Размер дендритов

α-Al составляет ~35 мкм, что сравнимо с другими образцами (рис. 1 *в*). Fe-содержащие фазы α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi), так же как и в других модифицированных образцах, формируются в виде пластин различной длины, средний размер составляет ~26 мкм. По данным РЭМ, как и в предыдущем случае, установить тип Fe-содержащих фаз не представлялось возможным. Анализ спектров РЭДМА показывает, что в Fe-содержащих фазах присутствуют Mn, Mg и, в некоторых случаях C.

Известно, что силумины с грубоигольчатой эвтектикой вследствие большой хрупкости кремния и наличия Fe-содержащих фаз характеризуются невысокими механическими свойствами. В таблице 1 приведены результаты исследований механических свойств отливок, полученных при модифицировании сплава АК7ч различными МС, а также данные согласно ГОСТ 1583-93. Для образца *А-2* наблюдается увеличение временного сопротивления разрыву и повышение пластичности в 2,5 раза по сравнению с исходным образцом. Введение в расплав силумина 0,2 мас. % зарубежного флюса «Arsal 2120» приводит к снижению $\sigma_в$ и повышению δ, что по-видимому связано с увеличением размеров дендритов α-Al и уменьшением размеров кристаллов Si и Fe-содержащих фаз.

Таблица 1

Механические свойства исходного сплава АК7ч и после введения флюсов

Образец	Состояние сплава АК7ч	Временное сопротивление разрыву $\sigma_в$, кгс/мм^2	Относительное удлинение δ, %	Твердость, НВ
А-1	Исходный	20,6	1,3	73
А-2	0,2 мас. % K_2ZrF_6	22,0	3,7	69
А-3	0,2 мас. % Arsal 2120	18,5	2,5	48

Таким образом, исследовано влияние промышленного и зарубежного флюсов на структурно-фазовое состояние сплава АК7ч. Установлено, что после модифицирования у всех образцов наблюдаются отсутствие скоплений эвтектики (α-Al+β-Si) и равномерное распределение размеров дендритов α-Al. Также отмечается уменьшение размеров кристаллов Si, содержания и размеров Fe-содержащих фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доценко Ю.В., Селиверстов В.Ю. Влияние комплексной технологии на свойства отливок из сплава АК7ч с повышенным содержанием железа // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение. – 2011. – Т. 54. – № 6/5. – С. 45–48.
2. Деев В.Б., Пономарева К.В., Прохоренко А.В., Алхимов В.Н., Махина О.В. Эффективные способы модифицирования структуры литейных сплавов // Сборник научных трудов РАЕН. – 2013. – Т. 31. – С. 44–48.
3. Семенихин Б.А., Петридис А.В., Куприянова И.Ю. Возможность использования комплексного модификатора длительного действия на основе нанопорошков для повышения качества отливок из алюминиевых сплавов // Сборник научных трудов КГТУ. – 2011. – С. 35–39.
4. Чернега Д.Ф., Могилатенко В.Г. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина // Литейное производство. – 2002. – № 12. – С. 6–8.
5. Li Q., Xia T., Lan Y., Zhao W., Fan L., Li P. Effect of in situ γ-Al2O3 particles on the microstructure of hypereutectic Al–20% alloy // Alloys Compounds. – 2013. – Vol. 562. – P. 25–32.
6. Molina C.M., Valdes A.F., Valdez R.M. et al. Modification of Al–Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 815–818.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛУМИНОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ В РАСПЛАВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ. Часть 2

Л.А. Казанцева[1], А.П. Зыкова[2]

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zykovaap@mail.ru

RESEARCH MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILUMIN WHEN INTRODUCED INTO THE MELT OF ULTRAFINE POWDER. Part 2

L.A. Kazantseva[1], A.P. Zykova[2]

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Kurzina[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zykovaap@mail.ru

Abstract. *The paper presents the results of experimental studies AK7ch alloy before and after modification by modifying a mixture of oxide-based refractory metals and cryolite and foreign flux. It was shown that the modification AK7ch alloy leads to a uniform distribution and reduction of the structural components, grinding and changing of the shape of Fe-containing phases. It is shown that all modified samples are characterized by an increase in mechanical properties.*

Использование в промышленности (строительстве, транспорте, авиастроении и т.д.) алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов становится все более разнообразным. Известно [1, 2], что наличие в Al-Si сплаве таких примесей, как Fe и Si, образующих нерастворимые в α-твердом растворе фазы, приводит к снижению его пластичности, вязкости разрушения и т.д. При формировании эвтектики кремний, как правило, выделяется в виде грубых кристаллов игольчатой и пластинчатой формы, что способствует ухудшению эксплуатационных характеристик изделий. Содержание Fe в сплаве системы Al–Si также является причиной резкого снижения механических и эксплуатационных свойств отливок, так как Fe-содержащие фазы имеют грубокристаллическое строение и отрицательно сказываются в первую очередь на относительном удлинении сплава [3]. Вредное влияние Fe-содержащих фаз может быть уменьшено снижением их доли до 0,1–0,3 об.%, а также путем повышения дисперсности кремниевой эвтектики и Fe-содержащих фаз за счет модифицирования сплава [2, 3]. В предыдущем докладе было отмечено и показано, что Al–Si-сплавы можно модифицировать составами различных солей, стронцием, серой, фосфором, никелем и т.д. Кроме того, зачастую используются зарубежные флюсы. Актуальным направлением в области модифицирования также является применение ультрадисперсных частиц различных химических составов [4, 5]. При таком модифицировании частицы

порошка, благодаря малому размеру, хорошо усваиваются расплавом, равномерно распределяются по объему и в дальнейшем являются центрами кристаллизации [6]. Однако вопросы, связанные с влиянием ультрадисперсных модификаторов на изменение структуры, фазового состава и механических свойств силуминов, остаются малоизученными и открытыми. Поэтому целью работы являлось изучение влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных оксидов тугоплавких металлов и криолита на структурно-фазовое состояние и механические характеристики сплава АК7ч в сравнении зарубежным модификатором.

Объектом исследования был сплав марки АК7ч (химический состав – по ГОСТ 1583-93). При модифицировании сплава АК7ч применяли следующие модифицирующие смеси: 1) на основе ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита со средним размером частиц $d_{ср}$=0,7 мкм (следующего состава масс. %: 46,5 F; 14,3 O; 11,6 Na; 9,6 Al; 6,7 Zr; 5,8 Ti; 3,3 K; 2,2 Ca); 2) зарубежный флюс «Arsal 2120» состава, масс. %: 20,9 O; 20,2 Cl; 19,8 F; 18,8 Na; 14,4 K; 2,9 S; 2,3 Si; 0,4 Mg; 0,1 Al; 0,1 Ca; 0,03 Cr; 0,04 Br; 0,02 Fe; 0,01 P. Контрольным образцом служил немодифицированный (исходный) образец (*А-1*) сплава АК7ч. Для изучения структурно-фазового состава Al–Si-образцов использовали растровый электронный микроскоп «Vega II LMU», совмещенный с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) «INCA Energy 350». Механические испытания на растяжение осуществляли на разрывной машине УММ-5.

Структура и механические свойства исходного сплава АК7ч приведены в предыдущем докладе. Микроструктура сплава АК7ч (рис. 1 *а*, *б*) после введения 0,4 мас.% УДП оксидов металлов и криолита состоит из слаборазветвленных дендритов α-Al, размеры которых не изменились по сравнению с исходным образцом и составляют ~31 мкм (рис. 1 *в*). Средний размер кристаллов Si уменьшился до ~8,9 мкм (рис. 1 *в*). По данным РЭМ и РЭДМА, при просмотре образцов в режиме фазового контраста видно, что Fe-содержащие фазы присутствуют, но их размер и форма значительно изменились (рис. 1 *б*): $d_{ср}$ снизился до ~15 мкм. По результатам РЭДМА, в Fe-содержащих фазах присутствуют такие примеси, как Mn, Ni, Cu, Mg, а в некоторых случаях и C, что указывает на возможность образования карбидов. В твердом растворе α-Al, так же как и в исходном образце, присутствуют Si, Cu и Zn, причем содержания элементов в исходном образце и образце после введения 0,4 мас. % УДП практически совпадают, – это свидетельствует о том, что введение МС не сказалось на твердом растворе α-Al, но повлияло на размер кристаллов Si, форму и размер Fe-содержащих фаз.

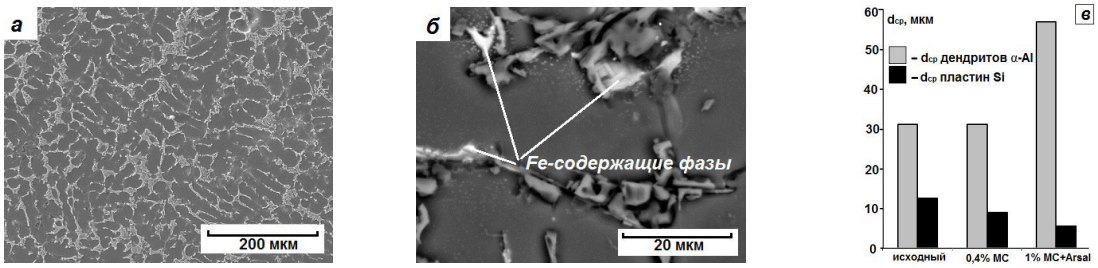


Рис. 1. Микроструктура сплава АК7ч с модификатором: а, б – 0,4 % УДП; в – гистограмма распределения средних размеров дендритов α-Al и кристаллов Si при введении модификаторов

На основе экспериментальных данных, представленных в предыдущем докладе было принято решение приготовить смесь из УДП и зарубежного флюса «Arsal» в соотношении 50:50 и модифицировать ею сплав АК7ч. Микроструктура отливок после введения МС, состоящей из 0,5 % УДП

на основе тугоплавких частиц оксидов металлов и криолита и 0,5 % зарубежного флюса «Arsal 2120», характеризуется увеличением размеров дендритов α-Al и снижением размеров кристаллов Si и Fe-содержащих фаз (рис. 2). У дендритов α-Al $d_{ср}$ ~ 57 мкм, что в 1,5 раза больше по сравнению со всеми образцами, при этом у кристаллов Si $d_{ср}$ ~ 5,5 мкм, т.е. уменьшился. Так же как и в других модифицированных образцах, методами РФА и РЭДМА установить тип Fe-содержащих фаз не представлялось возможным. В образце они формируются в виде грубодисперсных пластин со средним размером ~36 мкм. По данным спектров РЭДМА, в Fe-содержащих фазах присутствуют примеси Mn, Mg, F, Ni и C (рис. 2 *б*).

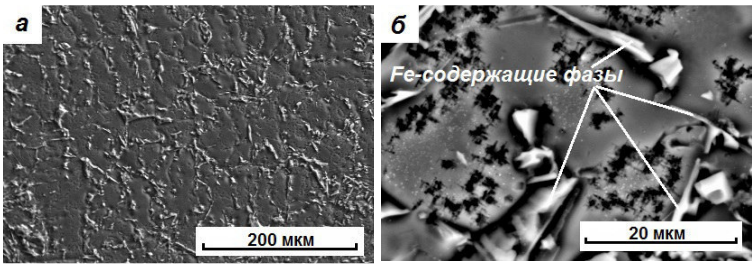


Рис. 2. Микроструктура сплава АК7ч с 0,5 % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % флюса «Arsal 2120»; а – режим вторичных электронов; б – режим отраженных электронов

Испытания модифицированных образцов на растяжение показали, что для всех модифицированных образцов характерно увеличение относительного удлинения, при этом временное сопротивление разрыву для них различно. Интересные значения показателей получены для образца, модифицированного смесью 0,5 % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % флюса «Arsal 2120», так как образец имеет низкое значения твердости – 39 НВ и $\sigma_в$=14,4 кгс/мм^2, но самые высокие δ=8,4 %. Для образца, модифицированного УДП $\sigma_в$ составляет 20 кгс/мм^2, что аналогично исходному образцу, а δ увеличилось и составило 2 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строганов Г.В., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия. – 1977.
2. Yuansheng R., Hong Y., Zhi H. Modification of eutectic silicon and β-Al5FeSi phases in as-cast ADC12 alloys by using samarium addition // J. Rare Earths. – 2013. Vol. 31. – № 9. – P. 916.
3. Доценко Ю.В., Селиверстов В.Ю. Влияние комплексной технологии на свойства отливок из сплава АК7ч с повышенным содержанием железа // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение. – 2011. – Т. 54. – № 6/5. – С. 45.
4. Li Q., Xia T., Lan Y., Zhao W., Fan L., Li P. Effect of in situ γ-Al2O3 particles on the microstructure of hypereutectic Al–20% alloy // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 577. – P. 232.
5. Molina C.M., Valdes A.F., Valdez R.M., Torres J.T., Rosales N.R., Estrada R.G. Modification of Al–Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection // Mater. Lett. – 2009. – Vol. 63. – P. 815.
6. Чернега Д.Ф., Могилатенко В.Г. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина // Литейн. пр-во. – 2002. – № 12. – С. 6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ ГИДРИДОВ РЗЭ-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Полянская, М.Е. Калаев, П.Б. Молоков, В.И. Сачков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Л. Софронов
Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
Россия, г. Северск, пр. Коммунистический, 65, 636036
E-mail: c777Mikael@mail.ru

RESEARCH OF THE CORROSION PROCESS OF NANODISPERSED HYDRIDES OF MATERIALS CONTAINING RARE-EARTH METALS

M.E. Kalaev, E.Y. Kartashov, P.B. Molokov, V.I. Sachkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.S. Buynovskiy
Seversk Technological Institute NRNU MEPhI, Russia, Seversk, Communistic prospectus, 65, 636036
E-mail: c777Mikael@mail.ru

***Abstract**. Production of permanent magnets on the basis of rare earth elements is implemented by means of powder metallurgy, therefore a technologically important operation is the multistage mechanical crushing of materials to the extent of domains. The promising technique of crushing of magnetic materials is their consistent hydrogenation-dehydrogenation that allows obtaining nano-dispersed powders which are stable enough in air. Hydrogenation apparatuses, as opposed to conventional grinding machines, do not comprise motion works and their producing capacity is much higher. Hydrogenation process does not require any additional preparation of materials and it excludes undermilling and overmilling as well as material oxidation. The paper presents the results of investigation on the corrosion stability of nano-dispersed hydrides of magnetic materials at different atmospheric humidity, as well as in acid and alkaline solutions. The phase compound of corrosion products is determined. Guidelines on hydride powder storage are given.*

Процесс гидридного измельчения сплавов Nd-Fe-B осуществляется путем дробления слитка магнитного сплава на куски размером 10–20 мм и обработки их водородом. Этот процесс известен как водородная декрипитация (HD). При этом происходит гидрирование межзёренной богатой неодимом фазы и ее деструкция. После гидрирования материал легко разрушается в порошок до размеров доменов 1–3 мкм. За время процесса не происходит окисления прогидрированного продукта, измельчение идёт, в основном, по границам зёрен основной магнитной фазы $Nd_2Fe_{14}B$.

В последние несколько лет ведутся активные исследования по разработке метода твёрдофазного синтеза магнитных материалов на основе РЗМ [1]. Метод основан на взаимодействие нанопорошков исходных компонентов магнитного материала с активированной поверхностью. Частицы преодолевают активационный барьер и образуются кристаллы магнитной фазы. Полученные кристаллы обладают высокой анизотропией, при этом из технологического цикла исключается операция сплавления компонентов. В работе [1] показано, что водород, отщепляемый в ходе измельчения, облегчает

твёрдофазное взаимодействие между железом и неодимом, а магнитные характеристики синтезированных порошков превосходят характеристики порошков, полученных обычным HD способом.

Одним из направлений твёрдофазного синтеза магнитных материалов является твёрдофазное легирование (ТФЛ), который можно использовать, в перспективе и для синтеза магнитной фазы. Легирующая добавка вводится на этапе помола магнитного сплава и равномерно распределяется по всей массе порошка.

Ранее проведенные исследования показали, что порошки магнитных материалов с содержанием Nd до 35 % мас., полученные методом HD не подвергались заметному коррозионному разрушению в сухой атмосфере в отличие от механически измельченных порошков тройного сплава Nd-Fe-B, требующих для хранения и транспортировки защитной атмосферы или вакуума [2, 3]. Однако для рекомендаций по их использованию для ТФЛ необходимо провести более детальные исследования этого процесса. В данной работе как раз и приведены результаты исследований по коррозионной устойчивости продуктов гидрирования магнитных материалов с содержанием редкоземельного компонента (40 – 80 % мас.).

Исследование коррозионной устойчивости гидридов при различной влажности атмосферы

Объектами исследований служили нанодисперсные гидриды лигатур Nd-Fe различного состава, а также гидриды лигатур Dy-Fe, полученные при наработке опытных партий гидридов с влажностью менее $1 \cdot 10^{-2}$ % мас.

Методика проведения исследований заключалась в следующем: полидисперсный продукт гидрирования массой до 60 г переносили в лодочку 50×30×20 мм и помещали в термостатированный, заполненный водой эксикатор. Температуру в эксикаторе на протяжении всего эксперимента поддерживали в интервале (20±1) °С, абсолютная влажность в этом случае составляла 100%, давление паров воды было постоянным и составляло 3,2 кПа.

Периодически − раз в сутки, эксикатор вскрывали, записывали изменения прошедшие за это время на поверхности продукта, лодочку извлекали из эксикатора, взвешивали, и отбирали пробу материала для проведения рентгенофазового анализа.

В ходе проведенных экспериментов установлено, что продукты гидрирования, помещённые в такие экстремальные условия, обладают достаточно высокой гигроскопичностью. За трое суток масса образца возросла более чем на 10%, а затем практически не менялась.

Для изучения возможности и определения оптимальных условий хранения гидридов были также проведены коррозионные испытания в воздушной проточной и изолированной, инертной и водородной атмосферах. Коррозия в проточной воздушной атмосфере при комнатной температуре и колебаниях влажности от 70% до 85% протекала в первые двое суток. В дальнейшем скорость коррозии резко падала, практически до нуля. Прирост массы образцов составил около 1-1,5% мас. В изолированной атмосфере прирост массы за 14 суток составил не более 0,04% мас., что хорошо согласуется с литературными данными [4]. В атмосфере гелия и водорода процесс коррозии не наблюдался.

Исследование коррозионных свойств нанодисперсных гидридов в кислом и щелочном растворах

Оценку коррозионной устойчивости нанодисперсных гидридов лигатур Nd-Fe и Dy-Fe проводили, регистрируя изменение их массы в кислом и щелочном растворах (0,1М HCl, 0,1М NaOH).

Реакции, протекающие на межфазной границе, для разных образцов нанодисперсных гидридов отличаются существенно. Формирование продуктов коррозии хорошо заметны на кривых изменения

массы для образцов нанодисперсных гидридов Nd-Fe и Dy-Fe, где можно выделить участки на первой стадии эксперимента, характеризующиеся увеличением массы.

Из оптических фотографий порошков нанодисперсных гидридов РЗМ и железа после выдержки в кислоте видно, что размер агрегатов для образца гидрида Dy-Fe уменьшается. Для него также характерна более рыхлая структура продуктов коррозии. Очевидно, что и в реальной коррозионной среде (кислой или нейтральной) такие образцы проявят также меньшую коррозионную устойчивость.

Коррозионное поведение образцов нанодисепрсноых гидридов РЗМ и железа в щелочной среде имеет схожий характер для всех образцов, за исключением нанодисперсного гидрида Nd-Fe: порошки теряют массу плавно и, по сравнению с кислой средой, незначительно.

Все порошки нанодисперсных гидридов РЗМ и железа сохраняют металлический блеск после выдержки в щелочной среде, за исключением образца нанодисперсного гидрида Nd-Fe для которого наблюдается образование окисленных слоев и значительное уменьшение размеров агрегатов. Очевидно, что механизм коррозии этих образцов существенно отличаются как в кислой, так и в щелочной средах. Этот материал существенно быстрее реагирует с гидроксид анионами, с образование окисленных форм на поверхности: масса образца в течение первых 3-4-х суток возрастает. Затем, когда толщина прокорродировавшего слоя становится слишком большой, окисленная пленка отстает от поверхности и растворение проходит быстрее.

Таким образом, исследования по коррозии порошков гидридов показали, что: коррозионная активность гидридов лигатуры 40Nd-60Fe максимальна во влажной атмосфере, при этом продуктом коррозии является гидроксид неодима; в сухой проточной и изолированной воздушной атмосферах скорость коррозии незначительная, при этом водородная и гелиевая атмосферы полностью исключают коррозионный процесс; в кислой среде образцы нанодисперсных гидридов лигатуры Nd-Fe проявляют большую коррозионную устойчивость относительно порошков нанодисперсных гидридов лигатуры Dy-Fe; нанодисперсный гидрид Nd-Fe имеет большую склонность к образованию продуктов пассивации как в кислой, так и в щелочной средах.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (RFMEFI57814X0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meisner G. P., Panchanathan V. Study of desorbed hydrogen-decrepitated anisotropic Nd-Fe-B powder using x-ray diffraction // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76, № 10. – P. 6259–6261.
2. Masato Sagawa. 20 YEARS OF NdFeB // Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and their Applications, HPMA-04. - Annecy (France) 29 August - 2 September 2004.
3. Цыганкова Г.В., Пасечник О.Ю., Смирнова Н.Н. Анализ зарубежного опыта производства и использования высокочистых редкоземельных и тугоплавких редких металлов // Высокочистые вещества. –1991. ─№2. – С. 43–61.
4. R.N. Mulford, C.E. Holley // Journal Physic-Chemistry. – 1995. – Vol. 59. ─ P.1222.

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

М.Е. Калаев, С.С. Семенов, П.Т. Циркунов, Г.А. Фатеев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Гузеев
Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,
Россия, г. Северск, пр. Коммунистический, 65, 636036
E-mail: c777Mikael@mail.ru

RARE METALS NITRIDES SYNTHESIS POSSIBILITY AT THE LOW-TEMPERATURE PLASMA

M.E. Kalaev, S.S. Semyonov, P.T. Tsirkunov, G.A. Fateev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Guzeev
Seversk Technological Institute NRNU MEPhI, Russia, Seversk, Communistic prospectus, 65, 636036
E-mail: c777Mikael@mail.ru

***Abstract**. In the modern world more and more demands to the using materials are made as the technology improves. The development of materials that can be used under extreme conditions is of special importance. Among these materials the most promising ones are nitrides of rare metals. Some of them have already been successfully used in the space technology, semiconductors and dielectrics technology, atomic energy, modern mechanical engineering and other industries [1].*

In Russia fast reactors where nitride fuel having a higher specific level of the fissile isotope, high thermal conductivity, compatible with constructional materials and heat-transfer agent and more stable under radiation exposure conditions as compared with the oxide and carbide fuel to be used are actively developing.

Most of the study nitride fuel manufacturing processes are based on the processing of uranium dioxide or metallic uranium, which moreover need to be synthesized. Also every year processing and recycling of waste uranium hexafluoride (WUHF) is a more and more increasing problem.

In the mentioned above view of the report this technique for the direct synthesis of uranium nitride from uranium hexafluoride can be important from the economy and ecology. It has become possible to carry out this process due to the low-temperature plasma synthesis.

В нашей стране и за рубежом разрабатываются процессы получения смешанного мононитридного топлива из исходных сплавов урана с плутонием и их оксидов. На данный момент можно выделить две наиболее перспективные технологические схемы получения мононитридов металлов:

1) карботермическим методом в атмосфере азота из исходных оксидов (с использованием оксида энергетического плутония);

2) гидрирования и азотирование исходных металлов и сплавов U, Pu (продуктов электрохимической регенерации).

Эти методы на данный момент являются наиболее исследованными для промышленного получения нитридов металлов, но также имеют и недостатки, связанные с технологической сложностью этих процессов, поэтому необходим поиск альтернативных методов получения нитрида металлов.

Из работы [2] известны исследования по переработки ОГФУ в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком. В связи с опасностью радиоактивного заражения при работе с гексафторидом урана, на стадии отработки технологии переработки UF_6 использовали эквивалентный по своим физико-химическим свойствам WF_6 (таблица 1).

Таблица 1

Основные физические свойства гексафторидов урана и вольфрама [2]

Свойства	UF_6	WF_6
Плотность газа, $\rho \cdot 10^{-3}$ г/см^3	15,7	13,3
Температура кипения, °С	56,5	17
Показатель адиабаты, γ	1,1	1,1
Молярная масса, μ	352,02	297,84
Теплоемкость, C_p, Дж/(моль·град)	166,7	120,5
Энергия диссоциации, эВ/молекулу	4,7	4,5
Теплота фазового перехода, кДж/моль	28,7	26,13

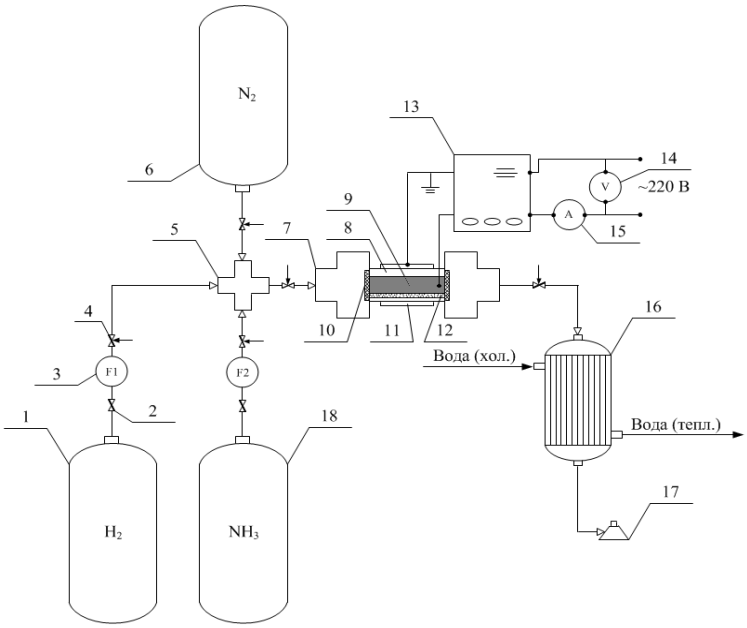
Исследования проводились на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. При инжекции электронного пучка в плазмохимический реактор зафиксировано образование пленки на стенках реактора. Рентгено-структурный анализ вещества пленки показал, что образовался $W_{20}O_{58}$.

На основе этих исследований был предложен способ переработки гексафторида урана на металлический уран и фтор путем воздействия на смесь импульсным электронным пучком с образованием неравновесной плазмы. Преимущества данного метода заключаются в механизме передачи энергии электронов на колебательном уровне молекул и снижении энергоемкости восстановления урана.

Так как гексафторид урана и вольфрама имеют близкие свойства, то для изучения процесса конверсии ОГФУ на начальном этапе можно использовать гексафторид вольфрама. Нами была спроектирована и собрана установка для осуществления низкотемпературного плазменного синтеза нитрида вольфрама. На рис.1 изображена схема экспериментальной установки.

Реактор состоит из штуцеров (7), внешнего корпуса (кварцевая трубка) (8), анода (9) и катода (11). В газоразрядный промежуток реактора предварительно помещали сконденсированный гексафторид вольфрама (12). Затем подключали реактор к системе шлангов, идущих к баллонам с водородом (1), азотом (6) и аммиаком (18). Открывали запорный клапан (4) баллона с азотом для продувки реактора, после этого закрывали его обратно. Далее перекрывали выходной вентиль реактора. Через клапаны регулирующие проходные (2) и расходомеры (3) смешивали в смесителе (5) водород из баллона (1) и аммиак из баллона (18). Заполнив реактор газовой смесью, перекрывали входной вентиль.

Запускали высоковольтный импульсный источник питания (13), дающий напряжение до 20 кВ с частотой 1 − 50000 Гц. При любых соотношениях значений частоты и напряжения из этих диапазонов, обеспечивается устойчивое протекание процесса конверсии газовой среды, без разрушения реактора.



1 – баллон с водородом; 2 – клапан регулирующий проходной; 3 – расходомер; 4 – клапан запорный; 5 – смеситель; 6 – баллон с азотом; 7 – штуцер; 8 – корпус реактора (диэлектрик); 9 – анод; 10 – фильтровальная перегородка; 11 – катод; 12 – гексафторид вольфрама; 13 – источник питания; 14 – вольтметр; 15 – амперметр; 16 – холодильник; 17 – факел; 18 – баллон с аммиаком.

Рис.1. Схема экспериментальной установки

За счет сопротивления диэлектрика реакционная зона реактора нагревается, превращая сжиженный гексафторид вольфрама в газ. Параллельно подведенное к реактору электромагнитное поле вызывает образование свободных заряженных частиц (ионов, радикалов и электронов) в газовом промежутке реактора с высокой химической активностью, способных инициировать цепную реакцию, в результате которой многие молекулы подвергаются изменению своего состава. Во время рекомбинаций свободных частиц обратно в молекулы происходит вторичное излучение электромагнитных волн ультрафиолетового диапазона, которые тоже частично вызывают химические превращения в системе.

После проведения процесса в течение заданного времени, реактор разгерметизировали и продули азотом. Выходящий газ прошёл через холодильник (16), где гексафторид вольфрама десублимировался на стенках холодильника. Выходящая водородно-аммиачная смесь была сожжена на факеле (17). Таким образом, в реакторе остался лишь нитрид вольфрама.

В докладе более подробно будет рассмотрена методика проведения исследований и приведены результаты по влиянию мощности, подаваемой в систему, расхода аммиака и времени проведения процесса на степень превращения гексафторида вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическое материаловедение / Под ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
2. Пат. 2222625 РФ. МПК7 C22B60/02, C22B5/12. Способ переработки гексафторида урана на металлический уран / Г.Е. Ремнев и др. Заявлено 12.03.2002; Опубл. 27.01.2004

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ БЕТУЛИНА С ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

С.С. Калиева[1], О.С. Любимова[2], С. Арруос[3], И. Будебу[3]

Научные руководители: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев[3], к.х.н. Е.А. Мамаева[2],
профессор, д.х.н. А.К. Ташенов[1]

[1]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Казахстан, г. Астана, ул. К. Мунайтпасова 5, 010000

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия,
г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: miledi_2212@mail.ru

INVESTIGATION OF THE BETULIN AND TETRAMETHYLOLGLYKOLURYL REACTION IN VARIOUS MEDIUM

S.S. Kaliyeva[1], O.S. Lyubimova[2], S. Arruos, I. Budebu[3]

Scientific Supervisor: Prof., A.A. Bakibaev[3], PhD E.A. Mamaeva[2], prof., A.K. Tashenov[1]

[1]Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, Kazakhstan, Astana, st. K. Munaytpasov 5, 010000

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: miledi_2212@mail.ru

Abstract. *Interaction of the betulin and tetramethylolglykoluryl in various medium is studied. The reaction leads to formation of bisbetulinic adduct including the tetramethylolglykoluryl fragment, which is earlier unknown. The structure of the bisbetulin is demonstrated by means of the IR and the NMR spectroscopy methods.*

Внешний слой коры березы содержит значительное количество легкодоступных ценных соединений, среди которых преобладают пентациклические тритерпеноиды, основным из которых является бетулин, содержание последнего в бересте может достигать 35% [1]. Доказано, что бетулин и его производные обладают уникальными фармакологическими свойствами – противоопухолевыми, антиоксидантными, противовирусными и другими видами биологической активности [2–5].

Учитывая, что мочевины выступают превосходными реагентами для разнообразных функционализаций органических субстратов [6], целью настоящей работы было исследование реакций бетулина с представителем бициклических производных мочевин – тетраметилол-N-гликолурилом (тетраолом). Синтезированные на основе мочевин азотсодержащие производные бетулина представляют значительный интерес для создания на их основе новых биологически активных соединений.

Нами изучено взаимодействие бетулина 1 с тетраолом 2 в ряде растворителей (этаноле, диметилформамиде) и при сплавлении (рисунок 1):

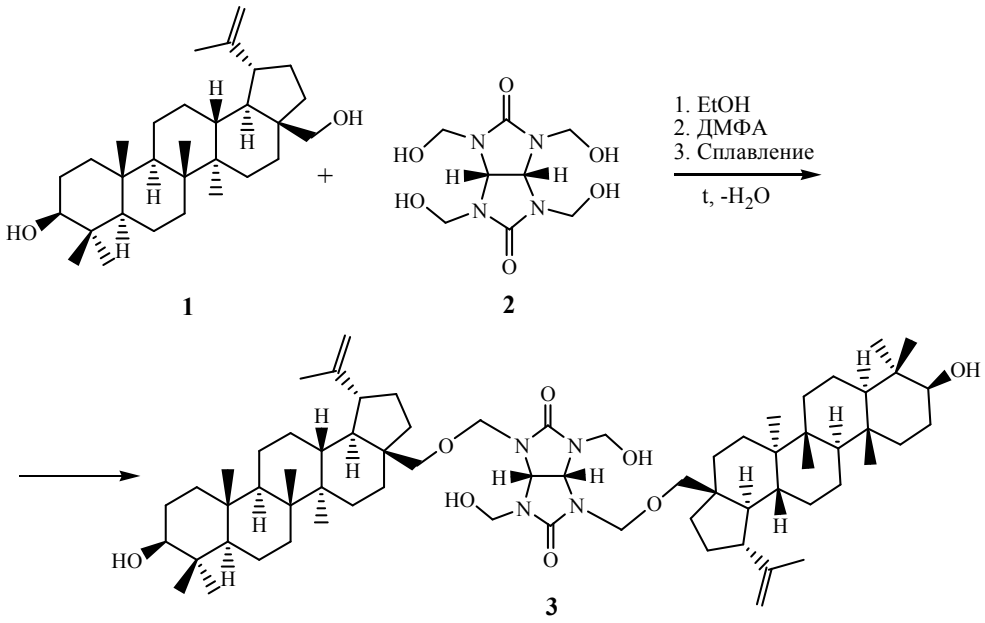


Рис. 1. Схема взаимодействия бетулина 1 с тетраолом 2 в различных средах

Установлено, что реакция бетулина 1 с тетраолом 2 в зависимости от условий завершается образованием производного бисбетулина 3 с выходами 76–90%.

Экспериментальная часть

Тетраол (2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион) **2** получали и выделяли по методу [7]. ИК-спектры записывали на приборе ИК-спектрометр «Agilent Resolutions Pro» в таблетках KBr**.** Спектры ЯМР образцов регистрировали на приборе ЯМР Фурье-спектрометр AvanceAV 300 Bruker в растворах ДМСО-d_6.

Методики получения производного бисбетулина 3:

Метод А (в этаноле). В 50 мл этанола вносили 0,442 г (0,001 моль) бетулина 1 и 0,262 г (0,001 моль) тетраола 2, добавляли 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Реакционную массу кипятили при перемешивании в течение 8 часов. Контроль реакции проводили методом ТСХ (гексан : этилацетат = 7 : 3) с последующим проявлением реактивом Эрлиха. По достижении полной конверсии бетулина 1 реакционную массу выливали в 5-кратный избыток воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, полученный продукт перекристаллизовывали из этанола. Выделяли кристаллы белого цвета с $T_{пл}$ 169–170ºС (выход 90%).

Метод Б (в ДМФА). Методика аналогична **Методу А,** только в качестве растворителя использовали ДМФА, а перед выделением по окончании реакции в реакционную массу вносили 100 мл бутанола. Соотношение загруженных веществ составляло: 2,200 г (0,005 моль) бетулина 1 и 1,400 г (0,0054 моль) тетраола 2. Органический слой промывали трижды 150 мл воды и обрабатывали 4%-ным раствором NaOH до pH 8–9. Бутанольный экстракт отделяли на делительной воронке и упаривали. Полученный остаток перекристаллизовывали из этанола. Выделяли кристаллы белого цвета с $T_{пл}$ 169–170ºС (выход 76%).

Метод В (сплавление). В фарфоровый тигель вносили 2,000 г (0,0045 моль) бетулина 1 и 0,500 г (0,002 моль) тетраола 1, затем тигель помещали в песчаную баню, разогретую до +250ºС. После

расплавления веществ реакционную массу выдерживали при данной температуре 10 минут. Контроль реакции проводили методом ТСХ (гексан : этилацетат = 7 : 3) с последующим проявлением реактивом Эрлиха. По достижении полной конверсии бетулина 1 реакционную массу выливали в 5-кратный избыток воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. После перекристаллизации из этанола выделяли кристаллы белого цвета с $T_{пл}$ 169–170ºС (выход 79%).

Обсуждение результатов

Образование азотсодержащего соединения – производного бисбетулина 3 на основе бетулина 1 достоверно установлено с использованием современных физико-химических методов анализа (ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии) и определения температуры плавления (Таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики производного бисбетулина 3

ИК-спектр, ν, $см^{-1}$		ЯМР ^{1}H, ДМСО-d_6, δ, м.д.			ЯМР ^{13}C, ДМСО-d_6, δ, м.д.	$T_{пл}$, ºС
C=O	–OH	Бетулиновый фрагмент	Тетраольный фрагмент		C=O	
			$-CH_2O-$	-CH<		
1715	3400	1,2–3,2	3,35–4,40	5,54	158	169–170

Резюмируя результаты исследований, можно отметить, что конденсация бетулина 1 с тетраолом 2 приводит к образованию азотсодержащего производного бисбетулина 3 – потенциального носителя биологической активности широкого спектра действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василенко Ю.К., Семенченко В.Ф., Фролова Л.М. Фармакологические свойства тритерпеноидов коры березы // Экспериментальная и клиническая фармакология. –1993. – Т.56. – №4. – С. 53–55.
2. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. и др. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 1–31.
3. Matsuda H., Ishikado A., Nishida N. Hepatoprotective, superoxide scavenging and antioxidative activities of aromatic constituens from the bark of Betula platyphylla var. japonica // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letter. – 1998. – Vol. 8. – P. 2939–2944.
4. Urban M., Sarek J., Klinot J. Korinkova G., Hajduch M. Synthesis of A-Seco Derivatives of Betulinic Acid with Cytotoxic Activity // Journal of Natural Products. – 2004. – Vol. 67. – P. 1100–1105.
5. Кузнецова С.А., Титова Н.М., Калачева Г.С., Зайбель И.А. Изучение состава и антиоксидантных свойств гексанового и этанольного экстрактов бересты // Вестник Красноярского государственного университета. Естественные науки. – 2005. – С. 113–118.
6. Бакибаев А.А. Новые пути синтеза биологически активных и других азотсодержащих соединений на основе мочевин. Диссертация …докт. хим. наук. Томск. – 2003г.
7. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевин. Томск. – изд-во Аграф-Пресс. – 2007. – 164с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ АНИОНОВ В ПОЧВЕ ВБЛИЗИ СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

П.А. Капустянская, М.О. Кузьмина
Научный руководитель: к.х.н., доцент кафедры аналитической химии В.Н. Баталова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: polinochka80794@mail.ru

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CORROSION ANION-ACTIVATORS IN THE SOIL NEAR STEEL PIPES

P.A. Kapustyanskaya, M.O. Kyzmina
Assistant Professor of Department of Analytical Chemistry V.N. Batalova
Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050 Tomsk,
E-mail: polinochka80794@mail.ru

***Abstract**. We have studied the options for sample preparation of soil extracts and suggested the rapid procedure of the determination of corrosion activating ions soil via direct potentiometry. The conditions of determination Cl^-, S^{2-} and CO_3^{2-} ions using ion-selective electrodes were suggested. The technique was tested on real soil samples collected at the Western Siberia pipeline points.*

Трубопроводы и оборудование в процессе эксплуатации подвергаются процессу коррозии. Ежегодные потери металла вследствие протекания почвенной коррозии достигают 4% [1]. Агрессивность почвы (грунта) зависит от некоторых факторов: влажность, аэрация, пористость, pH, наличие растворенных солей, электропроводность Влияние внешних факторов на состояние трубопровода определяется такой величиной, как коррозионная активность грунта. В настоящее время её оценивают по величине удельного электрического сопротивления согласно ГОСТ Р 51164-98 и ГОСТ 9.602-2005 [2, 3], но для прогнозирования коррозии необходимо знать совокупность параметров, в том числе химический состав грунта, что позволит более эффективно бороться с этой проблемой.

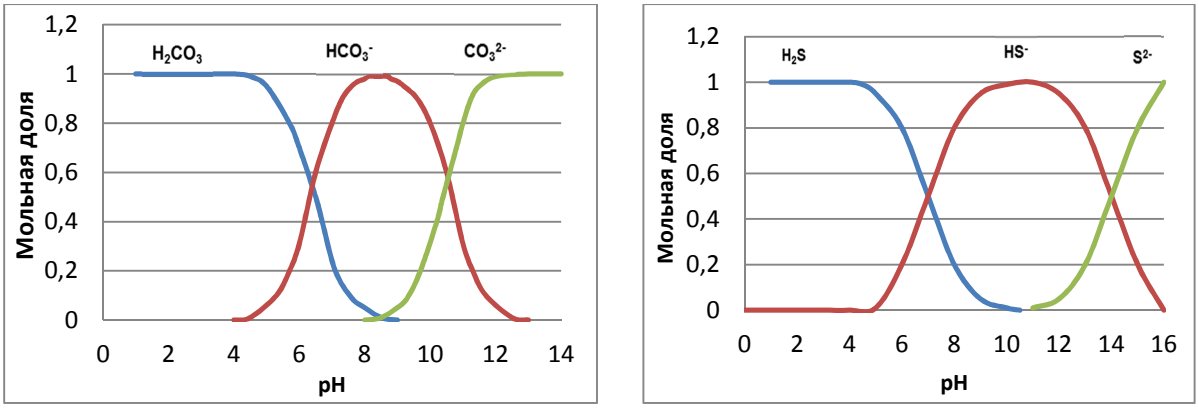
Коррозионно-активными можно назвать те ионы, которые способствуют растворению металла трубопровода за счет образования прочных комплексных либо малорастворимых соединений. Так для ионов железа анионами- активаторами являются Cl^-, S^{2-} и CO_3^{2-} ионы. Если в составе загрязняющих веществ присутствует сера, в восстановительных условиях создается вторичная сероводородная среда и многие металлы образуют сульфиды относительно устойчивые в кислых или нейтральных условиях. Для большинства грунтов значение pH составляет 6,0–7,5. Высококоррозионными являются почвы, pH которых сильно отличается от данного значения. К ним относятся торфяные, болотистые грунты, значение pH которых составляет 3–6. А также щелочные солончаки и суглинки, с pH почвы 7,5–9,5. Очень агрессивной средой по отношению к сталям, свинцу, меди, цинку является чернозем, содержащий органические кислоты [4].

Таким образом, разработка экспрессного и надежного метода определения содержания анионов в грунте, влияющих на скорость коррозии, является, несомненно, актуальной задачей.

Экспериментальная часть. Цель работы заключалась в выборе условий пробоподготовки и создании экспрессной методики определения анионов в грунте методом прямой потенциометрии с возможностью применения ее в полевых условиях. Работа проводилась с использованием реальных образцов грунта, отобранных на точках трубопровода Западной Сибири.

В работе применяли pH-метр иономер «Эксперт-001», электрод сравнения - хлоридсеребряный типа ЭСр-1 с загущенным электролитом. В качестве индикаторных электродов исследованы: мембранные кристаллические ионселективные электроды типа ЭЛИС – на Cl^-, S^{2-} и CO_3^{2-} (лабораторные). Для определения карбонат-иона использовали также стеклянный pH-метрический электрод.

На стандартных растворах получены калибровочные характеристики электродов для всех исследуемых ионов, имеющие линейный характер с коэффициентами корреляции 0.98-0.99. С учетом величины pH почвенных вытяжек уточнили форму нахождения анионов в пробе [5]. Так, карбонат-ионы содержатся только в щелочной среде (при pH>8,4),рис.1. Аналогично S^{2-} можно обнаружить лишь при pH≥10, в нейтральной среде будут HS^- и HCO_3^- ионы.



а б

Рис.1. Диаграммы состояния в водном растворе:
карбонат-иона (а); сульфид-иона (б)

Для выбора условий пробоподготовки изучено влияние различных факторов на величину С $м_e^{z+}$: время приготовления водной вытяжки, природа фонового раствора, перемешивание, условия фильтрования, температура. Результаты для хлорид-ионов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Выбор способа приготовления вытяжек

№ образца	Глубина грунта	Способ получения вытяжки($m_{почв}$: $m_{воды}$)	Cl,мг/ кг
1	1,5 м	Почва-вода(3: 15), разбавл.в 10раз	110,0
1	1,5 м	Почва-вода (10: 50), без разбавлен.	110,1
1	1,5 м	Почва-фон Na_2SO_4 (2:10) без разбавлен.	11,6
2	2,5 м	Почва-вода(2: 10) без разбавлен	10,9
2	2,5 м	Почва-вода (10: 50), без разбавлен.	104,7
3	2,0 м	3 мин. на встряхивателе	109,0
3	2,0 м	Сутки отстаивания + 10 мин на встряхивателе	116,0
4	1,5 м	10 мин. на встряхивателе	150,0
4	1,5 м	30 мин. на встряхивателе	154,0
4	1,5 м	1 час на встряхивателе	156,0

Вывод по времени: достаточно 3 минут на встряхивателе для получения экстракта. Вывод по способу: извлечение хлоридов водой эффективнее, чем фоновым электролитом (фон затем добавляется в ячейку для измерения). Разбавление вытяжки фоном также дает правильный результат.

В результате работы определенны концентрации анионов в 10 образцах грунта, результаты представлены в таблице 2. Проведена проверка правильности методики: при разбавлении анализируемого образца в 10 раз, содержание аниона снижалось на порядок, достигнута повторяемость.

Таблица 2

Содержание анионов в образцах грунта (n=3; S_r=0,033)

№ образца	Глубина грунта, м	pH	Cl, мг/ кг	HS^-, мг/ кг	HCO_3^-, мг/ кг
1	1,5	6,7	110	54	111
2	2,5	6,3	105	62	295
3	2.0	4,5	110	6,4	357
4	1.5	8,0	154	8,0	539
5	1,5	7,7	150	-	-
6	2,5	8,4	104	-	861
7	3,0	8,6	53	-	2312
8	3,0	8,4	39	-	2595
9	3,0	7,9	36	-	783
10	3,0	8,3	38	-	1082

Заключение. Таким образом, подобран оптимальный вариант подготовки почвенных вытяжек и предложена экспресс-методика определения анионов-активаторов коррозии в почвах методом прямой потенциометрии. Оптимизированы условия определения Cl^- , S^{2-} и CO_3^{2-} ионов с помощью ионселективных электродов. Методика опробована на реальных образцах грунта, отобранных на точках трубопровода Западной Сибири.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплинский Ю.А., Воронин В.Н., Мамаев Н.И. Исследование коррозионной активности грунтов на участках прокладки подземных газопроводов // Практика противокоррозионной защиты. – 2009. – № l. – С. 41–47.
2. ГОСТ Р 51164-98 Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. М.: Изд-во стандартов. – 1998.
3. ГОСТ 9.602-2005 Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. М.: Изд-во стандартов, 2005.
4. Глазов Н. П. Методы контроля и измерений при защите подземных сооружений при коррозии, М., 1978. – 216 с.
5. ГОСТ 26425-85 Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСТВОРИМОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ

Е.Е. Карепина, А.В. Куровский
Научный руководитель: доцент, к.т.н.. А.Ю. Годымчук
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: karepina_ee@mail.ru

ULTRASONICATION IMPACT ON METAL RELEASE DEGREE OF Ni NANOPARTICLES IN AQUEOUS SUSPENSION

E.E. Karepina, A.V. Kurovskii
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. A.Yu. Godymchuk
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30, Lenina ave., 634050
E-mail: karepina_ee@mail.ru

Abstract: *The measurement of size particles distribution of fine materials using laser diffraction method requires the preparation of aqueous suspensions with ultrasonication. In this work we estimate the influence of ultrasonic treatment on the metal release degree and particles size in aqueous suspension of manufactured nickel nanoparticles (average size of 80 nm). It has been shown that after 60-min ultrasonication (40 W) of aqueous suspensions the average particle size is 103 nm, the metal release degree does not exceed 1 wt.%.*

Наночастицы никеля нашли применения в самых различных областях промышленности, науки и техники, например, для создания магнитных запоминающих устройств, магнитных жидкостей, проводящих паст, магнитных мишеней для доставки лекарств, катализа, ракетного топлива, добавок активаторов и добавок для спекания [1–3]. Поэтому промышленное производство нанопорошков стремительно растет [4]. В то же время имеются данные о генотоксичности и канцерогенности никель-содержащих материалов [5]. Поэтому вопросы биотестирования и прогнозирования опасности/безопасности никелевых наночастиц являются актуальными для промышленности и научного сообщества.

Аттестация физико-химических и биологических свойств наночастиц в большинстве случаев требует приготовления водных дисперсий. При этом среди всех методов диспергирования наночастиц (встряхивание, гидродинамическое и магнитное перемешивание, добавление ПАВ и др.) обработка ультразвуком является наиболее простым в исполнении и доступным способом стабилизации водных суспензий. Однако, его применение для металлических наночастиц, окисляющихся в воде [6], ограничено нехваткой сведений о влиянии ультразвука на растворимость.

Целью настоящей работы было определение степени растворения наночастиц при воздействии ультразвуком при проведении дисперсионного анализа в водных суспензиях.

В работе готовили суспензии на основе промышленных нанопорошков никеля (электровзрывной метод получения, размер частиц по паспорту производителя 80 нм, размер агрегатов 2–4 мкм) и дистиллированной воды (pH=5,6) с концентрацией 100 мг/л, далее обрабатывали УЗ-ванне (мощностью

50 Вт) в течение часа. Периодично из суспензии брали аликвоту и разбавляли в 5 раз, центрифугировали в течение 5 минут (Eppendorf Centrifuge 5702 R, скорость 4400 об/мин), затем разбавляли в 4 раза. В полученном растворе определяли концентрацию ионов Ni(II) и рассчитывали степень растворения по формуле:

(C_{Ni+}/ $C_{Niисх}$)*100%, где C_{Ni+}- концентрация ионов Ni(II) в растворе, $C_{Niисх}$ – исходная концентрация нанопорошка никеля. Эксперименты проводили при 25 ºС.

Концентрацию ионов Ni^{2+} в полученном растворе определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре PD-303 Apel (Япония). Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя. Стандартный раствор, содержащий ионы никеля (500 мг/л), готовили путем растворения 239 мг $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 мл воды. Стандартный раствор хранили не более 1 мес. Калибровочный график зависимости коэффициента светопропускания свтроили в интервале концентраций рабочих растворов 1…5 мг/л. Для проведения анализа к 5 мл пробы добавляли 5 мл 20 % раствора $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, 5 мл 5% раствора NaOH, 5 мл 5% $NH_4)_2S_2O_8$ и 5 мл спиртового раствора диметилглиоксима. Через 10 минут измеряли значение оптической плотности при I_{max}=470 нм и строили калибровочный график.

Определение дисперсности суспензий проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны λ=375 нм. При проведении анализа навеска порошка (160 мг/л) помещалась в ванну смесителя (250 мл), заполненного дистиллированной водой, где подвергались УЗ-воздействию с помощью УЗ-диспергатора (мощность 40 Вт, частота 40 кГц.) Из смесителя суспензия наночастиц поставлялась в проточную измерительную ячейку. Кинетика агрегации оценивалась в течение 60 мин. Распределение частиц по размерам фиксировали каждые 5 минут. Результатом измерения являлась кривая распределения частиц по размерам. Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле:

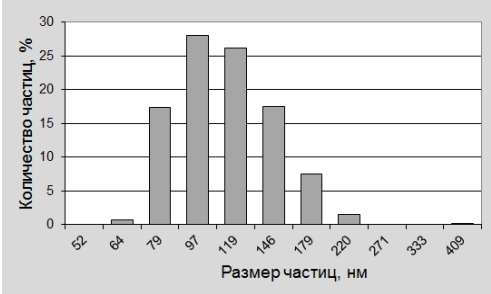
$$d_{cp} = \sum \mathrm{d} \frac{\mathrm{q}(\%)}{100\,(\%)}, \quad (1)$$

где d_{cp} – средний объемный диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

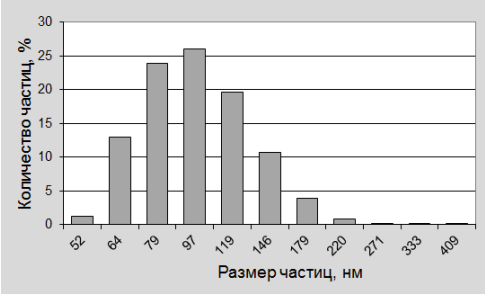
Дисперсионный анализ позволил определить, что при 60-минутной обработке распределение частиц по размерам практически не меняется (рис.1), а средний размер частиц/агрегатов в первые 30 минут уменьшается, но затем практически не меняется. Другими словами, при попадании в суспензию наночастицы агрегируют, то УЗ-обработка способствует их дезагрегации. Дольше часа прибор не позволяет получать достоверные данные в силу осаждения и прилипания частиц к стенкам измерительной ячейки.

Согласно экспериментальным результатам, степень растворения наночастиц в течение 0, 10, 30 и 60 минут составляет «0 -0,1 – 0,2 -0,7 %», соответственно.

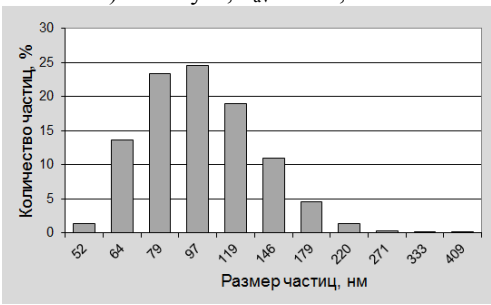
Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что обработка ультразвуком суспензий никелевых наночастиц при проведении дисперсионного анализа в течение 1 часа не оказывает значительного влияния на степень растворения по сравнению с данными, полученными без УЗ-воздействия в работе [6], где степень растворения электровзрывных наночастиц никеля того же производителя и размера в водной суспензии в течение часа не превышает 5 % при 37 ºС.



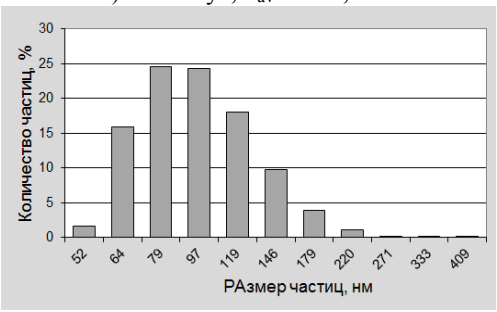
а) 1 минута, d_{av} = 135,1 нм



б) 10 минут, d_{av} = 129,2 нм



в) 30 минут, d_{av} = 109,9 нм



г) 60 минут, d_{av} = 103,9 нм

Рис. 1. Распределение частиц Ni по размерам после УЗ обработки а) 1 мин, б) 10 мин, в) 30 мин, г) 60 мин

Полученные данные по растворимости наночастиц позволяют проводить дисперсионный анализ в течение часа с применением УЗ-обработки без риска значительного растворения никелевых наночастиц. Использование более длительной обработки может привести не только к окислению наночастиц, но и связанной с этим агрегации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reiss G., Hütten A. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage // Nature Materials. – 2005. – Vol.4. – P.725–726
2. Khodaei A., Hasannasab M., Amousoltan N.i, Kermanpur A. Characterization of pure Ni ultrafine/nanoparticles synthesized by electromagnetic levitational gas condensation method // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 74 – P. 212–217
3. Kang E., Son S. U., Park H. M., Lee M. K., Kim J., Kim K. W., Noh H.-J., Park J.-H., Bae C. J., Park J.-G., Hyeon T. Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the suzuki coupling reaction // Advanced Materials. – 2005. – Vol.17. – Is.4. – P. 429–434
4. Aitken R.J., Chaudhry M.Q., Boxall A.B.A., Hull M. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends // Occupational Medicine: Oxford Journals | Medicine & Health. – 2006. – Vol. 56. – P.300–306
5. Grimsrud, T.K.; Andersen, A. Unrecognized risks of nickel-related respiratory cancer among Canadian electrolysis workers // Scandinavian Journal of Work, Environment & Health. – 2012. – Vol.38. – P.503–515.
6. Abzhanova D., Godymchuk A., Gusev A., Kuznetsov D., Solubility of Nickel Nanoparticles in Simulated Body Fluids // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.880. – P.248–252.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОЧАГА ГОРЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ГОРЕНИЯ ТОРФА

М.В. Агафонцев, Д.П. Касымов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: denkasymov@gmail.com

EXPERIMENTAL STUDY OF THE HEARTH OF BURNING INFLUENCE ON THE PARAMETERS OF PEAT FIRE PROPAGATION

M.V. Agafontsev, D.P. Kasymov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: denkasymov@gmail.com

Abstract. *The penetration of the combustion front in a peat layer typical of the Tomsk region has been studied experimentally. As a result of laboratory tests the temperature versus time in the mass of peat samples have been obtained and analyzed, as well as the combustion rate in the horizontal and vertical planes have been estimated. It was found that earlier penetration of combustion was observed for the grass-sphagnum peat type than in the pine-cotton grass peat.*

Введение

Проблема торфяных пожаров активно изучается как у нас в стране, так и за рубежом. Стоит отметить работы [1–5], в которых анализируются теплофизические свойства торфа (теплопроводность, теплоемкость, теплота сгорания вещества), определяющие скорость развития горения и теплообмен горючего вещества с окружающей средой. Экспериментальные исследования процесса распространения торфяного пожара рассмотрены в [6, 7]. В результате в лабораторных условиях получены зависимости начальной температуры источника зажигания от его условий теплообмена с окружающим воздухом и влагосодержания торфа, с использованием тепловизора исследованы режимы зажигания и горения торфа, как в потоке воздуха, так и в его отсутствии.

В настоящей работе представлены результаты лабораторных экспериментов по исследованию характеристик зажигания сосново-пушицевого и травяно-сфагнового типов торфа в зависимости от влагосодержания и ботанического состава, а также характер распространения фронта горения в массе торфа при различном расположении модельного очага низового лесного пожара.

Анализировались наиболее распространенные в Томской области сосново-пушицевый и травяно-сфагновый тип торфа [7]. Эксперименты проводились на испытательном комплексе [8] по схемам, представленным на рис. 1.

В короб, наполненный грунтом, укладывался образец торфа кубической формы размером (0,1×0,08×0,06) м^3, в который внедрялись термопары типа ХА (хромель-алюмелевые, диаметр спая 200 мкм). Торф располагался таким образом, чтобы на поверхности оставалась только верхняя часть образца, остальная часть находилась в слое грунта. Затем укладывалась площадка лесного горючего материала

(ЛГМ), имитирующая низовой лесной пожар слабой интенсивности, как показано на рисунке 1. В качестве источника зажигания ЛГМ использовалась спираль накаливания.

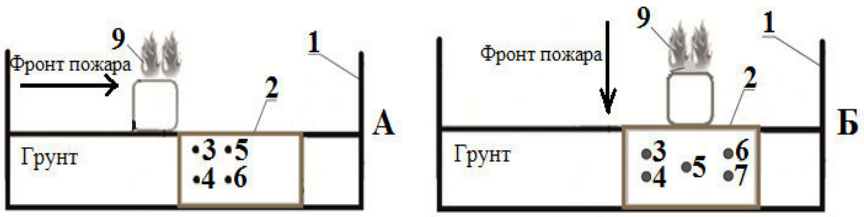


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: 1 – металлический короб – полигон; 2 – образец торфа; 3–7 – термопары в образце торфа; 8 – источник зажигания; 9 – образец ЛГМ. Расстояние между термопарами составляет $1 \cdot 10^{-2}$ м

Влагосодержание торфа в эксперименте составляло W=1,7 %, влагосодержание ЛГМ W*=5,5 – 5,7 %. Температура воздуха составляла 290 K, масса торфа варьировалась в пределах 25 – 27,5 г, масса слоя ЛГМ бралась постоянной и составляла 20 г. Суммарные относительные погрешности определения параметров не превышали $\delta W/W \cdot 100\% \le 3{,}3\%$, $\delta m/m \cdot 100\% \le 1{,}5\%$, $\delta T/T \cdot 100\% \le 5{,}3\%$.

Зависимости изменения температуры от времени, когда фронт низового лесного пожара воздействует на залегающий в грунте торф (рис. 1А), а также в случае, когда очаг пожара инициировался непосредственно над залегающим торфом (рис. 1Б), изображены на рисунке 2. Нумерация кривых на графиках соответствует нумерации термопар на рис. 1.

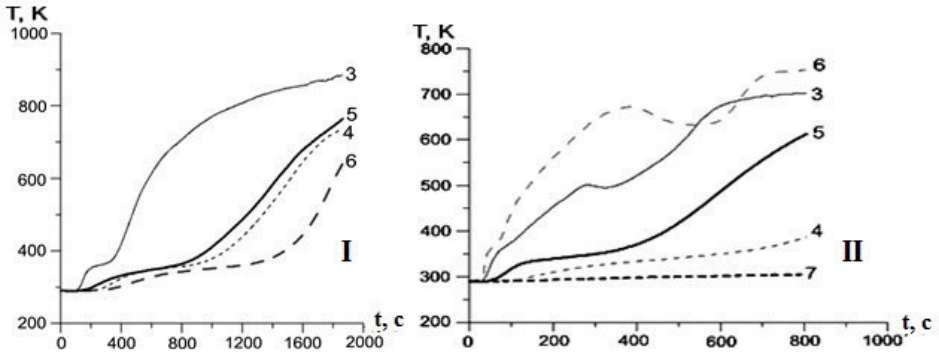


Рис. 2. Зависимость изменения температуры в слое торфа от времени (I – по схеме на рис. 1А; II – по схеме на рис. 1Б)

Полученные результаты по определению скорости горения торфа в горизонтальной и вертикальной плоскости в результате воздействия очага низового лесного пожара представлены в таблице 1.

Таблица 1

Скорость горения исследуемых видов торфа

Вид торфа	W, %	v, мм/мин		
		По горизонтали	По вертикали	По диагонали
Сосново-пушицевый	1,7	1,5	1,1	1,2
Травяно-сфагновый	1,7	1,7	1,4	1,55

Следует отметить, что значения скорости распространения фронта горения в горизонтальном направлении для исследуемых видов торфа согласуются с работой [2]. Из анализа значений таблицы 1 видно, что скорость горения по вертикали и диагонали у травяно-сфагнового вида торфа выше на 20 % и 22 % соответственно, чем у сосново-пушицевого.

Таким образом, можно предположить, что ботанический состав оказывает существенное влияние на процесс горения, особенно на заглубление горения в массу торфа. Наличие проводников горения, и хаотичность их расположения способствует распространению горения, как в горизонтальной, так и в вертикальной плоскости и влияет на направление движения фронта горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-38-00190_мол_а, № 15-01-00513_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кулеш Р.Н., Субботин А.Н. Теплофизические свойства торфа // Инженерная физика. – 2009. – №12. – С. 6–14.
2. Гришин А. М., Голованов А.Н., Суков Я.В., Прейс Ю.И. Экспериментальное определение характеристик зажигания и горения торфа // Инженерно-физический журнал. – 2006. – № 1(78). – С. 137–142.
3. Rein G Smouldering fires and natural fuels. In ‘Fire Phenomena and the Earth System.’ (Ed. C Belcher, Wiley & Sons: Oxford, UK, 2013). – Pp. 15–33. doi:10.1002/9781118529539.ch2.
4. Persson J. A. Johansson E., Albano C. Quantitative Thermogravimetry on Peat // Analytical Chemistry. – 1986. – № 58. – Pp. 1172–1178. – DOI: 10.1021/ac00297a043.
5. Simeoni A., Leoni E., Filkov A., Kuzin A.Y., Sharypov O., Leroy-Cancellieri V., Cancellieri D., , Rein G. A comparative study to evaluate the drying kinetics of Boreal peats from micro to macro scales // Energy&Fuels. – 2012. – №1(26). – С. 349–-356.
6. Гришин А.М., Голованов А.Н., Суков Я.В., Абрамовских А.А. Экспериментальное исследование режимов зажигания и горения торфа // Инженерно-физический журнал. – 2007. – № 6(80). – С. 86-89.
7. Субботин А.Н., Кулеш Р.Н. Исследование механизма и минимальной энергии зажигания торфа источником тепла// Пожарная безопасность. –2009. –№4. – С.77–83.
8. Гришин А.М., Зима В.П., Касымов Д.П. О механизме заглубления очага горения торфа // ИФЖ. — 2013. — Т. 86, № 5. — С. 937 – 942.
9. Denis Kasymov, Grishin A.M., Zima V.P. Experimental research of penetration hearth of burning in the peat layer // Advances in Forest Fire Research.Book chapter. Coimbra:Imprensa da Universidade de Coimbra, 2014. Pp. 1683-1689. http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0884-6_185.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Т.С. Квашина, В.И. Чушенков, Ю.П. Стексова
Научный руководитель: к.т.н., доцент Ю.Л. Крутский
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, 630073
E-mail: k.tatiana3105@gmail.com

THE STUDY OF THE HIGHLY DISPERSED SILICON CARBIDE SYNTHESIS BY MEANS OF THE CARBOTHERMAL REDUCTION

T.S. Kvashina, V.I. Chushenkov, Y.P. Steksova
Scientific Supervisor: PhD of technical science, associate professor Yu.L. Krutskii
Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Prospect K. Marksa, 20, 630073
E-mail: k.tatiana3105@gmail.com

***Abstract**. The process of silicon carbide synthesis was studied by means of carbothermal reduction. The temperature of the process was about 1800 °C, that is why we got silicon carbide of the low-temperature. The best results were received in the experiments with nanofibrous carbon. The size of particles was at the level of 0.4-0.5 microns. The specific surface was 19,5 sq.m/g. The impurity level is small.*

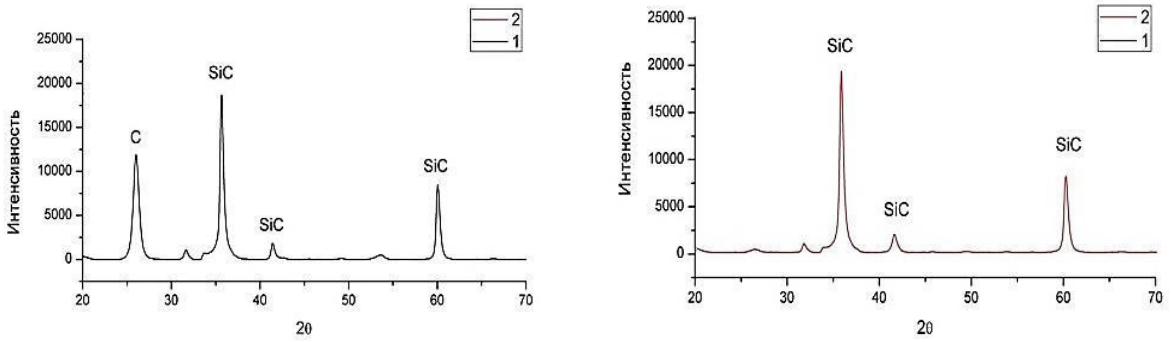
Неметаллические тугоплавкие соединения находят широкое применение в промышленности из-за высокой твёрдости, теплопроводности и химической инертности. Одним из наиболее важных представителей таких соединений является карбид кремния. Он существует в двух кристаллических модификациях: гексагональной (высокотемпературной) и кубической (низкотемпературной).

До недавнего времени карбид кремния с кубической решёткой имел сравнительно небольшое коммерческое использование, однако, в настоящее время в связи с использованием его в качестве гетерогенных катализаторов интерес к нему увеличивается.

В качестве восстановителя в реакции карботермического восстановления был выбран нановолокнистый углерод (НВУ), характеризующийся высоким значением удельной поверхности (~200 $м^2/г$) [1]. Ранее НВУ для синтеза тугоплавких соединений практически не использовался. Мы исследуем возможность его применения в данной области. Для сопоставления в аналогичных условиях в качестве углеродного материала был выбран нефтекокс.

Синтез карбида кремния проводился в индукционной печи тигельного типа в среде аргона в течение 20 минут при температуре 1800^0C. Экспериментальная убыль массы незначительно превышала расчётную, что связано, по-видимому, с улетучиванием монооксиси кремния из реакционной зоны.

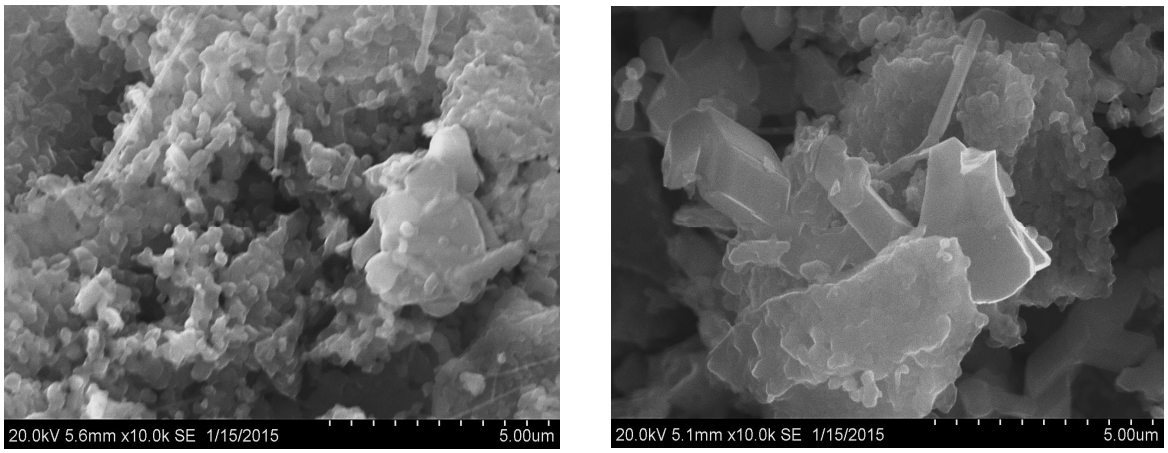
Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что при применении НВУ был получен практический чистый однофазный продукт - карбид кремния кубической модификации. При использовании нефтекокса дифрактограмма свидетельствует о наличии в продуктах реакции графита наряду с карбидом кремния β-модификации (рис.1).



а) б)

Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа: а - образец, полученный с использованием нефтекокса; б – образец, полученный с использованием НВУ

По данным растровой электронной микроскопии установлено, что частицы/агрегаты карбида кремния агрегированы, имеют форму, близкую к шарообразной. Размер частиц/агрегатов при использовании НВУ находился на уровне 0,4–0,5 мкм, а при применении нефтекокса 5–7 мкм (рис.2).

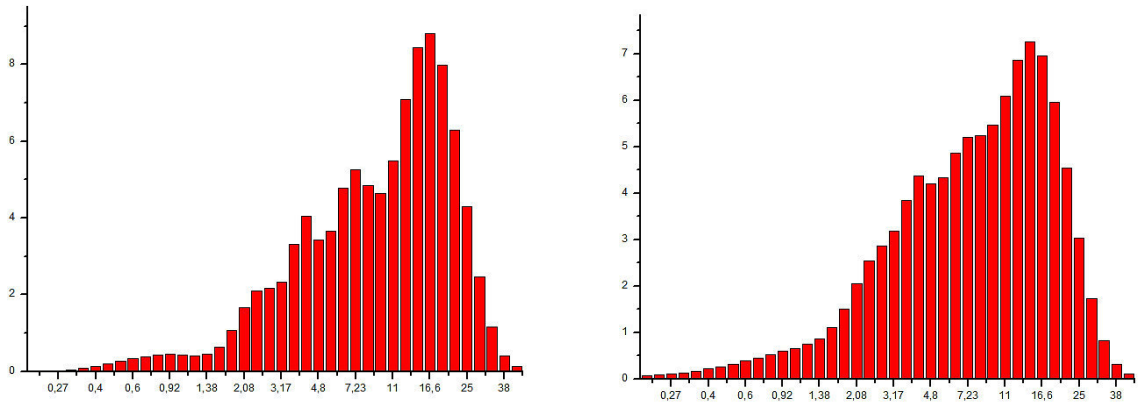


а) *б)*

Рис. 2. Результаты растровой электронной микроскопии: а - образец, полученный с использованием нефтекокса; б – образец, полученный с использованием НВУ

Результаты исследования текстурных характеристик образца карбида кремния показывают, что при использовании НВУ удельная поверхность достигает значения 19,5 $м^2/г$, а у образца с нефтекоксом – 8,2 $м^2/г$. Как можно заметить, величина удельной поверхности при использовании НВУ в качестве углеродного материала значительно превышает удельную поверхность образца, полученного из нефтекокса.

Результаты седиментационного анализа показали, что средний размер частиц карбида кремния при использовании нефтекокса составил 9,6 мкм, а при использовании НВУ – 8 мкм. Расчёты, проведённые по методике, представленной в [2], показали, что полученные частицы имеют широкий диапазон дисперсности, что характерно для порошковых материалов, полученных по химическим реакциям (рис.3).



а) б)

Рис. 3. Кривые распределения частиц по размерам: а) образец из нефтекокса; б) образец из НВУ

С полученными образцами карбида кремния был проведён синхронный термический анализ. По результатам термогравиметрического анализа удалось обнаружить, что карбид кремния, полученный с использованием нефтекокса, содержит в себе ~30% примеси углерода, а карбид кремния из НВУ –не более 7 % аналогичной примеси (рис.4).

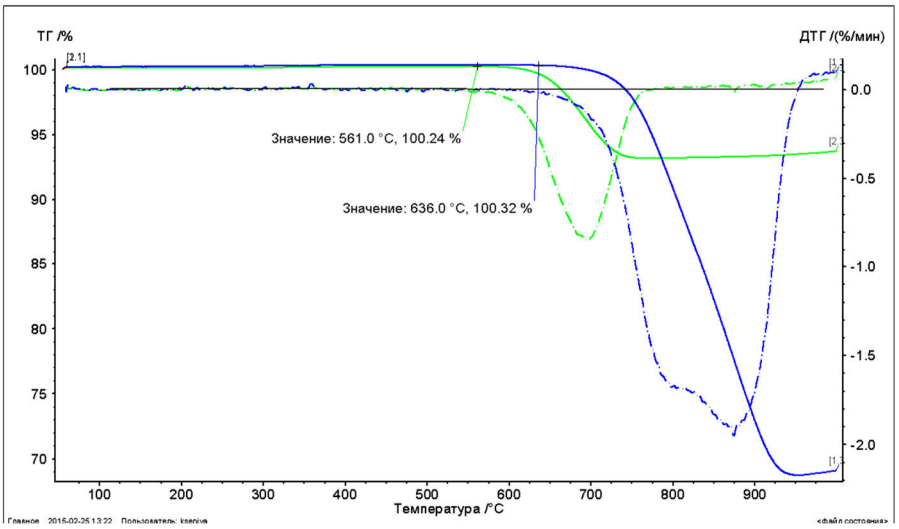


Рис. 4. Результаты синхронного термического анализа карбида кремния: синяя кривая - образец, из нефтекокса; зелёная кривая – образец из НВУ (сплошная линия – кривая ТГ; пунктирная линия – кривая ДСК)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев, Е.А. Получение водорода и нановолокнистого углерода селективным каталитическим пиролизом легких углеводородов: дис. канд. хим. наук / Е.А. Соловьев. – М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2008. – 133 с.
2. Blott, S.J., Pye, K. (2001). Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. Earth Surf. Process. Landforms 26, pp. 1237–1248.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМ ВОЛОКНОМ ИЗ НЕВОДНЫХ СРЕД

Д.М. Китаева, Т.А. Максименко

Научные руководители: доцент, к.х.н. Л.Б. Наумова[1], профессор, д.т.н. Н.П. Горленко[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail:gorlen52@mail.ru, naumovalb@mail.ru;

INVESTIGATION OF ABILITY OF FAT ORGANIC DYES EXTRACTION FROM NON-AQUEOUS MEDRA BY POLYPROPYLENE FIBER

D.M. Kitaeva, T. A. Maximenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L. B.Naumova[1], N. P. Gorlenko[2]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str, 36, 634050,

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Soleynaya Sq., 2 , 634003,

E-mail:Gorlen52@mail.ru, naumovalb@mail.ru

Abstract. *The paper presents the study of sorption properties of water repellent polypropylene fiber in relation to such liposoluble pigments as Solvent Red (Sudan) and Solvent Blue, synthesized for pigmenting fats, waxes, shoe creams, spirit varnishes, organic glass, textile fibers and yarns. Pigment sorption with use of polypropylene fiber is studied in static conditions at constant stirring in aqueous-alcoholic media depending on the contact time. The spectrophotometric method is used to control the pigment content in the original and equilibrium solutions. The experiments show that polypropylene fiber absorbs 80-90% of liposoluble organic pigments from test solutions during 5 h of the contact time.Thepaper describes not only the prospectiveuseof polypropylene fiber for wastewater purification from liposoluble organic pigments but also the ability of sorbent to concurrently be pigmented with pigments under study.*

Использование дешевых и доступных сорбентов для очистки стоков различных производств от неорганических, органических, радиоактивных загрязнителей и нефтепродуктов является в настоящее время весьма актуальным. Для этих целей успешно используются природные цеолиты, торф и др. [1].

Гидрофобное полипропиленовое (ПП) волокно является дешевым материалом, т.к. получено из отходов производства полипропилена и их производных, а также из вторичного сырья (пластиковые бутылки, банки, пакеты, одноразовые шприцы). Они хорошо зарекомендовали себя как сорбенты нефти, бензина, масла, мазута, ионов металлов. Жирорастворимые красители широко используют для целей окрашивания жиров, восков, кремов для обуви, спиртовых лаков, органического стекла, волокон и нитей текстильного назначения [2-4]. Попадание их в сточные воды вызывает серьезную экологическую проблему.

Данная работы посвящена исследованию возможности использования ПП волокна в целях очистки производственных стоков от синтетических жирорастворимых красителей Красный (судан) и Синий. Полученные синтетические жирорастворимые красители по химическому строению относятся к классу азокрасителей. Их молекулы не содержат гидрофильные групп и поэтому нерастворимы в воде.

Сорбцию красителей с участием ПП волокон изучали из водно-спиртовых сред (1:1) в статических условиях при постоянном перемешивании в зависимости от времени контакта. Контроль за содержанием красителей в исходных и равновесных растворах осуществляли спектрофотометрическим методом при длине волны λ= 500 нм для жирорастворимого Красного и λ= 580 нм для Синего соответственно. Степень поглощения красителей из модельных растворов рассчитывали по разности концентраций до и после проведения процесса поглощения. Погрешность определения красителей составила 3-4%. Навеска сорбента составила 0,050г; объем раствора 20,0 мл; концентрация красителя -10мг/л. Экспериментальные результаты представлены на рис.1,2.

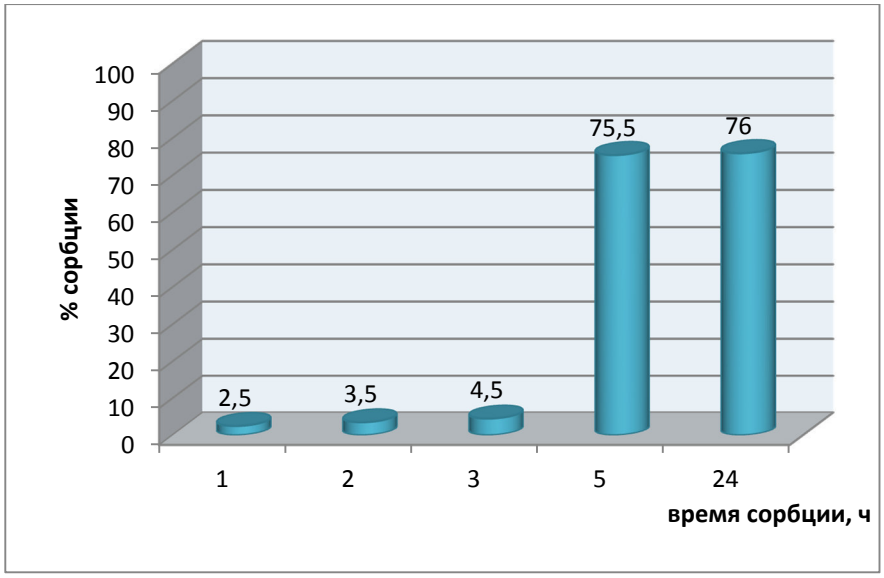


Рис.1. Зависимостьстепени поглощения жирорастворимого красителя Красного от времени сорбции ПП волокном из водно-спиртовых сред

Как видно из рисунков 1,2 за 5 часов контакта ПП волокно извлекает из модельных растворов жирорастворимые красители на 76-88%. При этом наблюдается стойкое окрашивание ПП волокна цветом исследуемых красителей. Следует отметить, что в отличие от красителя Красного (судана) краситель Синий имеет высокий процент сорбции уже в первый час контакта с ПП волокном. Это связано, вероятно, с различием в химическом строении исследуемых красителей.

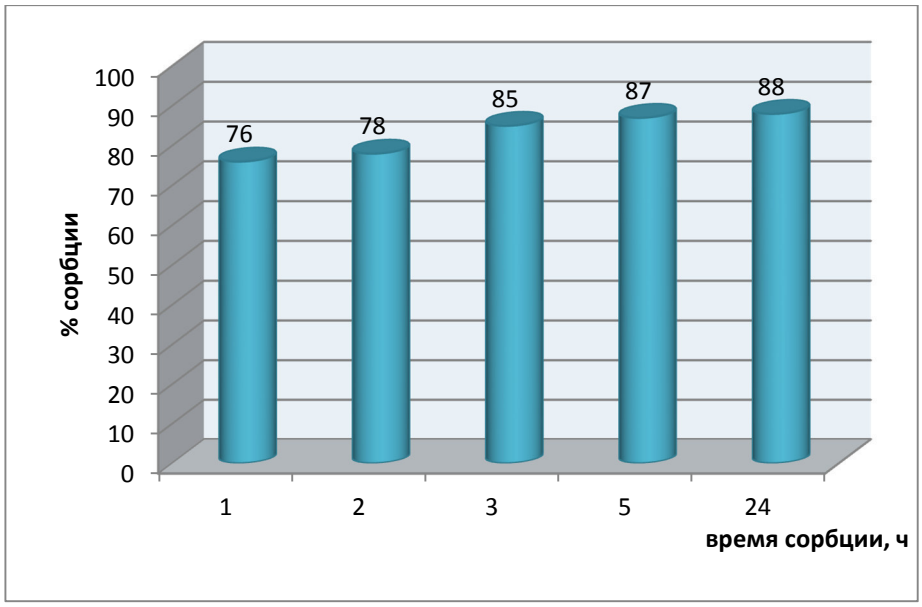


Рис. 2. Зависимостьстепени поглощения жирорастворимого красителя Синего от времени сорбции ПП из водно-спиртовых сред

Механизм закрепление красителя на ПП волокне пока не ясен. Возможно, детальное исследование фаз раствора красителя и ПП волокна до и после поглощения поможет разобраться в сложном процессе сорбции (адсорбции) красителей материалом волокна.

Вывод. Исследована сорбционная активность ПП волокна по отношению к жирорастворимым красителям (Красный судан и Синий) в водно-спиртовых средах. Показана перспективность использования полипропиленового волокна не только для очистки стоков различных производств от жирорастворимых красителей, но и возможность ПП волокна одновременно окрашиваться в этих условиях исследуемыми красителями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумова Л.Б. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами //Журн. физ. хим. –1994. –Т. 66. – № 4.–С.688–691.
2. Пат. 2117719 РФ Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления / В.В. Бордунов, Г.Г. Волокитин.
3. Артемов А.В. Сорбционная технологическая очистка вод от нефтяных загрязнений //Журн.Вода: Химия и экология. – 2008. – №1. – С.18–24.
4. Петрова Е.В. Изаак Т.И., Филоненко Д.А. О возможном механизме извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью волокнистого полипропилена // Коллоидн. журн. – 2007. – Т.69. – № 6. – С.1–5.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.С. Классен[1], Н.Н. Герасимова[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова[2]

[1]Томский государственный педагогический университет,

Россия, г. Томск, ул. Киевская, 60А, 634061,

[2]Федеральное государственное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

STUDYING OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF THE AZOTORGANIC BASES OF RESINOUS COMPONENTS OF OIL OF THE USINSK FIELD

A.S. Klassen[1], N.N Gerasimova[2]

Scientific Supervisor: Associate Prof. Dr. N.N. Gerasimova[2],

[1]Tomsk State Pedagogical University, Tomsk, Kiyevskaya str., 60A, 634061

[2]Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Akademichesky Av., 4, 634055[2]

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

Abstract. *Thermal transformations of nitrogen-containing bases of resinous components of oil of the Usinsk field are studied. It is shown that as a result of a termoliz the average molecular mass of the bases decrease. Structural changes are connected with decrease in* molecules *of a share naphthenic and alkyl fragments.*

Одним из направлений повышения степени рационального использования нефтей является углубление переработки их остаточных фракций, в которых концентрируются смолисто-асфальтеновые вещества. Со смолами связана основная масса нефтяных азоторганических оснований (АО), негативно влияющих на эффективность каталитических процессов нефтепереработки. При этом разработка новых технологий воздействия на тяжелые нефтяные фракции осложняется из-за недостатка информации о содержащихся в них АО и их превращениях в термических и термокаталитических процессах.

Данная работа посвящена изучению термических превращений АО, входящих в состав смолистых компонентов нефти Усинского месторождения.

Усинское месторождение является одним из наиболее крупных разрабатываемых в настоящее время месторождений тяжелых нефтей в России [1]. Нефть характеризуется высоким содержанием смолистых компонентов (22,1 % мас.), общего (Nобщ.=0,64 % мас.) и основного (Nосн. = 0,19 % мас.) азота. Смолы обогащены Nобщ. и Nосн. (1,09 и 0,55 % мас, соответственно). С ними связано 65 % Nосн. нефти.

В результате термической обработки смол при 450 ^{o}C получены газообразные (19 % мас.), коксоподобные (43 % мас.) и растворимые в бензоле (38 % мас.) продукты. Бензолорастворимые продукты содержат «вторичные» асфальтены (17 % мас.) и мальтены (83 % мас., далее –

термолизованные смолы). Концентрация Nосн. в термолизованных смолах существенно ниже (0,24 % мас.), чем в исходных смолах.

С целью выявления направлений термических преобразований проводили сопоставительный анализ распределения и состава АО в исходных и термолизованных смолах. АО выделяли по схеме, включающей осаждение высокомолекулярных соединений газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждение растворимых хлористоводородных солей с диэтиламином (К-2) и экстракцию низкомолекулярных соединений (К-3) уксуснокислым раствором серной кислоты [2]. Ее применение позволило выделить большую часть АО, присутствующих в исходных и термолизованных смолах, и получить концентраты с различной молекулярной массой (таблица 1). Преобладают в обоих образцах смол высокомолекулярные АО. При этом их относительное содержание в процессе термического преобразования снижается. Одновременно в составе АО термолизованных смол возрастает доля низкомолекулярных соединений.

Концентраты К-1 и К-2, представляющие сложные смеси соединений, фракционировали на растворимые (К-1гр и К-2гр) и нерастворимые (К-1гнр и К-2гнр) в гексане компоненты (таблица 1). В обеих смолах гексанорастворимые АО с меньшими молекулярными массами (ММ) преобладают над наиболее высокомолекулярными гексанонерастворимыми основаниями. В результате термолиза доля таких компонентов среди АО возрастает. Все образцы АО термолизованных смол отличаются от одноименных продуктов исходных смол меньшими значениями средних ММ.

Таблица 1

Выделение и разделение азоторганических оснований

Образец	ММ, а.е.м.		Содержание в смолах, % мас.		Доля Nосн. смол, % отн.	
	Смолы исходные	Смолы термолизованные	Смолы исходные	Смолы термолизованные	Смолы исходные	Смолы термолизованные
К-1	844	597	37,6	9,5	79,9	50,4
К-2	519	412	2,2	0,9	3,6	3,4
К-3	392	310	1,0	0,6	2,4	3,3
К-1гр	592	458	19,5	5,0	43,4	32,0
К-1гнр	1123	748	18,1	4,5	36,5	18,40
К-2гр	346	310	1,3	0,6	2,6	2,3
К-2гнр	647	497	0,9	0,3	1,0	1,1

С использованием метода структурно-группового анализа [3] показано, что основания К-1гнр, К-2гнр, К-1гр, К-2гр и К-3 исходных и термолизованных смол представлены алкилированными нафтеноароматическими структурами (таблица 2). Средние молекулы АО термолизованных смол характеризуются повышенной долей ароматических углеродных атомов (fa) при пониженной доле атомов углерода в нафтеновых циклах (fн) при различной доле атомов углерода в алкильных заместителях (fп). В средних молекулах преобразованных АО наблюдается уменьшение размеров составляющих их структурных блоков (ma). Общая цикличность этих структурных блоков (Ко*) меньше, чем цикличность структурных блоков молекул исходных АО за счет снижения числа насыщенных циклов (Кн*) при практически неизменном числе ароматических циклов (Ка*). Изменения в алкильном замещении в структурных блоках (Сп*) средних молекул термолизованных АО могут быть

связаны с деструкцией исходных заместителей и образованием новых алкильных фрагментов из нафтеновых циклов.

Таблица 2

Средний структурно-групповой состав азоторганических оснований

Параметры	Образцы									
	Смолы исходные					Смолы термолизованные				
	К-1 гнр	К-2 гнр	К-1гр	К-2гр	К-3	К-1 гнр	К-2 гнр	К-1гр	К-2гр	К-3
Распределение атомов С в средней молекуле, %										
fa	35,9	28,1	32,9	20,4	21,5	49,3	34,3	40,6	28,5	37.4
fн	56,8	57,8	37,0	59,5	48,7	33,2	56,4	39,4	49,8	47,9
fп	7,3	14,1	30,1	20,1	29,8	17,5	9,3	20,0	21,7	14,7
Параметры средних структурных блоков										
ma	2,39	1,51	1,53	1,00	1,07	2,12	1,44	1,48	1,06	1,06
Ко*	7,39	5,95	4,37	4,91	3,82	4,85	4,92	4,03	3,51	5,36
Ка*	2,92	2,03	2,05	1,00	1,17	2,83	1,92	1,98	1,15	2,10
Кн*	4,47	3,92	2,32	3,91	2,65	2,02	3,0	2,05	2,36	3,22
Сп*	2,37	3,96	7,72	2,40	5,52	4,28	2,05	4,27	4,29	3,11

По данным хроматомасс-спектрометрии в составе низкомолекулярных АО исходных и термолизованных смол присутствуют алкилзамещенные хинолины, бензохинолины, дибензохинолины и азапирены (таблица 3). Среди азааренов исходных смол доминируют бензохинолины. В составе АО термолизованных смол повышается содержание хинолинов. Для термопреобразованных оснований характерно преобладание структур с менее развитым алкильным замещением.

Таблица 3

Состав азааренов исходных и термолизованных смол

Соединения	Эмпирическая формула	Содержание, % отн.	
		Смолы исходные	Смолы термолизованные
Хинолины ($C_2 – C_8$)	$C_nH_{2n-11}N$	0,7	41,5
Бензохинолины ($C_1 – C_5$)	$C_nH_{2n-17}N$	91,5	53,1
Дибензохинолины ($C_1 – C_5$)	$C_nH_{2n-23}N$	1,9	1,5
Азапирены ($C_1 – C_5$)	$C_nH_{2n-21}N$	5,9	3,9

Таким образом, в процессе термической деструкции АО смолистых компонентов наблюдается дополнительное образование низкомолекулярных соединений. Снижение значений средних молекулярных масс высоко- и низкомолекулярных оснований связано со структурными изменениями их молекул за счет с уменьшения размеров нафтеновых и алкильных фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рузин Л.М., Морозюк О.А., Дуркин С.М. Особенности и инновационные направления освоения ресурсов высоковязких нефтей // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 8. – С.51–53.
2. Воронова О.С., Герасимова Н.Н., Цой Л.А., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. Дифференцированное выделение азотистых соединений из нефти и продуктов её деасфальтенизации // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 4. – С. 447–454.
3. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей / В сб. Инструментальные методы исследования нефти под ред. Г.В. Иванова – Новосибирск: Наука. – 1987. – С. 49–67.

USE OF BIOLUMINESCENT ASSAY SYSTEMS TO DETECT ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FULLERENOLS

E.S. Kovel, A.S. Sachkova, G.N. Churilov, N.S. Kudryasheva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.S. Kudryasheva

Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnii avenue 79, 660041

E-mail: kkovel@yandex.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ТЕСТОВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФУЛЛЕРЕНОЛОВ

Е.С. Ковель, А.С. Сачкова, Г.Н. Чурилов, Н.С. Кудряшева

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.С. Кудряшева

Сибирский федеральный университет,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041

E-mail: kkovel@yandex.ru

Аннотация. *Антиоксидантные свойства фуллеренолов (водорастворимых наноразмерных частиц, полигидроксилированных производных фуллеренов) были исследованы в растворах модельных окислителей органического и неорганического происхождения – 1,4-бензохинона и феррицианида калия. Изучена антиоксидантная активность двух препаратов фуллеренолов – $C_{60}O_y(OH)_x$ и смеси $C_{60}O_y(OH)_x$+$C_{70}O_y(OH)_x$ (y=2-4, x=22-24). Для оценки клеточной и биохимической токсичности растворов были использованы две биолюминесцентные тестовые системы: лиофилизированные бактерии Photobacterium phosphoreum и биферментная система NADH:FMN-оксидоредуктаза–люцифераза. Кроме того, ферментативный биотест был использован для прямого мониторинга эффективности ферментативных редокс-процессов. Обнаружены сходства процессов детоксикации растворов окислителей препаратами фуллеренолов: (1) активность низких концентраций фуллеренолов (10^{-17}-10^{-4} и 10^{-17}-10^{-5} г/л, соответственно для бактериальной и ферментативной систем), (2)более эффективная детоксикация растворов органического окислителя, чем неорганического. Проанализированы скорости биохимических процессов в растворах окислитель+фуллеренол; выявлено, что фуллеренолы (10^{-8} г/л) изменяют скорости эндогенных NADH-зависимых процессов. При этом ускорение ферментативных NADH-зависимых реакций является основой защитного отклика биотестовой системы, а ускорение автоокисления NADH уменьшает восстановительные свойства среды и, следовательно, подавляет бактериальную люминесцентную физиологическую функцию. Таким образом, выявлены антиоксидантные свойства высокоразбавленных растворов фуллеренолов; продемонстрирован высокий потенциал биолюминесцентных тестов для мониторинга и сравнения антиоксидантых свойств биологически-активных веществ. Обсуждается роль гидрофобных свойств среды и клеточных мембран в процессах детоксикации растворов окислителей на примере фуллеренолов как физиологически-активных веществ.*

Fullerenols are water-soluble nanoparticles, polyhydroxylated fullerene derivatives. Currently, the properties of fullerenols are intensively studied. Physiological activity is an important property of fullerenols; their

antioxidant ability is of specific interest for researchers. The study is aimed at revealing the antioxidant properties of fullerenols in solutions of model inorganic and organic oxidizers – $K_3[Fe(CN)_6]$ (potassium ferricyanide) and 1,4-benzoquinone.

To evaluate a decrease in cellular and biochemical toxicities, the bacteria-based and enzyme-based bioluminescent assays were used, namely, (1) Microbiosensor 677F based on the lyophilized luminous bacteria *Photobacterium phosphoreum* and (2) enzyme preparation based on a coupled enzyme system NADH:FMN-oxidoreductase from *Vibrio fischeri* (0.15 a.u.) and luciferase from *Photobacterium leiognathi* (0.5 mg/ml). Bioluminescent intensity was used as a bioassay parameter. Both bioassays allow measuring the general toxicity (*GT*), which considers, in a nonadditive way, all interactions of exogenous compounds with components of the bioluminescent enzymatic assay system – redox reactions, hydrophobic and polar interactions. Additionally, the enzyme-based assay is used for direct monitoring the efficiency of oxidative enzymatic processes. The oxidative toxicity *(OxT)* is attributed to redox activity of toxic compounds. It is evaluated with the induction period $(T_{0.5})$ (the time when the bioluminescent intensity reaches a half of its maximum) in bioluminescent kinetics of the enzyme bioassay; its duration depends on concentration and redox potentials of the oxidizers.

Fullerenes were synthesized by carbon helium high-frequency arc plasma at atmospheric pressure. Fullerenol $C_{60}O_{2\text{-}4}(OH)_{20\text{-}24}$ (F-60) and mixture of fullerenols $C_{60}O_{2\text{-}4}(OH)_{20\text{-}24}$+$C_{70}O_{2\text{-}4}(OH)_{20\text{-}24}$ (F-60,70) (with 60% of $C_{60}O_{2\text{-}4}(OH)_{20\text{-}24}$) were produced by fullerene hydroxylation in nitric acid followed by the hydrolysis of the polynitrofullerenes at the Institute of Physics SB RAS (Krasnoyarsk, Russia) [1]. The structure of polyhydroxylated fullerenes was characterized with infrared and X-ray photoelectron spectroscopies.

Changes of general and oxidative toxicities were determined under addition of fullerenols as detoxifying agents. To characterize the changes in general toxicity of the oxidizer solutions under the exposure to fullerenols (F), the detoxification coefficients, D_{GT}, were calculated as: $D_{GT} = I_F^{rel} / I^{rel}$, where I_F^{rel} and I^{rel} are relative bioluminescent intensities in the oxidizer solutions in the presence and absence of fullerenols, respectively. To characterize the changes in oxidative toxicity of the oxidizer solutions under the action of fullerenols, the bioluminescence induction periods in the presence and absence of fullerenols ($(T_{0.5})_F$ and $T_{0.5}$, respectively) were compared; detoxification coefficients, D_{OxT}, were calculated as: $D_{OxT} = T_{0.5} / T_{(0.5)F}$. The values of D_{GT}, $D_{OxT} > 1$ showed the decrease of *GT* and *OxT* of the oxidizer solutions under the exposure to the fullerenols, while D_{GT}, $D_{OxT} \approx 1$ – the absence of the fullerenols effect. Values of SD for D_{GT} and D_{OxT} did not exceed 0.1.

The F-60 suppresses the bioluminescence of the bacterial and enzymatic systems at concentrations $>10^{-2}$ g/L and $>5\cdot10^{-3}$ g/L, respectively. Similar results were obtained for the F-60,70. Reasons for the suppression can be: "the effect of optic filter" as a result of bioluminescence absorption and reabsorption [2-3], and "concentrational quenching" as a result of collisional interactions. These processes deal with peculiarities of luminescent registration in solutions, do not contribute to toxic effects of exogenous compounds, and hence, should be excluded from toxicity evaluation. Basing on these data, we chose the range of fullerenol concentrations for experiments ($<10^{-4}$ g/L) providing absence of the fullerenol inhibiting effect.

The effective concentrations of oxidizers decreasing bioluminescent intensity by 50% (I^{rel}= 0.5), EC_{50} were applied in the experiments (EC_{50} of 1,4-benzoquinone is 10^{-4} and $2{,}2\cdot10^{-7}$ M, EC_{50} of potassium ferricyanide is $2\cdot10^{-4}$ and $3{,}5\cdot10^{-2}$ M for enzymatic and bacterial assay systems, respectively) to monitor changes in toxicities of the solutions under addition of the fullerenols. The EC_{50} of 1,4-benzoquinone is lower, than EC_{50} of potassium ferricyanide, it reveals higher toxicity of the organic oxidizer.

The bacteria- and enzyme-based assays showed similar peculiarities of the detoxification processes: (1) low concentrations of fullerenols were active (ca 10^{-17}-10^{-4} and 10^{-17}-10^{-5}g/L, respectively); (2) detoxification of the organic oxidizer, 1,4-benzoquionone (amphiphilic compound) was more effective than that of inorganic oxidizer, potassium ferricyanide (ionic salt). The difference in effects of fullerenols in solutions of the organic and inorganic oxidizers might be attributed to efficiency of trans-membrane processes [4] in luminous bacteria. Probably, combination of amphiphilic compounds (1.4-benzoquinon+fullerenol) in water solutions promotes membrane processes resulting in intensification of protecting metabolic response of the bacteria.

Since the low-molecular oxidizers and fullerenols can penetrate into cells [5-6], interactions of these compounds with intracellular components contribute to the bacterial response to fullerenols. Rates of chemical and biochemical NADH-dependent processes in oxidizer+fullerenol solutions were analyzed.

The NADH, organic, endogenous reducer, is a low-molecular component of a lot of biochemical reactions including that of bioluminescent enzyme assay system. The change of rate of NADH oxidation under the influence of exogenous compounds serves as an indicator of intensification (or slowdown) of redox processes in the assay system. Rates of oxidation of NADH were analyzed. Fullerenols (10^{-8} g/L) were found to change rates of endogenous NADH-dependent processes: they (1) accelerate enzymatic NADH-dependent reactions, stimulating, by this, a protective response of the bioluminescent enzyme system, and/or (2) accelerate NADH auto-oxidation, decreasing the reductive ability of the media and, hence, suppressing the bacterial bioluminescent physiological function. It means that fullerenols can affect as an oxidation catalyst of oxidation of for the endogenous reducer – NADH, withdrawing it from the biochemical process and decreasing the bioluminescent intensity. The acceleration of auto-oxidation processes by fullerenols can be considered as a reason for toxicity increase (D_{GT}<1, D_{OxT}<1). Decrease of toxicity of oxidizer solutions might be take place due to acceleration of endogenous NADH-dependent biochemical processes by fullerenols.

REFERENCES

1. Goncharova, E. A., Isakova, V. G., Tomashevich, E. V., Churilov, G. N. (2009) Obtaining of water-soluble polyhydroxylated fullerenols with iron nanoparticles as catalyzers. Vestnik of SibGAU, no 22, pp. 90-93 (In Russian).
2. Fedorova, E., Kudryasheva, N., Kuznetsov, A., Mogil'naya, O., Stom, D. (2007) Bioluminescent monitoring of detoxification processes: activity of humic substances in quinone solutions. J Photochem Photobiol B, no 88, pp. 131–136.
3. Tchaikovskaya, O., Sokolova, I., Svetlichnyi, V., Karetnikova, E., Fedorova, E., Kudryasheva, N. (2007) Fluorescence and bioluminescence analysis of sequential UV-biological degradation of p-cresol in water. Luminescence, no 22, pp 29–34.
4. Burlakova, E. B., Konradov, A. A., Maltseva, E. X. (2004) Effect of extremely weak chemical and physical stimuli on biological systems. Biophysics, no 49, pp. 522–534.
5. Grebowski, J., Krokosz, A., Puchala, M. (2013) Fullerenol $C_{60}(OH)_{36}$ could associate to band 3 protein of human erythrocyte membranes. BBA – Biomembranes, no 1828, pp. 2007–2014.
6. Brisebois, P. P., Arnold, A. A., Chabre, Y. M., Roy, R., Marcotte, I. (2012) Comparative study of the interaction of fullerenol nanoparticles with eukaryotic and bacterial model membranes using solid-state NMR and FTIR spectroscopy. Eur Biophys J. Doi: 10.1007 / s00249-012-0809-5

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ТЕНЗИОМЕТРИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НЕФТЬ-ВОДА

И.С. Кожевников

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.В. Богословский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: www.tsu@gmail.com

INFLUENCE FORMATION A THIN FILM ON RESULTS OF SCANNING TENSIOMETRY OF OIL-WATER INTERFACE

I.S. Kozhevnikov

Scientific Supervisor: A. V. Bogoslovskiy

Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Russia, Tomsk, Academicheskiy av., 4, 634055

E-mail: www.tsu@gmail.com

***Abstract**. Carried out scanning measurement of two-phase systems $C_{10}H_{22}$ -water and oil-water. It is showing the influence of thin film formation on tensiometry results.*

Устойчивость водонефтяных эмульсий во многом определяется состоянием и свойствами области водонефтяного контакта, важнейшей характеристикой которой является межфазное натяжение – величина, непосредственно связанная с адсорбцией на границе раздела поверхностно-активных веществ.

Однако, для полной характеристики межфазной области величины межфазного натяжения зачастую недостаточно. Так, тяжелые нефти с высоким содержанием поверхностно активных высокомолекулярных гетероатомных компонентов, склонны к образованию на границе раздела т.н. структурно-механического барьера – межфазного слоя, вязкость которого значительно больше вязкости объемов контактирующих фаз. Так же возможно образование межфазных адсорбционных пленок. В этом случае граница раздела характеризуется, помимо величины межфазного натяжения межфазной вязкостью.

Таким образом, для характеристики области водонефтяного контакта, необходимо знать межфазное натяжение, а также реологические свойства поверхности. При этом современному исследователю доступен крайне ограниченный набор экспериментальных методов исследования поверхности. Поэтому, разработка современной экспериментальной техники и развитие методов интерпретации получаемых результатов является актуальной задачей.

В конце 20-го века в Институте Химии Нефти СО РАН разработан вискозиметр «Виброскан» (рис. 1., справа), предназначенный для исследования действующих в межфазной области динамических сил. В устройстве реализован сканирующий вариант вибрационного метода измерения вязкости, сущность которого заключается в перемещении через границу раздела фаз вибрирующего пробного тела (ПТ) в виде горизонтально натянутой струны. При этом происходит непрерывная регистрация действующей на

ПТ со стороны вмещающей фазы динамической (зависящей от скорости движения) силы, непосредственно связанной с вязкостью системы.

Для определения действующих в межфазной области статических (не зависящих от скорости движения ПТ) используется ассоциированный с вискозиметром «Виброскан» сканирующий тензиометр (рис.1, слева). Оба устройства оснащены одинаковыми сканерами и зондами что позволяет совместно интерпретировать получаемые результаты.

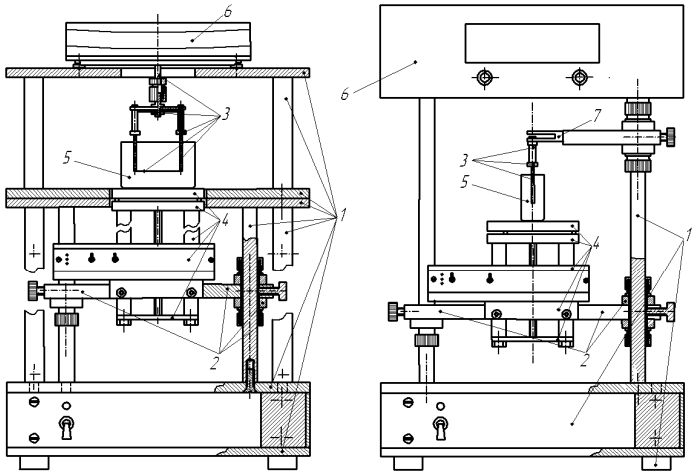


Рис.1. Сканирующий тензиометр (слева) и «Виброскан»(справа): 1 – стенд-штатив, 2 – подвижная платформа, 3 – зонд, 4 – сканер, 5 – измерительная ячейка, 6 – весы/блок управления , 7 – камертон

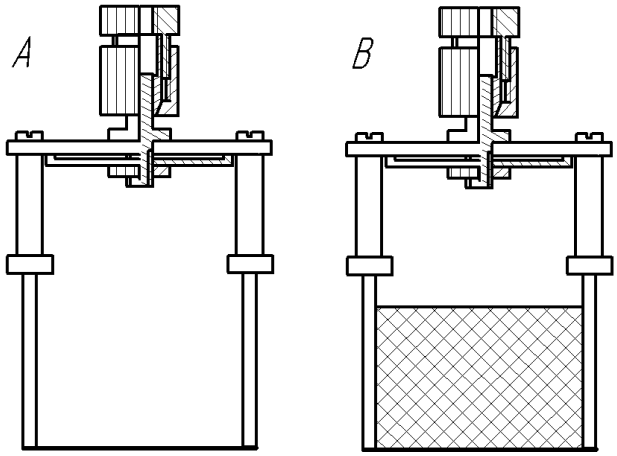


Рис.2. Пробное тело тензиометра: А - конструкция, В - вид с пленкой

Результат тензиометрического измерения – зависимость веса пробного тела от положения зонда при его непрерывном и равномерном движении вдоль вертикальной оси измерительного сосуда.

Для интерпретации указанных зависимостей необходима предварительная информация об их изменении в различных характерных ситуациях – при сканировании чистых жидкостей, при сканировании пленкообразующих, ПАВ и полимерсодержащих растворов и т. д.

Ниже приведены результаты тензиометрических сканирующих экспериментов с эталонной (декан - вода) и реальной, склонной к пленкообразованию, водонефтяной системой. В качестве пробного тела использована металлическая струна(0.3*40мм), натянутая между вертикальными стержнями (0.5*20 мм).

Нефть Усинского месторождения, состав которой (в масс.%): парафинов – 1,1, смол – 31,1, асфальтенов – 9,9, с целью уменьшения вязкости разбавляли керосином до 50% концентрации по массе. Раствор термостатировали в герметично закрытых металлических ячейках цилиндрической формы в течение суток при 150°С. Далее в измерительные ячейки прямоугольной формы (60*20*40 мм) на 50 мл дистиллированной воды наслаивали 10 мл приготовленной углеводородной фазы. Перед измерением ячейки выдерживали в течение 2 часов, герметично закрыв. Затем помещали на подъемный столик и проводили сканирование. При этом ПТ проходило по маршруту воздух – углеводород – вода и обратно, а его непрерывно изменяющийся вес автоматически регистрировался. Результаты измерений приведены на рис.3.

На рис.3а представлена зависимость изменения веса пробного тела от времени при сканировании системы декан – вода. Переходу через границу радела декан – вода в прямом направлении соответствует фрагмент АВС. Резкое уменьшение веса АВ соответствует вытягиванию ПТ мениска в объем нижней фазы. Далее, практически мгновенно происходит его обрыв мениска – ВС. При этом образования пленки не наблюдается (рис.2А).

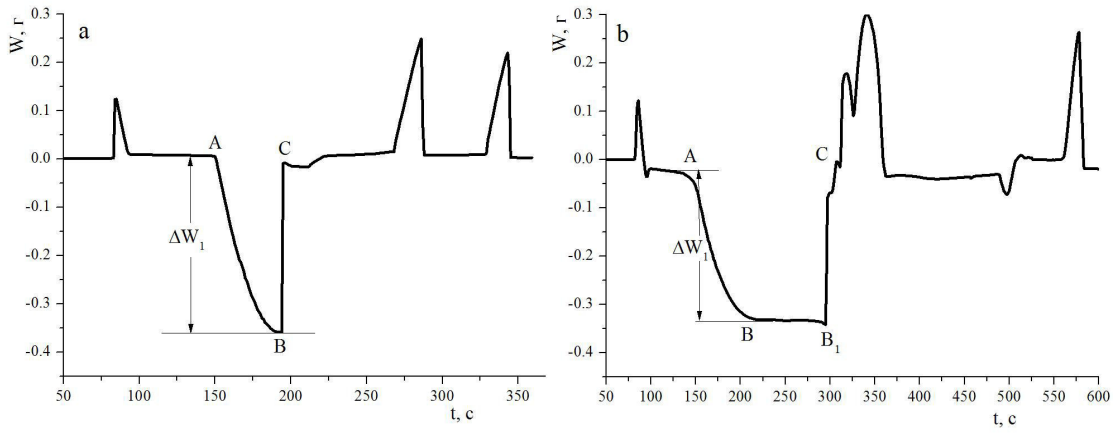


Рис. 3. Зависимости изменения веса пробного тела от времени при сканировании системы декан-вода (а) и нефтьсодержащего образца (b)

На рис.3b изображена зависимость изменения веса пробного тела от времени при сканировании керосинового раствора нефти на границе с водой. Переходу через границу раствор нефти – вода в прямом направлении соответствует фрагмент ABB_1C. Резкое уменьшение веса АВ соответствует вытягиванию пробным телом мениска в объем нижней фазы. Далее, практически горизонтальный участок BB_1 соответствует образованию пленки между пробным телом-струной и стержнями зонда (рис.2В), и лишь после этого происходит обрыв пленки и схлопывание мениска (B_1C).

Таким образом, образование пленки проявляется на тензиометрических зависимостях в виде увеличения ширины соответствующего фрагмента кривой, связанного с перемещением ПТ через границу раздела фаз (BB_1 на рис.3b).

РАЗРАБОТКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ СОЗДАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРААЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА

К.Н. Коломойцева, Ю.А. Ларин

Научный руководитель: канд. хим. наук И.Н. Мазов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: knk@ect-center.com

DEVELOPMENT OF TECHNICAL-ECONOMIC FEASIBILITY FOR TETRAACETYLGLYCOLURIL MANUFACTURING TECHNOLOGY

K.N. Kolomoytseva, Y.A. Larin

Scientific Supervisor: PhD in Chemical sciences, I.N. Mazov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: knk@ect-center.com

Abstract. *One of the important tasks of the Russian economy is to replace expensive imports with domestic products. The paper describes the process of the solution to the problem of organizing the production of import-substituting reagent - tetraatsetilglikolurila (TAGU), a component of synthetic detergent mixtures. TAGU reduces the washing temperature to room temperature without causing negative effects on people and equipment, which beneficially distinguishes it from the imported analogue - tetraethyl. Tomsk State University has developed a laboratory method for the synthesis of TAGU and worked out some approaches to its scaling. In the paper, the feasibility study of the organization of production of TAGU will be carried out as well as sales markets of the substance will be defined, and the calculations of the main technical and economic characteristics of production will also be developed. According to the preliminary data, the break-even point of TAGU production is more than 1 000 tonnes. The developed feasibility study of the establishment of TAGU production will be used to attract investors.*

В состав многих товаров бытовой химии и средств личной гигиены входят активные выделяющие кислород вещества, что позволяет выводить пятна и удалять загрязнения. Эффективность выделяющих кислород веществ в значительной мере зависит от температуры. Для достижения эффективности отбеливания в любых системах водной промывки необходима температура свыше 60ºС. Режим работы при высоких температурах по отбеливанию тканей и других материалов, продуктов не выгоден как с экономической, так и с практической точки зрения. С этой целью в состав моющих средств вводят активирующие отбеливание вещества, позволяющие ускорить реакцию отбеливания при низких температурах. Такие активирующие вещества, известные как «предшественники отбеливания», часто выпускают в виде эфиров карбоновой кислоты или амидов. В водном растворе анионы перекиси водорода вступают в реакцию со сложным эфиром или амидом. Результатом реакции является пероксикислота, которая окисляет загрязненный субстрат. Такая технология применяется в моющих и отбеливающих порошках, содержащих тетраацетилэтилендиамин (ТАЭД).

Активные отбеливающие агенты, входящие в состав активаторов отбеливания, включают перборат натрия, перкарбонат натрия, перфосфат натрия, персульфат натрия и пероксид мочевины. Данные вещества снижают температуру отбеливания до 30 0С. Небольшое количество подобных агентов также используется в отбеливании бумаги, текстиля и для генерации надуксусной кислоты, а также в дезинфицирующих веществах.

На сегодняшний день, отечественное производство синтетических моющих средств полностью зависит от иностранных поставщиков данного сырья, что в разы увеличивает цену конечного продукта. Проблема заключается в отсутствии серийного производства активаторов кислорода на территории Российской Федерации.

ТАЭД получается двухстадийным способом с этилендиамином (ED) и уксусным ангидридом (Ac2O). ЭД сначала diacetylated в DAED. На втором этапе DAED, впоследствии преобразуется с помощью Ac2O TriAED в ТАЭД. ТАЭД кристаллизуется из реакционной смеси, которую фильтруют, промывается и сушится, и, если необходимо, также гранулируется. Побочные продукты не образуются.

Научными сотрудниками Лаборатории органического синтеза НИ ТГУ успешно разработан новый способ получения тетраацетилгликолурила (ТАГУ), который является низкотемпературным активатором кислородного отбеливания с высокой эффективностью. ТАГУ является аналогом ТАЭД, однако его производство является более экологически чистым и стоимость ТАГУ позволяет ему конкурировать с ТАЭД на рынке России.

Разработанный в ТГУ способ синтеза ТАГУ предполагает использование уксусного ангидрида, гликолурила и безводного ацетата натрия. Высокие показатели процесса: выход и чистота основного продукта обеспечиваются использованием нового катализатора. Образующиеся побочные вещества могут биологически расщепляться, не оказывая влияния на окружающую среду.

При введении ТАГУ в состав стирального порошка он не оказывает влияние на функции вспомогательных средств, таких как: силикат, отбеливатель, энзим и т.д., а действует только как активатор кислородного отбеливателя.

Преимуществами ТАГУ по сравнению с аналогами являются:

- действие при комнатной температуре,
- отсутствие деструкции отбеливаемых тканей,
- композиция моющего средства с активатором снижает содержание основного действующего компонента – пербората натрия.

Использование данного активатора в составе синтетических моющих средств позволяет повысить эффективность моющего средства с отбеливающим эффектом, удалять большинство типов загрязнений, придавать тканям дополнительную мягкость, не оказывая раздражающего воздействия на кожу при ручной стирке. Кроме того, ТАГУ снижает вредное воздействие компонентов синтетических моющих средств на металлические части стиральных машин, защищая их от коррозии и накипи.

Основным рынком сбыта данного вещества на территории России являются компании:

- Производители синтетических моющих средств
- Целлюлозно-бумажной промышленность (отбеливание бумаги)
- Производители дезинфекторов.

Текстильной промышленности (отбеливание тканей)

В таблице 1 приведена техническая информация о ТАГУ:

Таблица 1

Характеристики ТАГУ

CAS-номер	10543-60-9
Химическое название:	2,4,6,8-тетраацетил-2,4,6,8- Тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион
Температура плавления	230оС
Растворимость	в воде, спирте (гидролизуется)
Степень чистоты	> 95 %
Молекулярная масса	310.26276

Таким образом проект по организации производства ТАГУ и внедрения данного вещества в ключевых отраслях химической промышленности является актуальной задачей. В настоящее время в Томском государственном университете собран достаточный объем исходных данных для расчета технико-экономического обоснования организации производства ТАГУ

Целью работы явилось обработка исходных данных и разработка технико-экономического обоснования организации производства ТАГУ на территории России. В состав исходных данных входят результаты патентных исследований, лабораторных и опытных экспериментов, лабораторный регламент синтеза ТАГУ, данные об образующихся отходах производства ТАГУ и др. Для подготовки технико-экономического обоснования проводятся подробные маркетинговые исследования, технико-экономические расчеты по технологическим циклам серийного производства. Кроме того, в проекте предполагается создание инвестиционного проекта, направленного на привлечение инвесторов, заинтересованных в развитии отечественного рынка синтетических моющих средств, который находится на стадии мощного роста.

Первичная аналитика рынка показала, что стоимость всех товаров, имеющих отношение к синтетическим моющим средствам, ежегодно растет, причем достаточно существенно. Причина этого всем вполне понятна – падение курса рубля и, как следствие, увеличение стоимости закупочного сырья для производства конечного продукта. Учитывая ситуацию, в которой оказались многие зарубежные игроки, ввиду ухудшения международной обстановки, сам собой возникает вопрос об усилении позиций отечественных брендов.

В настоящий момент существует сразу несколько интересных направлений, которыми активно интересуются отечественные производители моющих средств. Прежде всего, это выпуск новых разновидностей «классики»: гелей, концентратов и таблеток. На Западе на долю этих средств уже приходится серьезный объем продаж, у нас они все такая же относительная экзотика. Растет мода и на экологически чистые продукты, лишенные фосфатных добавок. Кроме того, потребитель традиционно ждет широкого ассортимента (должны присутствовать и универсальные средства и для всевозможных видов тканей), а также высокого качества. Над этим и нужно работать в первую очередь, что практически невозможно без качественного сырья, удовлетворяющего как высоким нормативным стандартам, так и выгодной ценовой политике. Учитывая объемы потребления синтетических моющих средств жителями нашей страны, а также учитывая объемную долю ТАГУ в составе моющих средств (порядка 15% массы конечного продукта), можно сделать несложные расчеты, показывающие потребность в данном химическом веществе, измеряемую сотнями тысяч тонн в год.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПАССИВАЦИИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова
Научный руководитель: доцент, к.х.н., Л.Ф. Иконникова, доцент, к.х.н., К.В. Иконникова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail:ikonna@tpu.ru

EFFECT OF PASSIVATION OF ELECTROEXPLOSIVE IRON POWDERS THE WETTABILITY OF THE SURFACE

E.A. Koltunova, K.V. Ikonnikova, L.F. Ikonnikova
Scientific Supervisor: PhD, L.F. Ikonnikova, PhD, K.V. Ikonnikova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ikonna@tpu.ru

Abstract. *The complex is significant and controlled physicochemical parameters allows the use of nano-sized powders of metallic iron in different environments. The system "solid - liquid" efficiency of the process depends on the powder surface wetting. High reactivity, small size and spheroidal particles does not allow to use traditional methods of determining nanopowders wetting parameters (e.g., contact angle). So urgent is the search procedures, which are measured indirectly related to the parameters of the wetting phenomenon.*

The paper discussed the theoretical background use pH suspension as an analytical signal wetting. The variants of the pH-metric research. The possibilities of the mathematical treatment of kinetic curves of the pH of the aqueous suspension (pH-unit 150M, the initial acidity of the water is equal to 6.7 ÷ 6.9 units. pH measurement time is 5 ÷ 10 minutes) for the quality of wetting characteristics (hydrophilicity / hydrophobicity of the surface).

It was found that for passivated samples under different conditions, there is a variety of the course of the kinetic curves pH of the slurry and its speed. The differences observed from the first seconds of contact of the powder with water, which is important for the study of highly reactive nano-sized powders. Different response powders wetting process is explained by the different nature of the acid-base oxide films formed. Proved experimentally that passivation of metallic iron in an oxidizing atmosphere with different oxygen content forming an oxide coating of different composition. At low oxygen content formed surface film of magnetite and at high oxygen content - film of hematite. Various oxides of elements in the ratio Fe:O determines the formation of primary (Lewis) and secondary (Bronsted) acid-base centers surface; different forms hydrate-coated hydroxyl in vivo and affects the forced wetting process (speeds up / slows down). Oxide with a lower oxygen concentration (of Fe3O4) has a structure reverse spinel, has a weakly acidic and hydrophilic properties (set rate of change pH of the aqueous suspension is rapid, and its decline - slowly and discretely). Increasing the partial pressure of oxygen leads to the formation of a stable oxide, Fe2O3, which weakly basic properties and has a hydrophobic surface due to the shielding mesh of OH- groups bound by hydrogen bonds.

These differences correspond to the similar behavior of oxides in the passive state.

Дисперсные порошки металлического железа находят широкое применение в различных отраслях промышленности, благодаря комплексу значимых и регулируемых физико-химических параметров (наполнители токопроводящих паст; магнитоносители в феррографии и дактилоскопии, химии специальных красок и лекарственных препаратов; ферромагнитные порошки для устройств магнитной записи, приборов ночного видения и т.д.). При использовании порошков в системе «твердое тело – жидкость» эффективность протекания процесса зависит от смачивания их поверхности в разных средах. Смачиваемость определяет такое свойство как «гидрофобность/гидрофильность» или «органофобность/органофильность».

Так как дисперсные порошки железа обладают высокой реакционной способностью и самовозгораются на воздухе, то в технологический процесс их производства введена стадия предварительной пассивации (окисление пассивирующим газом с получением на поверхности железного ядра оксидной пленки). Защитный слой оксидной пленки предназначен для обеспечения длительности хранения порошка железа без снижения потребительских свойств порошка.

Однако пассивация в окислительной среде формирует оксидные слои разного состава [1]. Условия пассивации (состав окислительной среды, температура и время выдержки) влияют на толщину и структуру оксидных слоев (плотность и пористость, аморфность и кристалличность). Поскольку оксидный слой является наружным, то именно от его параметров зависит стабильность потребительских и функциональных свойств металлического порошка железа (защитные, оптические, магнитные, адсорбционные и адгезионные, каталитические и т.д.).

Целью настоящей работы является изучение смачивания в водной среде порошков нанометрического железа, полученных в разных условиях пассивации.

Объектами исследования являются порошки металлического железа, полученные методом электрического взрыва проводников (железо ЭВП) и пассивированные в окислительной среде с разным содержанием кислорода: 1- в смеси аргона с воздухом, 2 – в атмосфере воздуха.

Смачиваемость поверхности оценивалась качественно (гидрофильность/гидрофобность) по данным изменения pH водной суспензии во времени (прибор pH-150M, начальная кислотность воды равна 6.7÷6.9 ед. pH, время измерения – 90 минут). Изменение во времени значений pH водной суспензии является характеристикой смачиваемости, так как связано с явлением смачивания. Известно, что реальная поверхность оксида всегда частично гидратирована, поэтому разный химический состав оксидов формирует различное гидратно-гидроксильное покрытие. При помещении твердого тела в воду гидратно-гидроксильное покрытие формируется в предельных условиях. При этом, подвод молекул воды к активным поверхностным центрам и отвод в среду продуктов реакции (H^+ или OH^- - ионов) связан с изменением значения pH водной суспензии. На основании этого, значение pH водной суспензии в каждый момент времени является аналитическим сигналом массопереноса в процессе смачивания.

Для порошков металлического железа, пассивированных в разных условиях, обнаружен различный ход кинетических кривых как массопереноса (pH), так и скорости массопереноса ($\upsilon_{\mathbf{pH}} = \Delta pH_i / \Delta\tau, мин$). Эти различия фиксируются уже в первые 5 минут контакта порошков с водой и согласуются с механизмом торможения процесса гидрофилизации массивных оксидов, имеющих различное гидратно-гидроксильное покрытие [2-4]. Так, уменьшение парциального давления кислорода приводит к преимущественному образованию оксидной пленки с меньшей долей кислорода (Fe_3O_4). Магнетит имеет

структуру обращенной шпинели [5], обладает слабокислотными свойствами и гидрофилен (емкость массопереноса больше, процесс спада скорости массопереноса длительнее). Увеличение парциального давления кислорода ведет к образованию пленки из стабильного оксида Fe_2O_3, который обладает слабоосновными свойствами и гидрофобен за счет экранирования сеткой OH^--групп, связанных водородными связями.

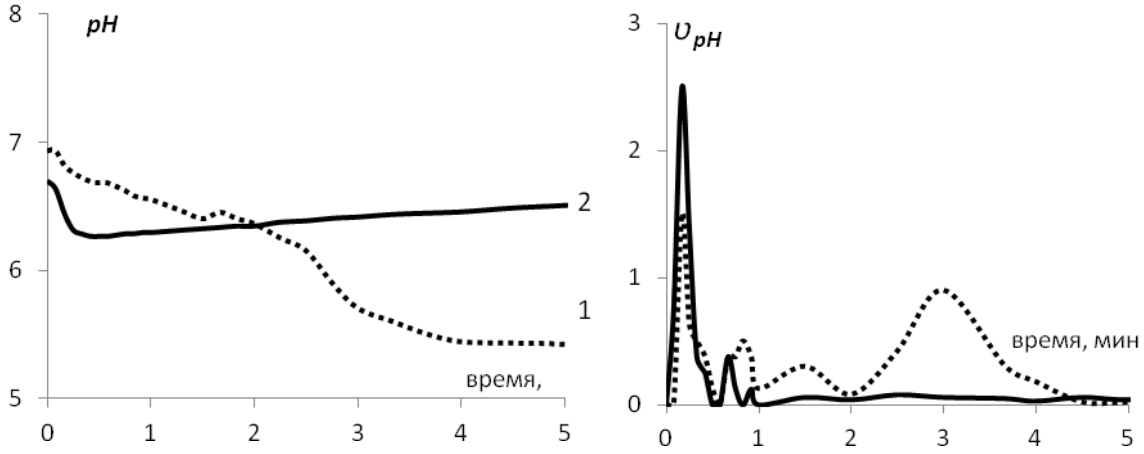


Рис. 1. Изменение во времени массопереноса (pH) и скорости массопереноса (υ_{pH}) для пассивированных в разных условиях нанопорошков железа

Таким образом, процесс смачивания порошков металлического железа протекает в соответствии с закономерностями формирования оксидной пленки, которые диктуются условиями пассивации. Использование кинетической вариации метода pH-метрии позволяет исследовать процесс смачивания с первых секунд контакта твердого тела с жидкостью, что важно для высокореакционных наноразмерных порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршунов А.В. Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании на воздухе // Известия ТПУ. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 5–11.
2. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Koltunova E.A. Assessment of Moisture Absorbing Power of Iron Oxide Pigments by pH Metry Method // Key Engineering Materials : Scientific Journal. – 2016. – Vol. 683. – P. 301-305.
3. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Колтунова Е.А. Оценка влагопоглощающей способности железооксидных пигментов методом pH-метрии // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2, ч. 10. – С. 2134–2137.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003. – 28 с.
5. Горичев И.Г., Кузин А.В., Бабкина С.С., Лайнер Ю.А., Мирзоян П.И. Исследование и моделирование адсорбции дигидрофосфат-ионов на магнетите как функции pH // Металлы. – 2015. – №4. – С. 38–47.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Н.М. Кочурова[1], Е.Ф. Сутормина[2], А.Н. Саланов[2]

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.Н. Саланов

[1]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. Карла-Маркса, 20, 630073

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: netttiiil@gmail.com

MICROSTRUCTUAL TRANSFOTMATIONS OF THE SURFACE OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM IN THE OXIDATION OF AMMONIA

N.M. Kochurova[1], E.F. Sutormina[2], A.N. Salanov[2]

Scientific Supervisor: Dr. A.N. Salanov

[1]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx str., 20, 630073

[2]Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090

E-mail: netttiiil@gmail.com

***Abstract**. The surface morphology of a polycrystalline samples Pt, Pd and Rh after catalytic oxidation of NH_3 with oxygen in a quartz flow reactor at T = 1133 K during 5 hours was studied by scanning electron microscopy (SEM). The different microstructure of the surface layer of metal, which being formed during the catalytic etching initiated by the occurrence of the catalytic oxidation reaction of NH_3, was observed by SEM. The deepest etching occurs on Pd, to a lesser degree was at Rh and slightly at Pt. The parallel grooves to the width about 1 μm formed on the Platinum surface, the pyramidal crystal layer is formed on the Rh, and a continuous layer of crystalline aggregates with a size of 10-20 μm with through-pores of 1-5 μm in diameter formed was on the Pd. Catalytic etching occurs in the reaction of NH_3 molecules with the oxygen atoms in the metal oxide and the oxygen atoms which were dissolved in the surface layer of the metal by the mechanism of Redox. In this reaction, the metal atoms on the surface are allocated to migrate through it and form crystalline agglomerates which forming etching layer on the catalyst surface. These processes take place rapidly on the rapidly oxidizing metals, for which there is a deep restructuring of surface initiated by NH_3 oxidation reaction.*

Окисление аммиака воздухом на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины широко используется в промышленности для получения азотной кислоты [1]. Известно, что окисление аммиака приводит к глубокой структурной перестройке поверхностного слоя сеток (каталитической коррозии), которая приводит к уносу платины и существенно снижает активность катализатора [2]. Это стимулирует активные исследования современными физико-химическими методами структурные превращения на поверхности платиноидных сеток в ходе окисления NH_3. В основном рассматриваются два механизма каталитической коррозии, которые связанны с повышением подвижности поверхностных атомов металла под действием адсорбатов и образованием летучих оксидов платины (PtO_2 и др.) [2]. Для

выяснения механизма каталитической коррозии платиноидных сеток было проведено детальное исследование методом РЭМ микроструктуры поверхности Pt, Pd и Rh в процессе окисления NH_3.

Каталитический процесс окисления NH_3 в воздухе проводился в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси (~10% NH_3 в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора ~1133 К и общем давлении ~3,6 атм. В качестве катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt, Pd и Rh размером 10 х 5 х 0,04 мм. Образцы помещались в ректор поочерёдно и располагались исследуемой частью навстречу к газовому потоку и выдерживались при данной температуре в течение 5-ти часов. Для исследования микроструктурных превращений и морфологии поверхности поликристаллической фольги Pt, Pd, Rh использовали растровый электронный микроскоп JSM-6460 LV (Jeol), пространственное разрешение которого 3 нм, а интервал увеличений от 10 до 300000 крат. Для определения химического состава применяли рентгеновский энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) INCA Energy-350 (Oxford Instruments).

На рисунке 1 представлены микроскопические изображения поверхности фольги Pt (а, б), Pd (в, г) и Rh (д, е) после окисления NH_3 при T = 1133 К в течение 5-ти часов. На микрофотографиях видно, что протекающая реакция окисления аммиака приводит к перестройке поверхности всех образцов, однако картина и глубина перестройки существенно отличается. Так, на Pt (рис. 1 а, б) наблюдается минимальная структурная перестройка поверхности, связанная с формированием параллельных канавок шириной ~1 мкм, разделяющих кристаллические блоки размером 3 х 3 мкм, поверхность которых покрыта кристаллическими фасетками и пиромидальными образованиями. На Pd (рис. 1 в, г) наблюдается глубокая структурная перестройка поверхностного слоя, связанная с формированием сплошного слоя из кристаллических агрегатов размером ~10–20 мкм со сквозными порами диаметром ~1–5 мкм. При большом увеличении в х30 000 было замечено на поверхности кристаллического агрегата слабое фасетирование (рис. 1 г). На Rh (рис. 1 д, е) наблюдается формирование сплошного слоя, состоящего из пирамидальных кристаллов с иглообразными окончаниями длиной ~1,5 мкм. Полученные данные указывают на различную микроструктуру поверхности Pt, Pd, Rh, формирующуюся в ходе протекания процесса окисления NH_3 при T = 1133 К. Характер перестройки поверхности металла может быть связан как с процессом окисления NH_3, так и с окислением металла. При T > 700 К окисление молекул NH_3 с образованием NO протекает в ходе взаимодействия молекул NH_3 (газ) с атомами кислорода $O_{адс}$. Взаимодействие O_2 с Pd приводит к растворению атомов О в решётке металла и образованию объёмного оксида PdO. Вследствие этого, молекулы NH_3 (газ) взаимодействуют с атомами кислорода в составе различных фаз. В ходе протекания этих реакций локально повышается температура и атомы металла начинают выделяться на поверхность, мигрируют по ней и образуют кристаллические структуры, формируя коррозионный слой на поверхности катализатора (рис. 1 в, г). Взаимодействие O_2 с Pt ограничивается формированием хемосорбированного слоя $O_{адс}$, растворение кислорода и образование оксида протекает очень медленно. Вследствие этого атомы металла выделяются на поверхность очень медленно и перестройка поверхности протекает в незначительной степени (рис. 1 а, б). Таким образом каталитическая коррозия поверхности металлического катализатора в ходе каталитического окисления NH_3 интенсивно протекает на активно окисляющихся металлах.

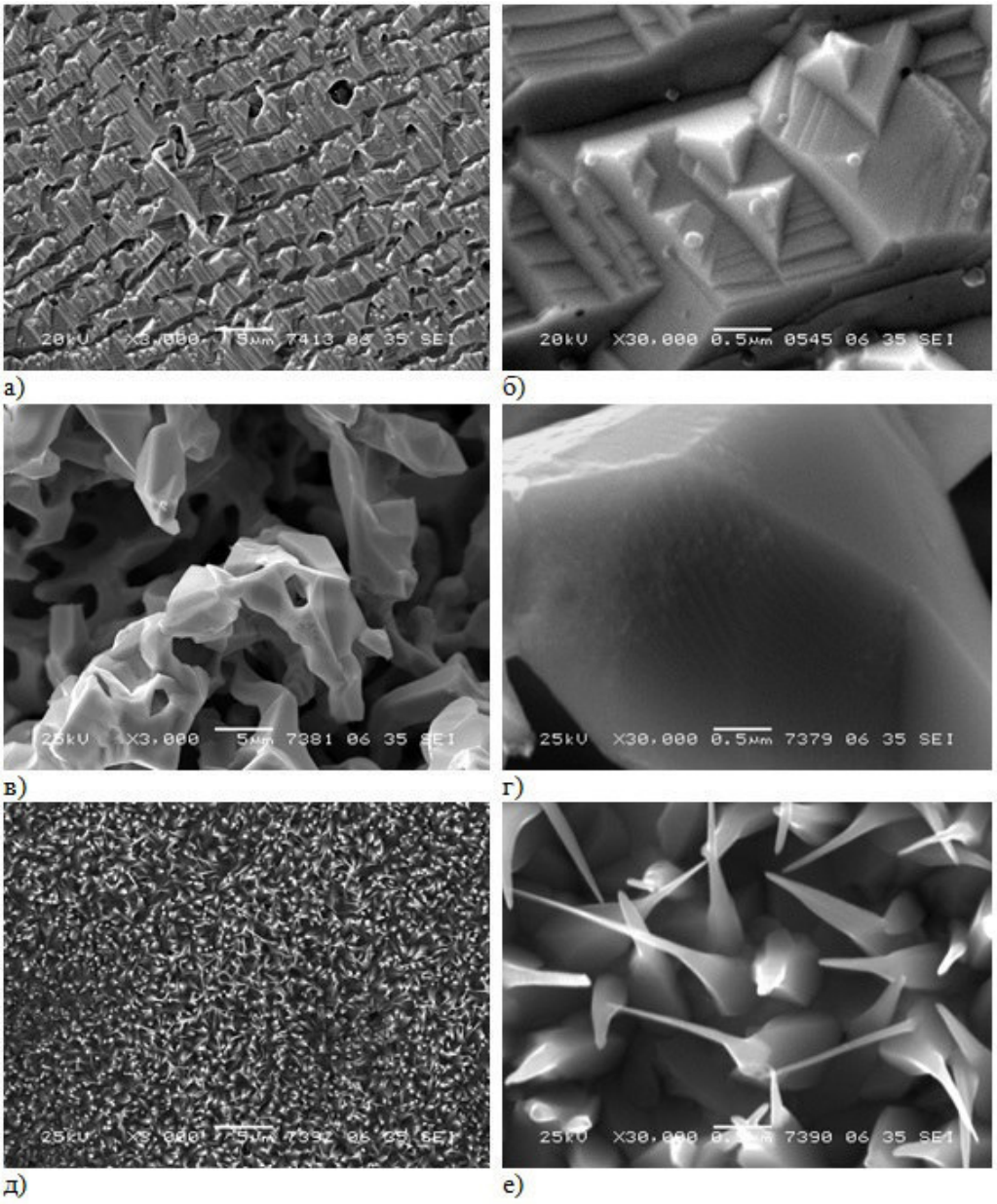


Рис. 1. Микроскопические изображения фольги Pt (а, б), Pd (в, г), Rh (д, е), полученные после протекания каталитической реакции окисления NH_3 воздухом (NH_3 – 10%) при T = 1133 K в течение 5-ти часов. Микроснимки получены в режиме вторичных электронов при увеличениях x3 000 и x30 000

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (госзадание № 0303-2014-0003, тема проекта № 44.1.17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis, Springer Science+Business Media, LLC, 2011
2. McCabe R. W., Pignet T., Schmidt L. D. Catalytic Etching of Platinum in NH_3 Oxidation // Journal of catalysis. – 1974. – No. 32. – P. 114–126.

СИНТЕЗ ДИФТОРМЕТИЛПОЛИФТОРАРИЛСУЛЬФОКСИДОВ И ИХ РЕАКЦИИ С O-, S- И N-НУКЛЕФИЛАМИ

Б.В. Кощеев

Научный руководитель: к.х.н. А.М. Максимов

Новосибирский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, 630090

E-mail: kosheevb@mail.ru

SYNTHESIS OF DIFLUOROMETHYL POLYFLUOROARYL SULFOXIDES AND THEIR REACTIONS WITH O-, S- И N-NUCLEOPHILES

B.V. Koscheev

Scientific Supervisor: PhD A.M. Maksimov

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090

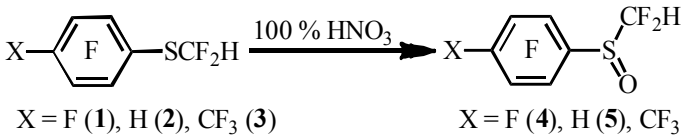
N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of Russian Academy of Science, Russia, Novosibirsk, Academician Lavrentev Ave., 9, 630090

E-mail: kosheevb@mail.ru

***Abstract**. It is known that fluorine-containing alkyl aryl sulfoxides are used in the pharmaceutics as antitumor and antiseptic drugs and in the agriculture as insecticides and fungicides. The difluoromethyl polyfluoroaryl sulfoxides were obtained by reaction corresponding sulfides with 100 % nitric acid. Interaction of these sulfoxides with nucleophilic reagents as sodium methylate, sodium phenolate, potassium hydrosulfide, methylamine leads to nucleophilic substitution fluorine to methoxy, phenoxy, mercapto and methylamino groups, respectively. However, reactions of difluoromethyl polyfluoroaryl sulfoxides with sodium hydroxide occur unexpectedly otherwise. As result of these transformations difluoromethyl sulfoxide group is split off and hydroderivatives of polyfluoroarenes were formed. The possible mechanism of these transformations is discussed.*

Фторсодержащие алкиларилсульфоксиды находят своё применение в фармацевтике в качестве противоопухолевых и антисептических препаратов [1,2] и в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов и фунгицидов [3–6]. В этой связи развитие методов синтеза и исследование реакционной способности таких соединений, и в частности полифторалкиларилсульфоксидов, является актуальной задачей.

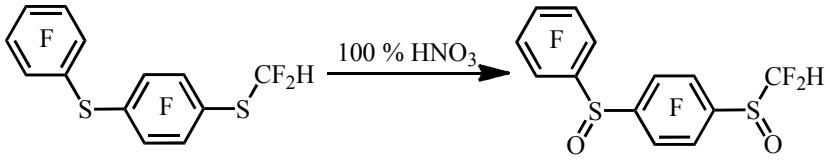
Известно, что основным способом получения сульфоксидов является окисление соответствующих сульфидов. Но, при действии большинства окислителей, наряду с целевыми соединениями образуются также и соответствующие сульфоны. Для селективного получения сульфоксидов применимы лишь некоторые окислители, самым распространённым из которых является азотная кислота [7]. Взаимодействием с последней нами из сульфидов **1**, **2** и **3** были получены сульфоксиды **4**, **5** и **6** соответственно.



X = F (**1**), H (**2**), CF_3 (**3**) X = F (**4**), H (**5**), CF_3 (**6**)

*Схема 1. Получение сульфоксидов **4**, **5** и **6***

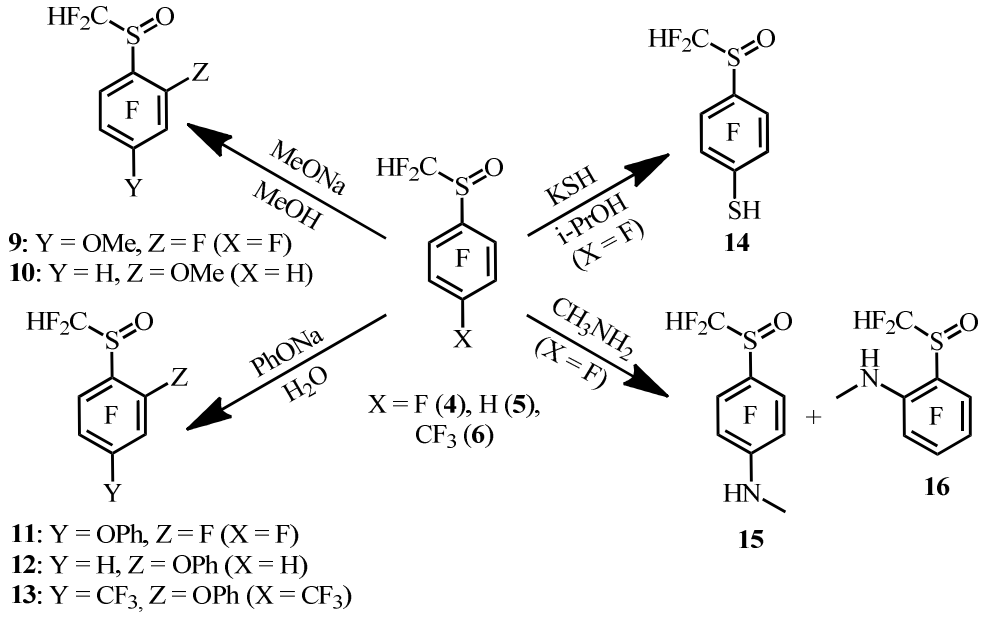
Взаимодействием сульфида **7** со 100 % азотной кислотой нами синтезирован дисульфоксид **8**.



7 **8**

*Схема 2. Получение дисульфоксида **8***

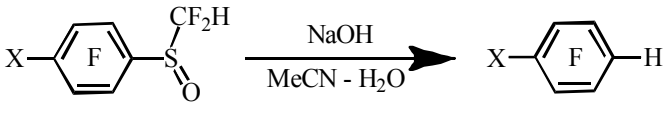
Поскольку для полифторароматических соединений наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения, был проведён ряд реакций полученных нами сульфоксидов с O-, S- и N-нуклеофилами. Сульфоксид **4** взаимодействует с метилатом натрия в метаноле, давая 4-замещённый продукт, а сульфоксид **5** – 2-замещённый. В результате реакций сульфоксидов **4**, **5** и **6** с фенолятом натрия в воде образуются феноксипроизводные **11**, **12** и **13** соответственно. При взаимодействии сульфоксида **4** с гидросульфидом калия в изопропаноле получен тиол **14**, а с метиламином в ацетонитриле или хлористом метилене – смесь 4- и 2-замещённых N-метиланилинов.



9: Y = OMe, Z = F (X = F)
10: Y = H, Z = OMe (X = H)
14
11: Y = OPh, Z = F (X = F)
12: Y = H, Z = OPh (X = H)
13: Y = CF_3, Z = OPh (X = CF_3)
15
16

*Схема 3. Реакции сульфоксидов **4**, **5** и **6** с нуклеофилами*

В тоже время при реакции полученных нами сульфоксидов с гидроксидом натрия в водном ацетонитриле неожиданно наблюдался разрыв C_{Ar}-S связи и образовывались гидрополифторарены.



X = F (**4**), H (**5**), CF_3 (**6**) X = F (**17**), H (**18**), CF_3 (**19**)

*Схема 4. Взаимодействие сульфоксидов **4**, **5** и **6** с гидроксидом натрия*

В подобную реакцию также был вовлечён и дисульфоксид **8**. При взаимодействии последнего с гидроксидом калия в водном ацетонитриле в течение 1 часа по данным ЯМР F^{19} была получена смесь, состоящая из сульфоксида **5**, а также бензолов **17** и **18** в соотношении 0,65 : 0,35 : 1.

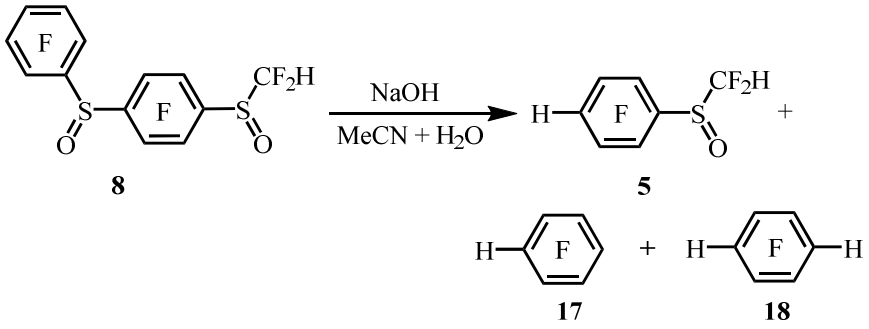


*Схема 5. Взаимодействие дисульфоксида **8** с гидроксидом натрия в течение 1 часа*

При проведении подобной реакции в течение 11 часов была получена смесь бензолов **17** и **18** в соотношении 1:1 по данным ЯМР F^{19}.

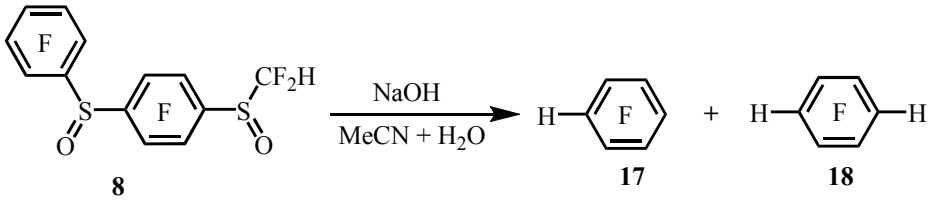


*Схема 6. Взаимодействие дисульфоксида **8** с гидроксидом натрия в течение 11 часов.*

Возможные пути образования гидрополифтораренов обсуждаются

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 2013130935 A1 WO. Amido-benzyl sulfoxide derivatives as Antitumor, Anti-inflammatory agents / Bair, K.W., Baumeister, T.R., Gosselin, F., Zak, M., Zheng, X. – 06.09.2013, PCT Int. Appl.
2. Boiko, V.N., Aromatic and Heterocyclic perfluoroalkyl sulfides. Methods of preparation // Beilstein J. Org. Chem. – 2010. – V. 6. – P. 880–921.
3. Pat. 2013087709 A1 WO. Active ingredient combinations having insecticidal and acaricidal properties / Hungenberg, H., Pitta, L. – 20.06.2013, PCT Int. Appl.
4. Bravo, P., Capelli, S., Crucianelli, M., Guidetti, M., Markovsky, A.L., MeiUe, S.V., Soloshonok, V.A., Soroehinsky, A.E., Viaai, F. and Zanda, M. Asymmetric Synthesis of α-Arylglycinols via Additions of Lithium Methyl p-Tolyl Sulfoxide to N-(PMP)arylaldimines Followed by "Non Oxidative" Pummerer Reaction // Tetrahedron. – 1999. – V. 55. – № 10. – P. 3025–3040.
5. Pat. 2014090765 A1 WO. Use of 1-[2-fluoro-4-methyl-5-(2,2,2-trifluoroethylsulfinyl)phenyl]-5-amino-3-trifluoromethyl-1H-1,2,4-triazole for controlling nematodes in nematode-resistant crops // Pitta, L., Hungenberg, H., Loesel, P., Reckmann, U., Hellwege, E. – 19.06.2014, PCT Int. Appl.
6. Pat. 2011020567 A1 WO. 3-Triazolylphenyl-substituted sulfide derivatives as acaricides and insecticides and their preparation / Bernd, A., Antons, S., Fischer, R., Lui, N., Koehler, A., Voerste, A., Goergens, U. – 24.02.2011, PCT Int. Appl.
7. Barton, D. and Ollis, D. Общая органическая химия. Том 5. Пер. с англ. Цветкова, Ю.Е. и Смита, В.А. – М.: Химия, 1983. – 720 с.

АНАЛИЗ ОЛИГОМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЛАКТИДА-СЫРЦА МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ

Д.С. Крутась, А.Л. Зиновьев, М.К. Заманова
Научный руководитель – доцент, к.х.н. В.Т. Новиков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: krutas@tpu.ru

ANALYSIS OF LACTIC ACID OLIGOMERS AND CRUDE LACTIDE BY RP-HPLC

D.S. Krutas, A.L. Zinovyev, M.K. Zamanova
Scientific supervisor – assistant professor, PhD in Chemistry V.T. Novikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, 634050
E-mail: krutas@tpu.ru

Abstract. *In this article it provides a method for quantitative determination of lactic acid and lactide in lactic acid oligomers and crude-lactide using RP-HPLC method. The optimized chromatographic conditions allow separating lactic acid, lactide and lactic acid oligomers in a short time.*

Полилактид, или полимолочная кислота, представляет собой термопластичный, биоразлагаемый полимер. Этот полимер широко применяется как в области упаковки для пищевых продуктов (стаканы, бутылки, пленки и т.д.) [1], так и в медицине (шовный материал, имплантаты, устройства фиксации кости, каркасы для тканевой инженерии, материал оболочки микрокапсул) [2–4].

Существует несколько способов синтеза полилактида, наиболее распространенным из которых является полимеризация лактида с раскрытием цикла. Лактид в свою очередь получают в несколько этапов: поликонденсация молочной кислоты; деполимеризация олигомера молочной кислоты до лактида-сырца; очистка лактида-сырца.

Аналитический контроль всех стадий синтеза лактида позволяет проследить чистоту всех полупродуктов и продуктов, выбрать метод очистки и составить материальный баланс синтеза.

Цель работы – оптимизация способа ВЭЖХ-анализа олигомера молочной кислоты и лактида-сырца.

Для оптимизации способа использовали олигомеры, синтезированные из молочных кислот фирм PURAC (Швеция) и Sigma-Aldrich (США) в присутствии катализатора ZnO; лактид-сырец, полученный из олигомера молочной кислоты. Для подготовки подвижных фаз и проб для анализов в работе применяли ацетонитрил (сорт 0 по ТУ 6-09-14-2167-84, «Криохром», Россия), бидистиллированную воду, очищенную системой АНДРОНА, и ортофосфорную кислоту (х.ч. по ГОСТ 6552-80, «Реахим», Россия).

Исследования проводили методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с помощью жидкостного хроматографа YL9100 (YoungLin Clarity, Южная Корея) с УФ-спектрофотометрическим детектором YL9120 UV/Vis и двумя последовательно соединенными колонками Tracer Excel 120 ODSA C18 (250×4,6 мм, 5 мкм) (Teknokroma, Испания) и Zorbax Eclipse XDB-C18 (250×4,6 мм, 5 мкм) (Agilent Technologies, США). Подвижная фаза:

ацетонитрил, водный раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 1 г/л. Объемная скорость элюирования 1,2 мл/мин, температура термостата колонки 40 °С, аналитическая длина волны УФ-детектора 210 нм. Режим элюирования – градиентный. Анализ полученных данных осуществляли при помощи ПО YL Clarity (версия 3.0.4.444). Пробы готовили растворением в ацетонитриле, затем добавляли воду в таком количестве, чтобы соотношение ацетонитрил:вода составляло 12:88 % об.

Режим элюирования при анализе олигомеров выбирали согласно данным [5]: начальное соотношение вода:ацетонитрил – 98:2 %, после 10 мин градиент от 2% до 100% ацетонитрила за 140 мин. В результате такого хроматографирования получили разделение молочной кислоты, димера молочной кислоты, лактида и остальных олигомеров, начиная с тримера молочной кислоты (рис. 1). Недостатком такого способа являются продолжительность анализа (более 3-х часов) и большой расход ацетонитрила, что делает его дорогостоящим.

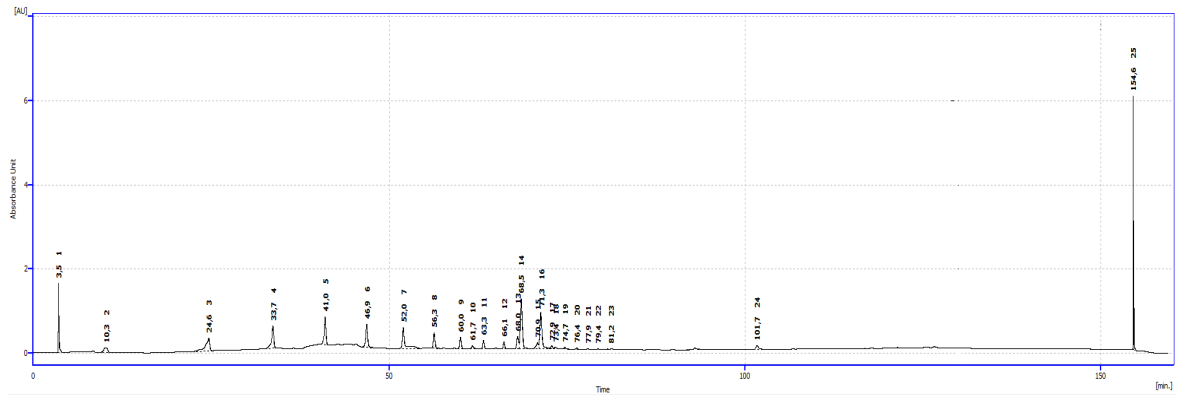


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограмма анализа олигомера молочной кислоты в течение 200 мин

Чтобы снизить затраты ацетонитрила и сократить время анализа, на выходе лактида из колонки градиентное содержание ацетонитрила линейно увеличивается до 100 % за 0,20 мин и выдерживается в течение 4,80 мин, что позволяет вымыть все олигомеры из колонки за короткое время. Олигомеры молочной кислоты выходят из колонки неразделившимися пиками, что затрудняет их количественное определение, однако время хроматографирования существенно сокращается с 200 до 31 мин (рис. 2). Программа градиентного элюирования представлена в табл. 1.

Таблица 1

Программа градиентного режима элюирования

Время, мин	**Объемная доля компонента, %**	
	А	**В**
0	88,0	12,0
15,00	88,0	12,0
15,20	0	100,0
20,00	0	100,0
20,20	88,0	12,0

А – водный раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 1 г/л;

В – ацетонитрил.

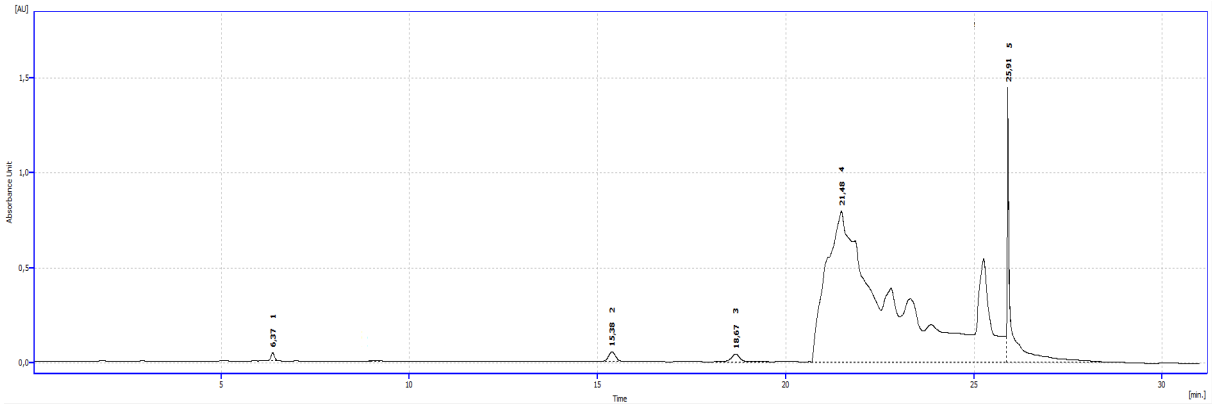


Рис.2. ВЭЖХ-хроматограмма анализа олигомера молочной кислоты в течение 31 мин: 1 – молочная кислота; 2 – димер молочной кислоты; 3 – лактид; 4 – олигомеры; 5 - ацетонитрил

Такой способ ВЭЖХ-анализа подходит и для лактида-сырца, который также содержит в себе молочную кислоту, лактид и олигомеры. Идентификацию анализируемых соединений проводили на основе сравнения времен удерживания и УФ-спектров. Количественное содержание молочной кислоты и лактида рассчитывали по методу внешнего стандарта.

Таблица 2

Результаты ВЭЖХ-анализа олигомера молочной кислоты и лактида-сырца

Сырье	Проба	Содержание, % масс.		Присутствие олигомеров
		Молочная кислота	Лактид	
PURAC	Олигомер-1	3,78±0,07	3,75±0,06	присутствуют
	Лактид-сырец-1	23,87±0,48	41,02±0,62	присутствуют
Sigma-Aldrich	Олигомер-2	15,41±0,31	7,71±0,12	присутствуют
	Лактид-сырец-2	21,56±0,43	78,31±1,17	присутствуют

Таким образом, на основании проведенных исследований можно предложить способ количественного определения молочной кислоты и лактида в олигомерах молочной кислоты и лактиде-сырце с использованием метода ОФ ВЭЖХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасюк В.Т. Актуальность и перспективы применения биополимеров в пищевой промышленности // Консервная промышленность сегодня: технологии, маркетинг, финансы. – 2011. – Т. 3. – С. 55–62.
2. Волова Т.Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 262 с.
3. Ильюшенко Е.В. Инкапсулирование биологически активных веществ с использованием обратных микроэмульсий: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Москва, 2012. – 18 с.
4. Соловьева В.А. Композиционные материалы на основе биоразлагаемых полимеров для имплантатов в челюстно-лицевой хирургии. Дис. … канд. хим. наук. – Москва, 2005. – 150 с.
5. Codari F., Moscatelli D., Storti G., Morbidelli M. Characterization of Low-Molecular-Weight using HPLC // J. Macromol. Materials and Engineering. – 2010. – Vol. 295. – P. 58–66.

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТА БАРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ(III)

Е.Е. Кузнецова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

MICROWAVE RADIATION INFLUENCE ON THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF BARIUM ALUMINATE DOPED WITH EUROPIUM(III) OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

E.E. Kuznetsova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

Abstract. *Actuality of work is caused by necessity to improve the method of the producing of luminophor based on barium aluminate. To increase the phasic homogeneity of the product the sol-gel method was used. Microwave exposure 360 W and the desiccator at the temperature of 130 ° C were used to dry the gel. In order to form the crystal structure synthesized product was calcined in a muffle furnace at 1000° C.*

In the luminescence spectrum of two samples radiation with a wavelength of 620 nm is observed, which corresponds to the transitions of the ion Eu^{3+}. *The luminophor produced by using the microwave exposure has the smaller radiation intensity in comparison with the sample produced by complete drying, therefore it has less expressed fluorescent characteristics.*

При производстве лазерных приборов, индикаторов, датчиков, плазменных панелей применяются люминофоры различного спектра назначения. Согласно результатам исследования [1, 2], алюминат бария, активированный ионами европия, обладает интенсивной люминесценцией, длительным временем послесвечения и стабилен во времени эксплуатации.

Целью работы являлось исследование влияние СВЧ-воздействия при золь-гель синтезе люминофора на основе алюмината бария, активированного ионом Eu(III), на люминесцентные характеристики полученных соединений.

Для получения люминофоров, в качестве источников бария (Ba^{2+}), алюминия (Al^{3+}) и европия (Eu^{3+}), использовали карбонат бария, свежеосажденный гидроксид алюминия и оксид европия(III) соответственно, в виде полимеризующего агента применяли лимонную кислоту (H_4Cit). Мольное соотношение исходных реагентов $n(Ba^{2+}):n(Eu^{3+}):n(Al^{3+}):n(H_4Cit)$ = 0,9:0,1:2:6. Для получения однородного золя карбонат бария и гидроксид алюминия растворяли в соответствующем количестве лимонной кислоты, оксид европия(III) – в концентрированной азотной кислоте, полученные растворы сливали и перемешивали в течение 1,5 ч. для завершения реакций комплексообразования [1]. Для образования ксерогеля использовали два способа обработки: удаление жидкой фазы при помощи СВЧ-

излучения мощностью 360 Вт и высушивание геля посредством термической обработки при 130ºС. Кристаллический моноалюминат бария формировался в результате отжига ксерогеля при температуре 1000ºС. Схема синтеза приведена на рис. 1.

По данным рентгенофазового анализа, выполненном на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuKα – излучение, диапазон углов 2θ 3…80°, скорость съемки 2°/мин) продукты синтеза представляют собой однофазный гексагональный моноалюминат бария, ионы европия входят в структуру алюмината и равномерно распределяются по матрице люминофора, при этом СВЧ-излучение не оказывает влияние на фазовый состав продукта синтеза.

На основании данных растровой электронной микроскопии (Hitachi TM-3000, ускоряющее напряжение 15 кэВ) продукты синтеза представляет собой мелкокристаллические пористые порошки, причем образец №1 содержит частицы с большим разнообразием форм и размеров.

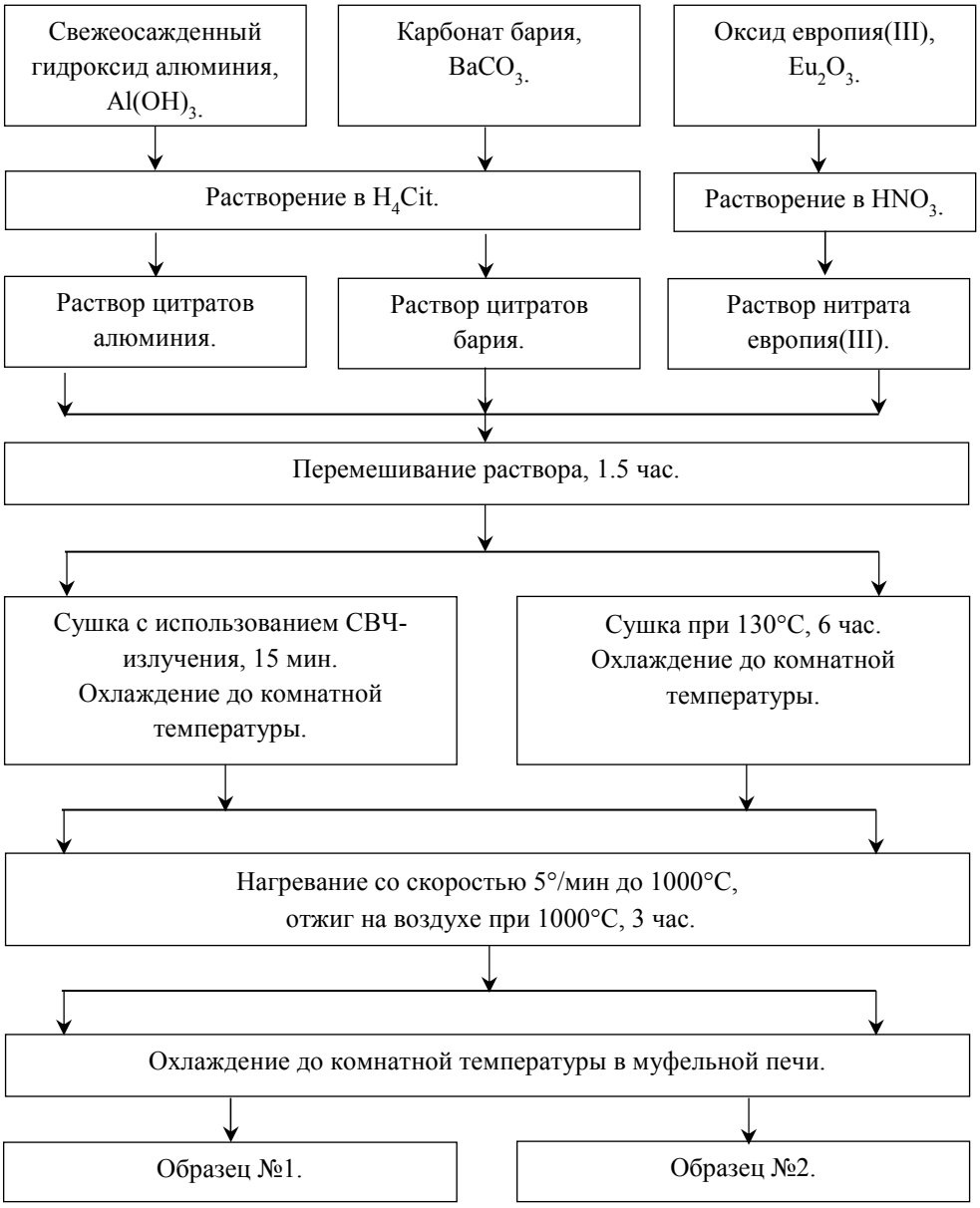
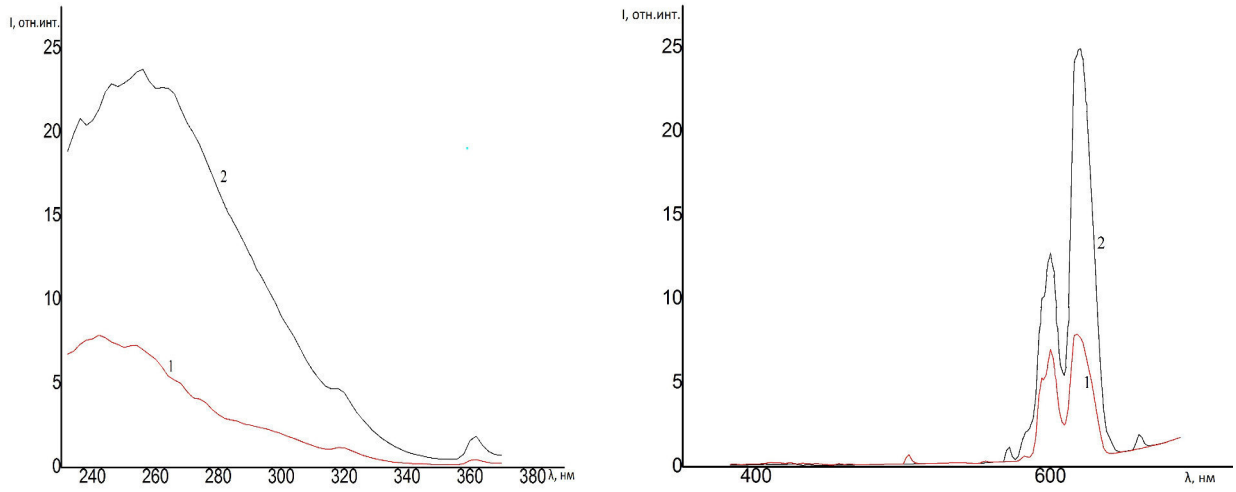


Рис. 1. Схема синтеза люминофора $Ba_{0.9}Eu_{0.1}Al_2O_4$

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции [3,4]. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции двух образцов наблюдается интенсивная полоса (λ_{max} = 250-260 нм), указывающая на передачу энергии возбуждения на ион Eu^{3+} (рис. 2а). В спектрах люминесценции присутствуют характерные для Eu^{3+} полосы (рис 2б), которые соответствуют d_0^5-f_{17} (λ_{max} = 595 нм), d_0^5-f_2^7 (λ_{max} = 615 нм) электронным переходам Eu^{3+}. Наибольшую интенсивность имеет полоса d_0^5-f_2^7 электронного перехода. Положение максимума полос изменяется незначительно, наблюдающееся в спектрах различие касается интенсивности люминесценции полученных образцов. Люминофор, полученный при помощи СВЧ-воздействия, имеет меньшую интенсивность излучения по сравнению с образцом, полученным с использованием термической сушки геля, следовательно, он обладает менее выраженными люминесцентными свойствами.



а б

Рис. 2. Фотолюминесценция алюмината бария, активированного ионами европия(III): а – спектры возбуждения ($\lambda_{изл.}$ = 615 нм); б – спектры излучения ($\lambda_{возб}$ = 254 нм) образцов №1 (кривые 1) и №2 (кривые 2)

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено неблагоприятное влияние СВЧ-излучения при золь-гель синтезе люминофора на основе алюмината бария, активированного ионом Eu(III), на его люминесцентные характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В. Синтез алюмината бария с использованием золь-гель технологии // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – №3. – С. 67–72.
2. Ye X., Zhuang W., Deng C., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3–BaO binary system // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2006. – V. 30. – P. 349–353.

УСТАНОВЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИЗОМЕРНЫХ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Д.А. Кургачев, Н.Б. Дементьева, В.Р. Кущербаева
Научный руководитель: профессор, д. хим. н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: daemond91@mail.ru

ESTABLISHING RELATION OF FRACTIONS METHYLATED DERIVED GLYCOLURIL ACCORDING TO SYNTHESIS CONDITIONS

D. Kurgachev, N. Demetjeva, V. Kusherbaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. Bakibaev
Tomsk State University, 634050, 36 Lenin str., Tomsk, Russia
Tomsk Polytechnic University, 634050, 30 Lenin str., Tomsk, Russia
E-mail: daemond91@mail.ru

Abstract. *Different isomers of dimethylglicoluril are produced by synthesis from monomethylurea and glyoxal. Symmetric isomers have psychotropic activity and asymmetric isomers are hard-separable. Methods of chromatographic separation and analysis were developed to provide control synthesis derived glycoluril. This methods allows establishing relation of fractions methylated derived glycoluril according to synthesis conditions. In the formic acid solution with the addition of sulfuric acid produced only asymmetric isomers. In other solutions produced mixture of isomers in different proportions.*

Ряд изомеров N,N-дизамещённых производных гликолурила обладает выраженной психотропной активностью. В частности, 2,6-дизамещённые изомеры в значительно большей степени, чем 2,4-дизамещённые, проявляют анксиолитическую и антипсихотическую активность, обладая при этом несколько меньшей токсичностью[1].

В настоящее время в медицинской практике применяются только тетразамещённые гликолурилы (*tetramethyltetraazobicyclooctandionum*, *diethyldimethyltetraazobicyclooctandionum*); это связано со сложностью разделения дизамещённых изомеров. Например, 2,6-диметил-4,8-диэтилгликолурил на сегодняшний день не производится ни одним фармацевтическим предприятием ввиду высокой стоимости производства, и трудоёмкоти процесса удаления пространственных фармакологически неактивных изомеров.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа и очистки N,N-дизамещённых производных гликолурила ранее применялся весьма ограниченно. В первую очередь это было связано с низкой эффективностью используемых сорбентов и отсутствием отработанных методик.

В связи с возрастающим интересом к химии производных гликолурила, разработка методик хроматографического разделения изомеров N,N-дизамещённых производных является актуальной задачей. Актуальность обусловлена получением готовых продуктов высокой степени чистоты для дальнейшего исследования и применения. В то же время, с фундаментальной точки зрения, разделение и идентификация дизамещённых производных гликолурила позволит выявить зависимость между соотношением долей изомеров в готовом продукте и условиями синтеза.

В процессе синтеза из монометилмочевины и глиоксаля, по литературным данным, образуется смесь 2,4-диметилгликолурила и 2,6-диметилгликолурила[2]. Синтез диметилгликолурилов, проведенный в различных системах органических растворителей с применением в качестве катализаторов сильных минеральных кислот, показал различие в соотношении изомеров при проведении анализа.

Из синтезированных в разных условиях образцов диметилгликолурилов были приготовлены 1 % водные растворы, очищенные от посторонних примесей с помощью шприцевых фильтров. Полученные растворы были проанализированы методом ВЭЖХ на колонке Luna PFP (2) 4,6 × 150 мм, размер частиц сорбента 5 мкм (Phenomenex), при температуре 28 °С, объем вводимой пробы – 1 мкл. Анализ проводился в режиме градиентного элюирования при скорости потока 0,5 мл/мин. В качестве подвижной фазы использовали смесь воды и ацетонитрила в различном соотношении. Программа элюирования представлена на рисунке 1:

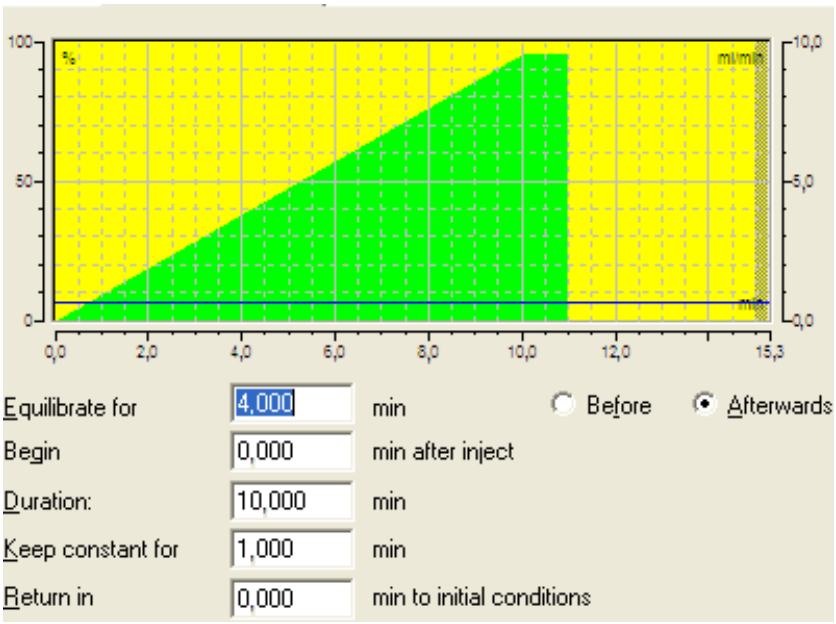


Рис. 1. Условия градиентного элюирования N,N-дизамещённых производных гликолурила

По результатам анализа, время удерживания исследуемых соединений соответствует t_r = 6,79 минут для 2,6-диметилгликолурила, t_r = 6,98 минут для 2,4-диметилгликолурила. Таким образом, вышеназванные изомеры могут быть удовлетворительно разделены в данных условиях.

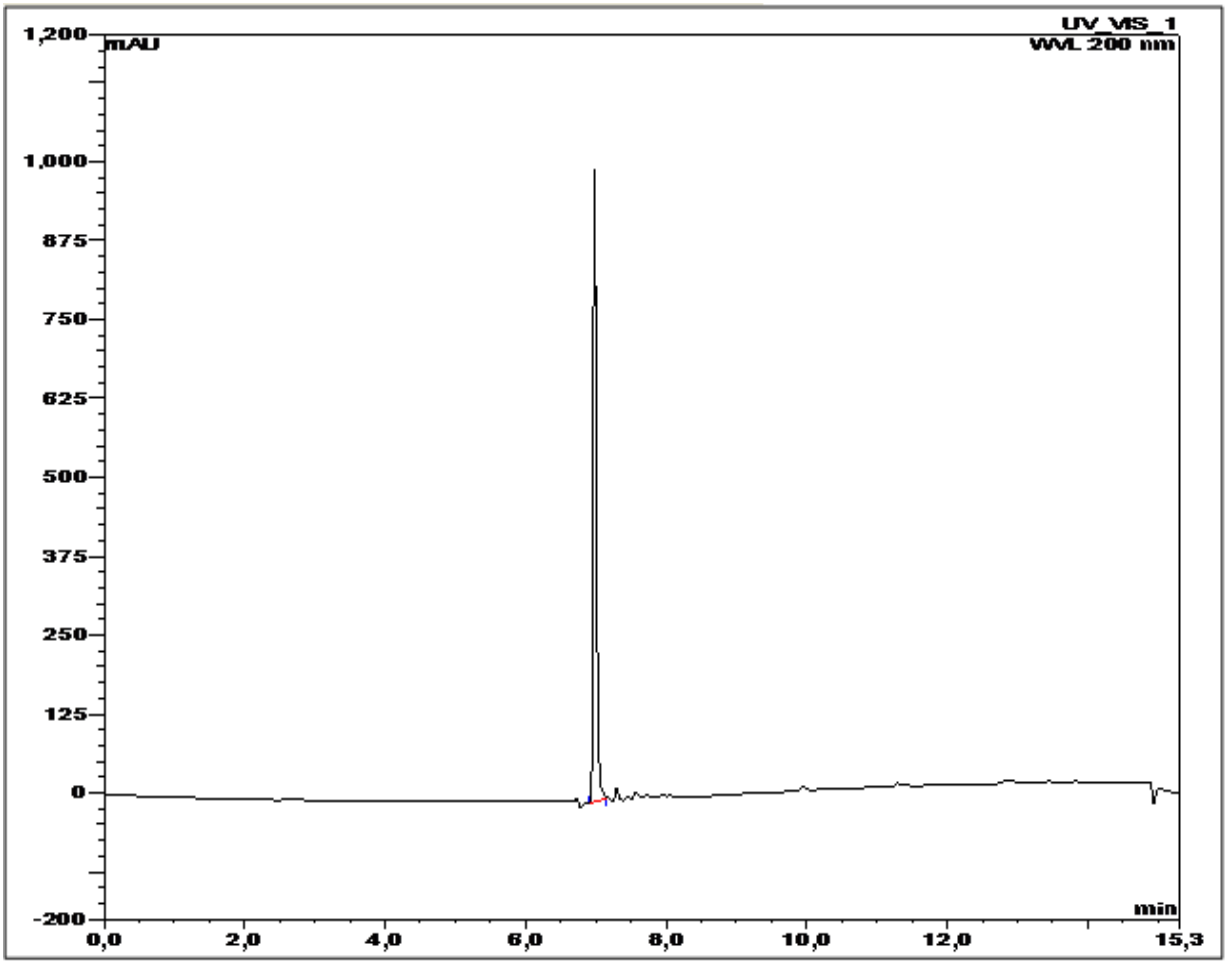


Рис. 2. Хроматограмма образца N,N-диметилгликолурила

По результатам анализа получены данные о зависимости соотношений содержания изомеров диметилгликолурила от условий синтеза. В среде уксусной кислоты или метанола с добавлением хлорной или серной кислот, образуются 2,6-диметилгликолурил и 2,4-диметилгликолурил в соотношениях 10:1. В среде уксусной кислоты и метанола с добавлением соляной кислоты, образуются 2,6-диметилгликолурил и 2,4-диметилгликолурил в соотношениях 2:1. В среде муравьиной кислоты с добавлением соляной кислоты образуются 2,6-диметилгликолурил и 2,4-диметилгликолурил в соотношениях 4:1. В среде муравьиной кислоты с добавлением серной кислоты образуется только один изомер – 2,4-диметилгликолурил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокопов А. А. Экспериментальная фармакокинетика альбикара // Химико-фармацевтический журнал. – 2002. – № 3. – С. 13–16
2. Кравченко А. Н. Бициклические бисмочевины, их предшественники и аналоги: синтез, стереохимические особенности и свойства: диссертация… д-ра хим. наук: Москва, 2007. – 313 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА

В.Р. Кущербаева[1], Д.А. Кургачев[2], Н.Б. Дементьева[1]

Научный руководитель: профессор, д. хим. н. А.А. Бакибаев

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050,

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kuscherbaeva_venera@mail.ru

ABSTRACT TITLE: INFLUENCE OF SYNTHESIS' CONDITIONS ON FORMATION REGIOISOMERS DIMETHYL DERIVATIVES OF GLYCOLURIL

V.R. Kuscherbaeva[1], D. Kurgachev[2], N. Demetjeva[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. Bakibaev

[1]Tomsk State University, 634050, 36 Lenin str., Tomsk, Russia

[2]Tomsk Polytechnic University, 634050, 30 Lenin str., Tomsk, Russia

E-mail: kuscherbaeva_venera@mail.ru

Abstract. *Pharmacologic activity depends on spatial structures of substances, because there is specificity of isomer action on biological target. Glycoluril derivatives have big range of biological activity. They are used as tranquilizers. But methods of synthesis of dimethylglycoluril' isomers are contradictory in different literature. 2,6-dimethylglycoluril and 2,4-dimethylglycoluril are produced by reaction between methylurea and glyoxal in different conditions. Using different solvent and acid catalysts we change ratio of isomers.*

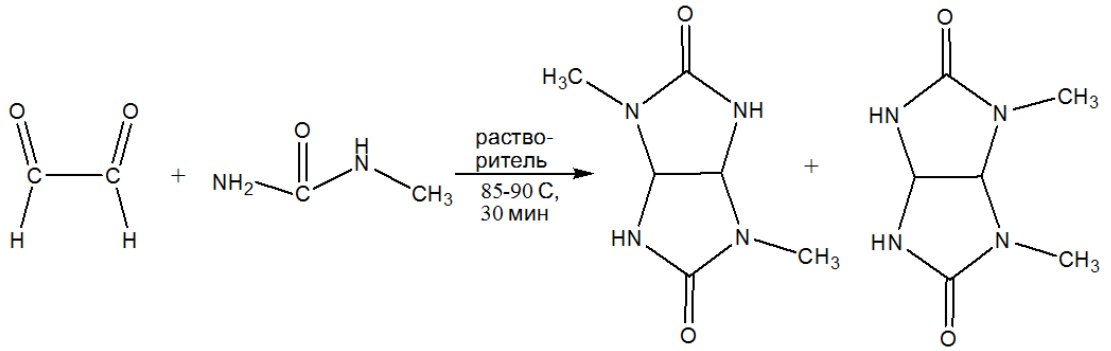
Для большинства биологически активных соединений характерно четкая взаимосвязь между их пространственной структурой и проявлением фармакологической активности, то есть , говоря другими словами, стереоспецифичность их действия по отношению к гипотетической биомишени. Вышесказанное подтверждается применением в фармацевтической практике ряда известных лекарственных препаратов (левомицетин и др.), когда действующей субстанцией выступает только лишь один из изомеров.

Производные гликолурила обладают широким спектром биологической активности[1-2]. Так, среди них найдены препараты, нашедшие применения в качестве транквилизаторов[3].

В литературе существуют противоречивые сведения о методах получения и идентификации изомеров диметилгликолурилов. [4]

Учитывая вышесказанное, целью нашей работы являлось исследование влияния условий синтеза на образование пространственных изомеров *диметилпроизводных* гликолурила и надежное установление их физико-химических свойств.

Целевые диметилгликолурилы I и II получены реакцией циклизации глиоксаля с N-метилмочевиной в различных условиях (рис.1, табл.1).



I **II**

Рис.1. Реакция синтеза диметилгликолурила

Полученные растворы были проанализированы методом ВЭЖХ на колонке Luna PFP (2) 4,6 × 150 мм, размер частиц сорбента 5 мкм (Phenomenex), при температуре 28 ˚С, объем вводимой пробы – 1 мкл. Анализ проводился в режиме градиентного элюирования при скорости потока 0,5 мл/мин. В качестве подвижной фазы использовали смесь воды и ацетонитрила в различном соотношении.

По результатам анализа, время удерживания исследуемых соединений соответствует t_r = 6,79 минут для 2,6-диметилгликолурила, t_r = 6,98 минут для 2,4-диметилгликолурила. Таким образом, вышеназванные изомеры могут быть удовлетворительно разделены в данных условиях.

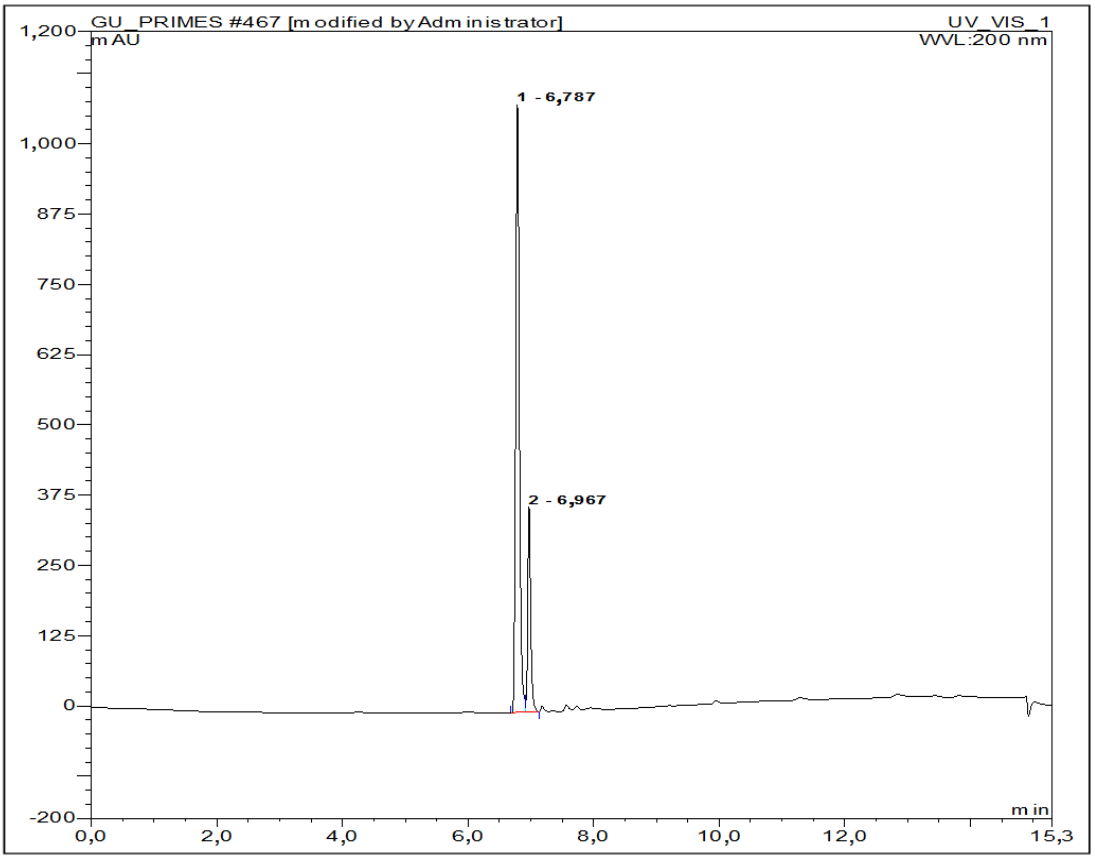


Рис.2. Хроматограмма смеси изомеров, полученных в среде метанола с добавлением соляной кислоты

Таблица 1

Условия синтеза диметилгликолурила

Проба	Растворитель	Катализатор	I	II	Выход, %
ВК_17	метанол	HCl	64,75	35,25	29
ВК_10.2	метанол	H_2SO_4	91,94	8,05	30
ВК_10.1	метанол	$HClO_4$	89,37	10,62	33
ВК_14	HCOOH	HCl	79,07	20,92	1,6
ВК_11	HCOOH	H_2SO_4	74,98	25,02	3,36
ВК_12	HCOOH	$HClO_4$	78,24	21,7	1,6
ВК_15	CH_3COOH	HCl	63,4	36,59	1,8
ВК_18	CH_3COOH	H_2SO_4	65,12	34,88	42
ВК_16	CH_3COOH	$HClO_4$	93,15	6,85	25,8

Данные таблицы свидетельствуют о том, что в исследованных условиях происходит преимущественное образование изомера I нежели II. Кроме того, наблюдается тенденция большего образования изомера I в зависимости от кислотности растворителя (pK(CH_3OH)= 15.5, pK(CH_3COOH)= 4,76, pK(HCOOH)= 3,75): так содержание изомера I ниже всего в муравьиной кислоте. На выход диметилгликолурилов также влияет кислотность растворителя: в метаноле самый высокий выход продукта. Но обратная закономерность наблюдается в случае катализаторов синтеза, чем выше pK кислоты , тем выше содержание изомера I.

Резюмируя проведенные исследования, можно утверждать, что в кислотно-катализируемых условиях реакция глиоксаля с N-метилмочевиной завершается во всех случаях образованием смеси изомеров. Кроме того, нами установлены методом ВЭЖХ количественные соотношения образующих пространственных изомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакибаев А. А. Синтетические антиконвульсанты, антигипоксанты и индукторы монооксигеназной системы печени на основе амидов и мочевин. IX. Синтез и поиск индукторов цитохром-Р-450-зависимой монооксигеназной системы печени среди карбамидсодержащих гетероциклов/ Ахмеджанов Р. Р., Яговкин А. Ю., Т. П. Новожеева, В. Д. Филимонов, А. С. Саратиков// Хим.-фарм. ж. – 1993. – №27. – С. 29–33.
2. Бакибаев А. А. Синтетические аптиконвульсанты, антигипоксанты и индукторы монооксигеназной системы печени на основе амидов и мочевин. XVI. Исследование антигипоксических свойств бициклических бисмочевин/ В. К. Горшков, А. Ю. Яговкин, В. Д. Филимонов, А. С. Саратиков// Хим.-фарм. ж. – 1994. – №28. – С. 5–18
3. Машковский М. Д. Лекарственные средства.- М.: Новая волна, 2005. – 86 с.
4. Кравченко А. Н. Бициклические бисмочевины, их предшественники и аналоги: синтез, стереохимические особенности и свойства: Диссертация д-ра хим. наук. - Москва, 2007. – 28 с.

SCHAUMGLASMATERIALIEN MIT REFLEXIONSSCHÜTZENDEM STOFFWERT

K.S. Lavrova

Wissenschaftsleiterin: Fr. Dr. E. Prokhorets

Politechnische universität tomsk

Russland, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: ksl2@tpu.ru

ПЕНОСТЕКОЛЬНЫЙ МАТЕРИЛ С РАДИОПОГЛОЩАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

К.С. Лаврова

Научный руководитель: доцент, к.п.н., Е.К. Прохорец

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ksl2@tpu.ru

Аннотация: *Целью исследовательской работы является проанализировать свойства пеностекла с точки зрения материаловедения и возможности практического применения его как активно взаимодействующего с электромагнитным излучением и возможность использовать его для снижения вредного влияние электромагнитного излучения на биологические объекты.*

Zu den Erdstrahlen gehört auch die ionisierende Strahlung in Form von α, β, γ Strahlung, die auf Dauer eine Schädigung der Zellen des menschlichen Körpers bewirkt. Diese Schädigung von Zellen kann nach Auskunft einiger Wissenschaftler, die sich mit der Geopathologie beschäftigen, bis zur Entstehung von Krebs reichen.

Durch Schaumglasplatten, insbesondere durch Schaumglasplatten mit einer Mindeststärke von 57 mm und einem Raumgewicht von ca. 140 kg/cbm, kann ionisierende Strahlung nicht durchdringen. Aufgrund seines günstigen Preises ermöglicht dieses Material, ganze Häuser durch Verlegen solcher Schaumglasplatten von ionisierender Strahlung abzuschirmen. Dieses Schaumglas kann unter der Bezeichnung *Foamglas* im einschlägigen Fachhandel erworben werden. Herstellerin dieses Materials ist die Firma Deutsche Pittsburgh GmbH. in 68 Mannheim 11, Erzbergerstraße 19. Bei dem Werkstoff Schaumglas handelt es sich um einen Werkstoff mit sehr hoher Porendichte. Hergestellt wird dieser Stoff aus Glasmehl, das mit Kohlenstoff vermischt und dann gebrannt wird, wobei während der Erwärmung die Poren entstehen. Bei der Wirkungsweise der Abschirmung der ionisierenden Strahlung durch Schaumglasplatten wird angenommen, daß sich die auf die Schaumglasplatte auftreffende ionisierende Strahlung in der Platte in Wärme umsetzt, die allerdings nicht meßbar ist. Durch Messungen konnte allerdings nachgewiesen werden, daß durch eine derartige Schaumglasplatte die ionisierende Erdstrahlung nicht hindurchtritt [1].

Radio - absorbierendes Material ist ein Verbundmaterial, dessen Zusammensetzung und Struktur ermöglichen die Umwandlung von elektromagnetischer Energie der Funkwellenausbreitung in dem Medium in anderen Energieformen .

Schaumglas ist ein Wärmedämmstoff für den Hochbau und für betriebstechnische Anlagen aus aufgeschäumten Glas. Das Endprodukt besteht aus maßhaltigen Platten, Rohrschalen, Segmenten oder anderen formstabilen Formaten. Schaumglas kommt aufgrund seiner hohen Druckfestigkeit, praktisch nicht auftretender

Wasseraufnahme und seiner Dampfdichtheit auch bei extremen Bedingungen zum Einsatz [2]. Die Tabelle 1 ist Wikipedia entnommen.

Tabelle 1

Materialeigenschaften

Wärmeleitzahl λ	0,040-0,060 W/mK
Spezifische Wärmekapazität c	840-1.100 J/kgK
Rohdichte ρ	100-165 kg/m³
Dampfdiffusionswiderstand μ	∞ (praktisch dampfdicht)
Baustoffklasse	A1

Die für die Glasherstellung verwendeten Rohstoffe sind ausschließlich mineralisch und dementsprechend für die Umwelt unbedenklich.

Heute entfällt die energieaufwändige Vorstufe der Glasherstellung aus Quarzsand weitgehend. Den Hauptrohstoff bildet zu mehr als 66% Flachglasrecyclat, das aus defekten Autoscheiben und Fenstergläsern gewonnen wird. Als weitere Rohstoffe werden Feldspat, Dolomit, Eisenoxid, Manganoxid und Natriumkarbonat eingesetzt. Anschließend wird die Glasschmelze in der Kugelmühle zermahlen, mit einer geringen Menge Kohlenstoff versetzt und in Edelstahlformen gegeben [3].

Diese Formen durchlaufen einen Aufschäumofen. Dabei entsteht eine hermetisch abgeschlossene Zellstruktur mit dünnen Zellglaswänden, die bei einem kontrollierten Abkühlprozess im Streckofen, erhalten bleiben.

Die Herstellung beruht primär auf einem thermischen Prozess, bei dem für die Glasschmelzung und das Aufschäumen Energie erforderlich ist – in Form von Elektrizität und Erdgas. Die Produktionsanlagen sind mit energiesparenden Niedertemperaturöfen ausgerüstet. Die Energierückgewinnung beim Schmelzen und Aufschäumen ermöglicht eine Zweitnutzung der anfallenden Wärme.

Die Anwendung von Schaumglas ist sehr vielfältig:

• Einsatz als belastbares Wärmedämmmaterial in der Bauindustrie (z.B. Fundamentgründung);
• Einsatz als Füllmaterial bei Baumaßnahmen auf unebenem Lager (z.B. Wegebau);
• Einsatz als Austauschmaterial bei problematischem Baugrund, zur Bodenverbesserung incl. Drainage;
• Einsatz zur Isolation im Kanal- und Rohrleitungsbau, insbesondere auch bei hohen Temperaturen (Hochtemperaturisolator);
• Einsatz bei der Begrünung von Flachdächern;
• Einsatz als Zuschlagstoff für Leichtbaustoffe (z.B. Beton, Lehm, Asphalt, Bauplatten);
• Einsatz in stationären und mobilen Lärmschutzvorrichtungen;
• Ersatzmaterial für Styropor (z.B. bei Niedrigenergiehäusern);
• Einsatz im Bereich der Schallabsorption;
• Nutzung der großen inerten inneren Oberfläche (z. B. als Tropfkörper in Kläranlagen) [4].

Je nach Einsatzzweck wird das Schaumglas als Granulat oder als Schaumglas-Formkörper hergestellt.



Abb. 1. Schaumglasmaterialien

Schaumglas ist zuverlässig wärmedämmend, wasserdicht, druckfest, dampfdicht, maßbeständig, nicht brennbar, säurebeständig, schädlingssicher, leicht zu bearbeiten und gut recyclebar.

Der anorganische Dämmstoff Foamglas wird bereits seit über 50 Jahren zur Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden eingesetzt. Durch seine hervorragenden Eigenschaften, wie Wasserfestigkeit, Druckfestigkeit, Verrottungsbeständigkeit und Feuerfestigkeit ist Schaumglas ein wahrer Alleskönner. Der Dämmstoff ist sehr robust, resistent gegenüber Frost und Schädlingen und alterungsbeständig.

Nach der Analyse der Eigenschaften von geschäumtem Glass kann man sagen, dass es zur Verringerung des schädlichen Einflusses von elektromagnetischen Strahlen verwendet werden kann. Die beobachteten Effekte werden durch die Existenz von Bereichen von Teil- und Totalreflexion erläutert, sowie durch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Kohlenstoff.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Website Patent-De [elektronische Ressource] // Copyright © 2008 Patent-De Alle Rechte vorbehalten.URL: http://www.patent-de.com/19900830/EP0379153.html (Behandlungsdatum: 28.01.2016).
2. Artamonow M.W. i dr./ Pod red. Pawlushkina N.M./Chimitscheskaja technologija stekla i sitallow: Utschebnikdljawusow- M.: Strojisda, 1983. – 432 s., il.
3. Dehn F., König G., Marzahn G.: Konstruktionswerkstoffe im Bauwesen. Ernst & Sohn, 2003, ISBN 978-3-433-01652-7, S. 576.
4. Website Patent-De [elektronische Ressource] // Copyright © 2008 Patent-De AlleRechte vorbehalten.URL: http://www.patent-de.com/20070208/DE102006020351A1.html (Behandlungsdatum: 16.02.2016).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИМПЛАНТИРУЕМОГО ИОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

О.А. Лапуть, И.В. Пухова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

e-mail: olesyalaput@gmail.com

EFFECT IMPLANTED ION NATURE ON POLYVINYL ALCOHOL PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

O.A. Laput, I.V. Puhova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

e-mail: olesyalaput@gmail.com

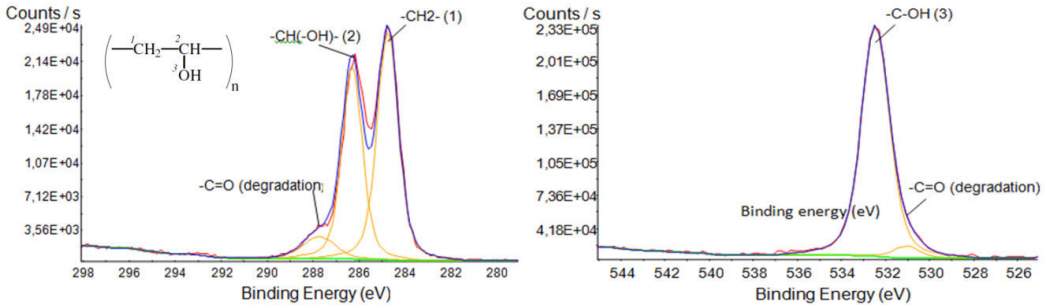
Abstract. *The effect of silver, carbon and argon ion implantation with dose of $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 on surface properties of polyvinyl alcohol (PVA) has been investigated. Physical-chemical properties were obtained by investigation of limiting wetting angle measurements and elemental composition of the modified surface layer. Hydrophobic behavior is developed to enhance in consequence of PVA surface ion implantation.*

Ионная имплантация является одним из наиболее перспективных методов модификации поверхностных свойств материалов [1,2]. Актуальным является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Поливиниловый спирт (ПВС) относится к классу полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства иммунотолерантных имплантатов и штифтов. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов различной природы при фиксированной экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 на физико-химические свойства ПВС.

ПВС ($[-CH_2CH(OH)-]_n$) молекулярной массы 85–124 т. гр-моль получали путем растворения его гранул в воде при 90˚С с образованием 10% раствора, из которого затем формировали пленки толщиной ≈ 1 мм путем удаления растворителя просушиванием при комнатной температуре. Имплантацию ионов Ag, Ar и углерода проводили на экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru [3] до достижения экспозиционной дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Физико-химические свойства образцов полимерных материалов до и после ионной имплантации исследовали методами инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС), атомно-силовой микроскопии (АСМ). Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли методом растекающейся капли.

Элементный состав поверхности исходного образца ПВС исследовали методом РФЭС. Для определения функциональных групп, присутствующих в ПВС анализировали C 1s и O 1s линии в РФЭС спектрах. На рис. 1 представлены C 1s и O 1s РФЭС спектры, полученные для очищенной поверхности

ПВС. Компоненты, обнаруженные в спектре C 1s, относятся к группам 1 и 2 схемы, изображенной на рис.1, а. Компонент с самой высокой энергией связи соответствует –C=O группе, которая появляется из-за деструкции или окисления поверхностных слоев в условиях имплантации. Кислородные спектры содержат 2 компонента, соответствующие спиртовой (-C-OH-) и карбонильной (-C=O-) группам. Небольшое содержание –C=O группы в исходном состоянии образца ПВС может объясняться окислением поверхности в процессе приготовления образцов.



(а) *(б)*

Рис.1. РФЭС спектры очищенной поверхности ПВС с соответствующими характерными компонентами: а) C 1s; б) O 1s

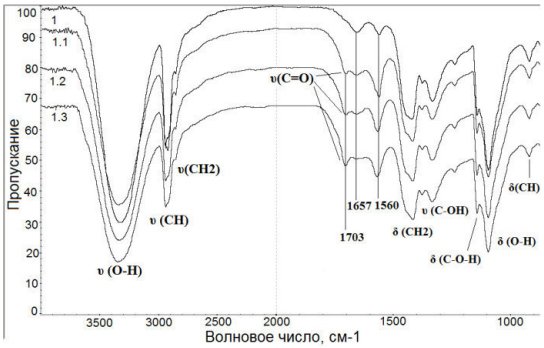
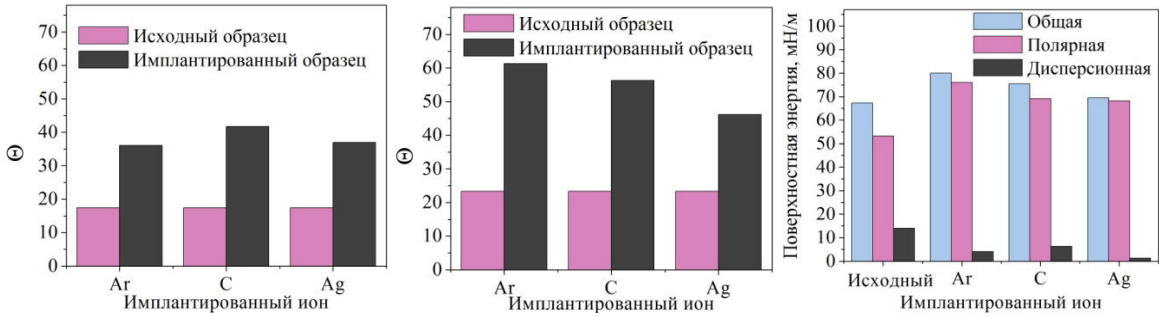


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и имплантированных ионами (1.1 – Ag, 1.2 – Ar, 1.3 – C) образцов ПВС с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование ПВС до и после ионной имплантации (рис. 2). В исходном образце присутствуют линии, характерные для основных химических связей в поливиниловом спирте, при этом характеристической линией является (– C-O-H). В спектрах облученных образцов появляются полосы в области 1710 см$^{-1}$, характерные для валентных колебаний карбонильной группы (–C=O), что свидетельствует о процессах окисления в поверхностных слоях ПВС в условиях имплантации [4].

ПВС растворяется в воде, поэтому полярной контактирующей жидкостью был выбран этиленгликоль, а в качестве дисперсионной жидкости использовали глицерин (рис. 3, а, б). Из рисунка видно, что после ионной имплантации краевой угол смачивания увеличивается при контакте с обеими жидкостями. При этом, при контакте с этиленгликолем максимальное значение краевого угла наблюдается у образца, имплантированного ионами углерода (θ=42°). Для образцов, имплантированных ионами Ag и Ar, значения краевого угла смачивания оказались примерно одинаковыми и равными 37°. При контакте с глицерином повышение θ в зависимости от природы иона наблюдается в следующем порядке (от наименьшего к наибольшему): Ar→C→Ag. Увеличение краевого угла смачивания связано с изменением морфологии поверхности образцов после ионной имплантации: повышается шероховатость

со 160 нм для исходного образца до 330÷700 нм для имплантированных (по данным АСМ) и изменения химического состояния поверхности.



а) *б)* *в)*

Рис. 3. Краевой угол смачивания образцов исходного ПВС и после имплантации ионов Ar, Ag и C с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 при контакте с а) этиленгликолем и б) глицерином; в) поверхностная энергия ПВС

После имплантации образцов ПВС ионами различной природы происходит повышение общей поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей, с одновременным уменьшением дисперсионной компоненты (рис. 3,в). Наибольшее повышение общей поверхностной энергии наблюдается при имплантации ионами аргона, наименьшее – ионами серебра. Полярная компонента максимальна у образца, имплантированного ионами аргона, наибольшей дисперсионной составляющей обладает образец, имплантированный ионами углерода.

Таким образом, проведена ионная имплантация образцов ПВС при вариации природы имплантируемых ионов при экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2. По данным ИК-спектроскопии после облучения в спектрах наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний карбонильной группы (–C=O) и свидетельствующие о процессе окисления в поверхностных слоях ПВС. Результаты РФЭС показали, что положения и форма линий в исходном состоянии соответствуют справочным данным по энергии связи для ПВС. По данным АСМ, после имплантации повышается шероховатость со 160 нм для исходного образца до 330÷700 нм для имплантированных. Краевой угол смачивания ПВС увеличивается после имплантации с одновременным повышением поверхностной энергии, при этом максимальные значения краевого угла и поверхностной энергии наблюдаются на образце, имплантированном аргоном.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ_а 15-08-05496.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sviridov D. V. Ion implantation in polymers: chemical aspects // Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. – 2003. – №. 1. – P. 88–106.
2. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Valeev V.F., Hnatowicz V., Mackova A., Odzhaev V.B. Anomalous Depth Distribution of Fe and Co Atoms in Polyimide Implanted to High Fluence // Nucl. Instr. Meth. B. – 2002. – № 191. – P. 695–699.
3. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – 2012. – №. 83. – P. 02A501.
4. El-Saftawy A.A., Elfalaky A., Ragheb M.S., Zakhary S.G. Electron beam induced surface modifications of PET film, Radiation Physics and Chemistry – 2014. – №. 102. – P. 96–102.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА Y_2O_3:Eu

Л.А. Лебедев, Н.С. Радионов, А.В. Родионова

Научные руководители: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова[1], к.х.н., зав лабораторией В.В. Бахметьев[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, 190013

E-mail: nikolaj-radionov@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD ON THE SURFACE PROPERTIES OF Y_2O_3:Eu LUMINESCENT MATERIAL

L.A. Lebedev, N.S. Radionov, A.V. Rodionova

Scientific Supervisors: Prof., T.S.Minakova[1], Head of Laboratory V.V. Bakhmetyev[2]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Avenue, 634050

[2]Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Russia, Saint Petersburg, 26, Moskovskiy Prospect, 190013,

E-mail: nikolaj-radionov@mail.ru

Abstract. *One of the directions for luminophores on the basis of yttrium application is their usage as a photosensibilizator in medicine. It is necessary now to obtain the data about the state of this luminophore surface. Acid-basic properties of Y_2O_3:Eu luminophore samples obtained with different methods were studied: method of self-propagating high temperature synthesis (SHTS) and Pechini method. The comparison of the powders morphology and luminescent characteristics of the samples was made according to the data of raster electron microscopy. The intensity of photoluminescence for the samples obtained with Pechini method was shown to be by 1.4 higher compared with the samples obtained with SHTS method.*

Люминофоры на основе индивидуальных и многокомпонентных оксидов, допированных ионами РЗЭ, занимают особое место среди люминесцентных материалов, главным образом благодаря высокой эффективности люминесценции, обусловленной особенностями генерации света в подобных материалах, и высокой химической и термической стабильности [1].

Разработка новых методов синтеза оксидных люминофоров с высокой степенью эффективности люминесценции является одним из важнейших этапов на пути к созданию ряда высокотехнологичных устройств, в том числе плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией [2], высокоэффективных источников света нового поколения, термолюминесцентных дозиметров и т.д.

Одними из самых перспективных и широко исследуемых люминесцентных материалов, отвечающих вышеперечисленным требованиям, являются активированные ионами Eu^{3+}порошки оксида иттрия. Привлекательность данных объектов заключается, во-первых, в спектральных особенностях люминесценции ионов Eu^{3+},а именно в наличии узких и интенсивных полос испускания, положение

которых не зависит от природы кристаллической матрицы, и, во-вторых, в высокой химической, термической и механической стабильности этих материалов.

Изучаемые нами порошки Y_2O_3:Eu были приготовлены двумя способами: методом Печини и СВС методом. Метод Печини [3] известен как относительно несложный, практичный и недорогой метод синтеза металлоксидных порошков, в котором полимерный материал, полученный из соли металлов, многоосновной карбоновой кислоты и многоатомного спирта, подвергается прокаливанию. Образование полимера происходит в результате реакции этерификации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза заключается в термическом инициировании реакции в смеси нитратов металлов (окислитель) с «топливом» (мочевина, триэтаноламин, глицин и пр.), в результате чего она воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц.

Объектами данного исследования являлись образцы Y_2O_3:Eu с различным содержанием Eu.

Для анализа микроморфологии порошков состава Y_2O_3:Eu методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали микроскоп Hitachi TM 3000 (диапазон увеличений x15 – x30000) при ускоряющем напряжении 5-15 кВ. При изучении кислотно-основных свойств использовались методы pH-метрии и индикаторный.

Суть метода pH-метрии заключалась в измерении изменения pH водной суспензии люминофора [4] в течение часа: навеску в 0,2 г образца помещали в бидистиллированную воду и наблюдали изменение pH суспензии. Обычно делались 12 замеров с интервалом 5 5 с, 4 замера п с интервалом в 15 с, 5 замеров – в 2 мин, 2 замера – в 5 мин, наконец, 2 замера с интервалом в 15 мин. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения pH за 5 с, 20 с, 20 мин, $pH_{иис.}$ – установившееся значение pH суспензии, соответствующее электрохимическому равновесию.

Для анализа поверхностной кислотности с помощью индикаторного метода [5,6] навески образцов a_1 (0,02 г) помещали в мерные пробирки емкостью 5 мл, приливали нужный объем индикатора с определенным значением pKa, доводили до метки дистиллированной водой и выдерживали в течение 24 часов (до установления адсорбционного равновесия). Одновременно проводился «холостой опыт», учитывающий влияние взаимодействия образца с растворителем на изменение оптической плотности в процессе адсорбции красителя. Для этого навески образцов (0,02 г) заливали 3-4 мл дистиллированной воды. Обе навески перемешивали встряхиванием. По окончании сорбции растворы декантировали. Раствор с навеской a_1 фотометрировали относительно растворителя, получая значение оптической плотности D_1. В декантат «холостого» опыта добавляли необходимый раствор индикатора, воду до 5 мл и определяли оптическую плотность D_2 относительно растворителя. Предварительно определяли оптическую плотность исходных растворов индикаторов D_0. Все определения проводили спектрофлуориметре СМ 2203 в кюветах с l=1 см при длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора

Спектры фотолюминесценции получали на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь). Для этого образцы люминофоров помещали в держатель для твердых образцов с применением двух кварцевых стекол. Возбуждающий свет источника излучения падал на образец перпендикулярно его поверхности, а люминесценция регистрировалась под углом 45^0, что уменьшало вклад отраженного света от источника излучения. Погрешность измерения составляла ± 2 нм.

Таблица 1

Синтезированные разными методами порошки оксидиттриевого люминофора с различным содержанием европия

Способ приготовления	Содержание Eu в образцах Y_2O_3:Eu					
Метод Печини		7%	10%	12%	15%	20%
Метод СВС	5%	7%	10%	12%	15%	20%

Исследование люминофоров Y_2O_3:Eu методом РЭМ показало, что размеры частиц образцов, приготовленных по методу СВС, больше, чем размеры частиц образцов, приготовленных по методу Печини [7]. Крупные агломераты состоят из мелких частиц. Изучение кислотно-основных свойств методом pH-метрии выявило следующее: чем более основна поверхность образца, тем больше способность образца к люминесценции. Проведение регистрации кислотно-основных центров адсорбции индикаторным методом дало такое же представление о кислотно-основных свойствах поверхности образцов. Снятие спектров люминесценции позволило оценить интенсивность в зависимости от метода приготовления образцов. Для образцов, полученных по методу Печини, интенсивность фотолюминесценции выше в 1,4 раза, по сравнению с ФЛ интенсивностью образцов, полученных методом СВС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00998 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luminescence of Solids. (1998) (Ed. D. R. Vij). New-York: Plenum Press. pp. 427-429.
2. Казанкин О.Н., Марковский, И.А. Миронов Л.Я. Неорганические люминофоры. – Л: Химия , 1975. – 192 с.
3. Хасанов О.Л., Соколов В.М., Двилис Э.С., Похолков. Ю.П. //Перспективные материалы. – 2002. – В.1 . – С. 76–80.
4. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.
5. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Хими, 1973. – 183 с.
6. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие / К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, Ю.С. Саркисов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 85 с.
7. Bakhmetyev V.V., Lebedev L.A., Vlasenko A.B., Bogdanov S.P., Sovestnov A. E., Minakova T.S., Minakova L.Yu., Sychov M.M. (2015). Luminescent Materials on the Basis of Yttrium Oxide and Yttrium Aluminum Garnet Used for Photodynamic Therapy. Key Engineering Materials, Vol. 670, pp. 232–238.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ, СПЕЧЕННОЙ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ СМЕСИ ОКСИД-ГИДРОКСИД

Р.В. Левков[1], В.И.Масловский[3], С.Н. Кульков[1,2,3]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

[1]ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: levkov.r.v@mail.ru

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF ALUMINA CERAMICS, SINTERED IN THE DECOMPOSITION OF A MIXTURE OF OXIDE-HYDROXIDER

V. Levkov[1], V.I.Maslovski[3], S.N. Kulkov[1,2,3]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

[1]Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Leninaave., 36, 634050

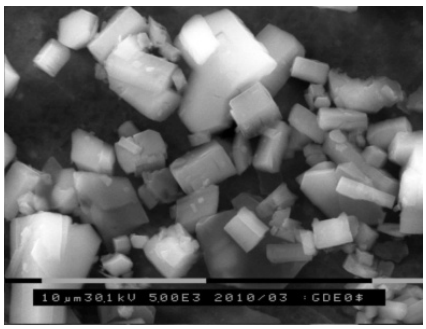
[3]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

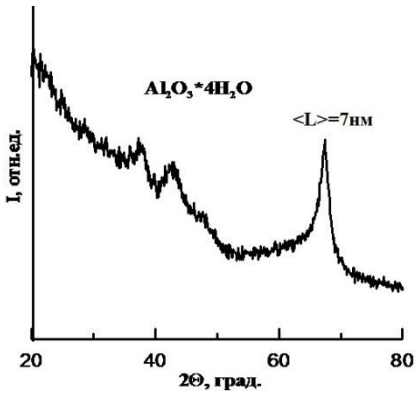
E-mail:levkov.r.v@mail.ru

Abstract. *The structure of powder of aluminum hydroxide. The samples synthesized from this powder. A study of the structure and physico-chemical properties of obtained ceramics. The dependence of the strength and porosity of ceramics, the samples from the sintering temperature*

Разработка материала на основе оксидов с многоуровневой поровой структурой и сохраняющей высокую прочность является фундаментальной задачей современного материаловедения. Традиционным способом создания высокопористых материалов является метод, основанный на выгорании порообразующей добавки. Это эффективно с точки зрения управления объемом порового пространства но, к сожалению, есть и недостаток,ввидеобразования углерода на поверхности материала привыгораниипорообразователя.Этоявляетсянедопустимымприизготовлениинекоторыхносителейкатализаторов,биоимплантатов,мембранразличныхфильтров. Все это говорит о том, что необходим другой подход к образованию порового пространства, который предотвратит присутствие посторонних примесей на поверхности каркаса материала. Наиболее распространенный из таких методов порообразования, это метод, основанный на разложении компонентов порошковой шихты до более простых соединений, сопровождающийся газообразованием. Метод позволяет избежать присутствия посторонних соединений в пористом керамическом материале. Целью работы являлось исследование формирования пористости в керамических образцах, синтезированных из оксида алюминия, посредством метода разложения гидроксида алюминия. [1,2]

Гидроксид алюминия модификации $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ был получен разложением алюминатного раствора. Порошок состоял из изолированных поликристаллических частиц с хорошей огранкой, рисунок 1(а). Основное количество частиц имели размер от 0,5 до 4 мкм, а так же присутствовали частицы размером до 8 мкм. Средний размер частиц исследованнойпробы в этом порошке составил 2,6 мкм. На рентгеновской дифрактограмме порошка, представленной на рисунке1(в), рефлексы были сильно размыты. Хорошо показались только три рентгеновских максимума, угловое положение которых соответствовало наиболее сильным отражениям гидратированного оксида алюминия состава $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$. Причинами размытия рентгеновских максимумов могло быть несколько факторов: высокая дисперсность областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, низкая кристалличность гидроксида и концентрационная неоднородность порошка по степени гидратации Al_2O_3.



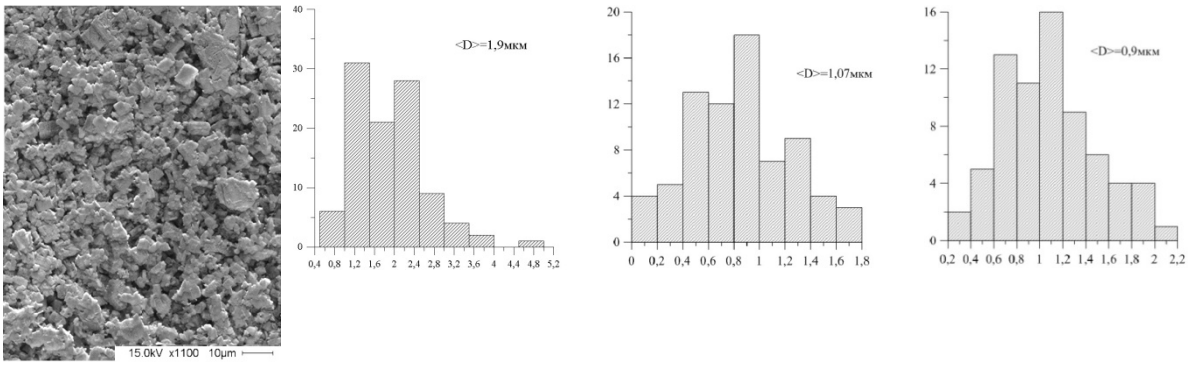


а) б)

Рис. 1. а) РЭМ изображение порошка гидроксида алюминия, полученного разложением алюминатного раствора, б) рентгенограмма порошка

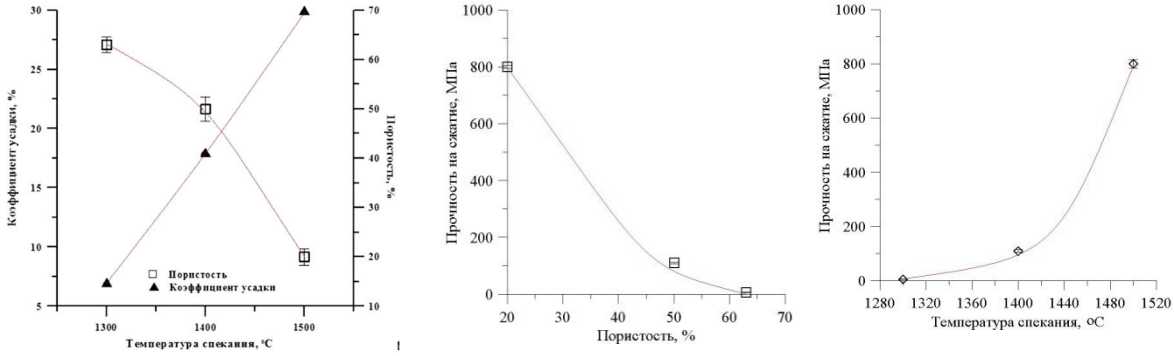
У образцов, спеченных из гидроксидов алюминия при температуре 1300°С после спекания наблюдались зерна оксида алюминия сферической формы и неправильной формы. В образцах, спеченных при температуре 1400°С и 1500°С, зерна оксида алюминия имеют преимущественно сферическую форму. Для всех образцов, независимо от температуры спекания, характерно присутствие межчастичной пористости. Образование пористости происходит за счет выделения кислорода при разложении гидроокиси алюминия [3]. Так же наблюдалось, что при увеличении температуры спекания уменьшается общая доля межчастичных пор. На рисунке 2, приведено изображение структуры для образца, полученного при температуре спекания 1500°С, а так же распределение пор по размерам. Средний размер пор составил 1,9 мкм. Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа полученных образцов на внутрипоровых поверхностях после спекания посторонних примесей не выявлено.

Исследование механических свойств полученных образцов показали, что с ростом температуры спекания происходит значительное увеличение прочности на сжатие (прочность на сжатие в соответствии с усадкой и пористостью исследованных образцов приведены на рисунке 3).



а) б)

Рис. 2. а) Изображения структуры керамики, б) распределение пор по размерам керамики после спекания при температуре 1300°С, 1400°С, 1500°С



а) *б)* *в)*

Рис. 3. а) Зависимость пористости и коэффициента усадки от температуры спекания, б) зависимость прочности образцов от объема порового пространства, в) зависимость прочности образцов и температуры спекания образцов спеченных при температурах: 1300°С, 1400°С, 1500°С

Полученные данные позволяют говорить о том, что объем порового пространства в керамике можно получить, не применяя метод выгорания порообразователя. Обнаружено, что наибольшей прочностью обладают керамики из гидроксида алюминия полученного методом разложения алюминатного раствора. Предел прочности при сжатии этих керамик составил 800 МПа при пористости 20%.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1998.– №6.– С. 53–59.
2. Козлова А.В. Структура и свойства оксид-гидроксидных материалов ZrO_2-Al_2O_3 / И.А. Жуков, С.П. Буякова, и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 12/2. – С. 172–176
3. Лукин Е.С. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов и др. // Конструкционные материалы. – 2007. – С. 4–13.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

А.В. Ливанова, А.П. Зыкова
Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: truelivanova@mail.ru

ACID - BASE PROPERTIES OF THE PRODUCTS OF HYDROTHERMAL TREATMENT OF ALUMINUM NANOPOWDER

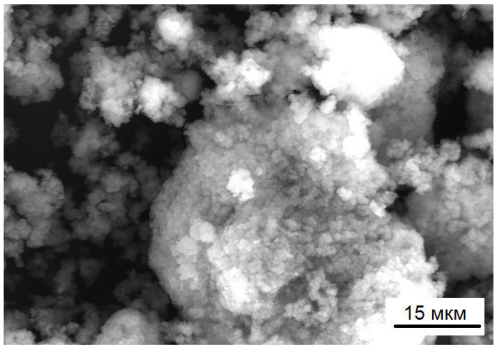
A.V. Livanova, A.P. Zykova
Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: truelivanova@mail.ru

Abstract. *In the present work have been investigated by pH-metry the acid-base properties of the aluminum oxide-hydroxides obtained by hydrothermal treatment alumina nanopowder, followed by heat treatment in the temperature range 25-1300 ° C. It found that with increasing calcination temperature phase transitions are accompanied by a decrease in the acidity of the sample surface*

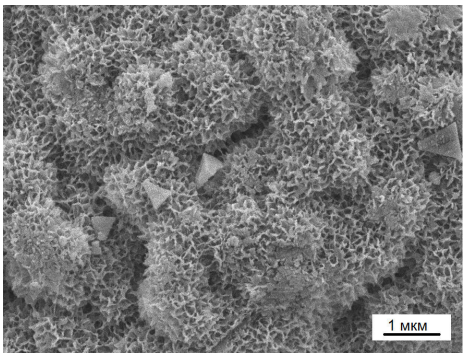
Уникальные свойства оксида алюминия определяют его широкое применение в разных областях производства в частности, в качестве носителей катализаторов для переработки углеводородного сырья [1, 2]. Для эффективной и стабильной работы катализаторов на основе оксида алюминия носитель должен иметь стабильный и однородный фазовый состав, однородность структуры, необходимое распределение пор по размерам и т.д. Особый интерес в получении алюмооксидного носителя для гетерогенных катализаторов представляет использование в качестве предшественника нанопорошок алюминия. При гидротермальной обработке нанопорошка при температуре 60–65°С без использования автоклавного оборудования могут быть получены оксиды-гидроксиды алюминия, имеющие высокую удельную поверхность (150÷350 $м^2/г$) при объёме пор 0,53÷0,78 $см^3/г$ [3], что представляет особый интерес для использования их в качестве носителей катализаторов.

Исследования в области использования порошкообразного металлического алюминия различной дисперсности являются актуальными и остаются перспективными для получения высокочистых алюмооксидных наноструктурированных материалов. Целью настоящей работы являлось исследование активных центров и кислотно-основных свойств поверхности оксидов-гидроксидов алюминия, полученных гидротермальной обработкой нанопорошка алюминия, с последующей термообработкой в диапазоне температур 25–1300 °С.

В результате гидротермальной обработки нанопорошка алюминия и после сушки образца при 25 ºС был получен рыхлый порошок белого цвета, представляющий собой агрегаты размером ~7,7 мкм, которые состоят из более мелких частиц ($d_{ср.}$=1 мкм, σ_d=0.5 мкм) различной формы (Рис. 1, *а*).



а)



б)

Рис. 1. РЭМ-изображение оксидов-гидроксидов алюминия, полученных гидротермальным синтезом из нанопорошка алюминия

Микроструктура синтезированных оксидов-гидроксидов алюминия характеризуется сформировавшейся пористой ячеистой структурой с открытыми порами (рис. 1, *б*). В результате гидротермального синтеза были получены образцы с фазовом составом, представленном в таблице 1.

Таблица 1

Свойства продуктов гидротермальной обработки нанопорошка алюминия

Образец	*T*, °C	Фаза	Содержание, % об.	ОКР, нм	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г
Al-25	25	Al	40	14	243	0.53
		γ-AlOOH	59	1.6		
		$Al(OH)_3$	~1	16.4		
Al-150	150	Al	50	23.2	251	0.56
		γ-AlOOH	49	2		
		$Al(OH)_3$	~1	49.9		
Al-250	250	Al	15	23	297	0.65
		γ-AlOOH	85	2		
Al-400	400	Al	7	22.3	328	0.78
		γ-Al_2O_3	93	2.6		
Al-700	700	Al	5	22.3	256	0.76
		γ-Al_2O_3	95	10.5		
Al-900	900	Al	4	22	152	0.67
		δ-Al_2O_3	96	4.6		
Al-1300	1300	Al	3	21.7	6.5	0.23
		α-Al_2O_3	97	118		

На рисунке 2 приведены кривые изменения pH водной суспензии синтезированных оксидов-гидроксидов алюминия во времени, из которых видно, что наиболее резкое изменение pH наблюдается в начальный период контакта воды с поверхностью образцов. В первые секунды контакта воды с поверхностью образцов Al-400, Al-700, Al-900 и Al-1300 происходит значительное подщелачивание исследуемой суспензии, что указывает на наличие сильных основных центров апротонного типа. Дальнейший ход кривых описывает плавное изменение pH исследуемых систем вплоть до установления сорбционно-электрохимического равновесия, характеризующегося величиной pH, соответствующей pH изоионного состояния ($pH_{иис}$) поверхности образцов.

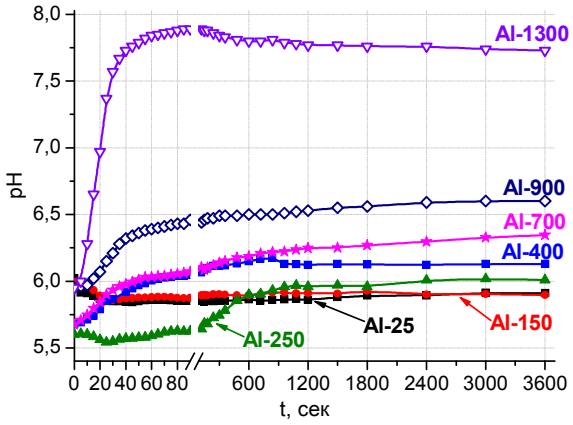


Рис. 2. Изменение pH водной суспензии во времени

При взаимодействии воды с поверхностью оксидов-гидроксидов алюминия $pH_{иис}$ суспензии изменяется от среднекислотного значения ($pH_{иис}$=5,9-6,1), через слабокислотное ($pH_{иис}$=6,4-6,6) до слабоосновного ($pH_{иис}$~7,8). Значительное изменение pH, имеющее основный характер, наблюдается для образцов, содержащих в своем составе модификации γ-, δ- и α-Al_2O_3, формирование которых лежит в температурном диапазоне 400–1300 °C. Данный факт указывает на то, что кислотно-основные свойства образцов Al-400, Al-700, Al-900 и Al-1300 определяются Льюисовскими центрами, способными к взаимодействию с молекулами воды, с возможной диссоциацией последних.

Таким образом, происходящие в результате термической обработки фазовые превращения в ряду γ-Al_2O_3→δ-Al_2O_3→α-Al_2O_3 сопровождаются изменением не только структурных характеристик, включая рост удельной поверхности и объёма пор (при прокалке до 400 °C) и последующее их уменьшение, но и кислотно-основного состояния поверхности исследуемых оксидов. Установлено, что с ростом температуры прокаливания кислотность суспензии, а, следовательно, и кислотность поверхности прокалённых при разных температурах образцов оксидов-гидроксидов алюминия снижается, указывая тем самым, на наличие сильных основных центров протонного типа.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг." (контракт № 14.578.21.0028, RFMEFI57814X0028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига» – 2004.
2. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: – 2009. – № 8. – С. 7–9.
3. A. Zykova, A. Livanova, N. Kosova, A. Godymchuk, G. Mamontov. Aluminium oxide-hydroxides obtained by hydrothermal synthesis: influence of thermal treatment on phase composition and textural characteristics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 98 (2015) 012032

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ ОСУШИТЕЛЕЙ

А.В. Ливанова
Научный руководитель: д.ф-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: truelivanova@mail.ru

STUDY ACID-BASE PROPERTIES OF ALUMINA DESICCANTS

A.V. Livanova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: truelivanova@mail.ru

Abstract. *Investigation of acid-base surface properties of alumina-based samples pseudoboehmite and bayerite synthesized by centrifugal hydrargillite thermal activation technology with its subsequent hydration under mild conditions. The samples pseudoboehmite modified by Na ions and K have been studied. It is found that the samples have a strong basic centers aprotic and protic types. For all samples after nine adsorption-regeneration cycles, it was observed changes in surface acidity, associated with structural changes under recycling.*

Введение. Транспортировка газа в условиях Сибири предъявляет дополнительные требования к осушке и очистке попутного нефтяного газа (ПНГ), поскольку наличие влаги при низкой температуре приводит к образованию гидратов углеводородов (УВ), которые, скапливаясь в газопроводах и могут вызвать частичную или полную их закупорку и, тем самым, нарушить нормальный режим работы магистрали [1]. На сегодняшний день существуют различные технологические приемы для предупреждения гидратных пробок, исходя из причин их возникновения: применение в качестве осушителей гликолей, цеолитов, силикагелей и т.д. Недостатками этих методов являются высокая температура точки росы осушенного газа и высокая температура регенерации осушителей, дороговизна метода и т.д.

Использование оксида алюминия в качестве адсорбента и носителя катализаторов обусловлено структурными особенностями его модификаций, которые в свою очередь определяют дисперсность и состояние поверхности оксида [2]. Неотъемлемыми качествами алюмооксидного адсорбента являются высокоразвитая поверхность, термическая устойчивость, большая сорбционная способность по воде, хорошие условия регенерации и т.д. Важно отметить, что на сорбционные характеристики сорбента могут влиять кислотно-основные свойства поверхности [3].

Кислотно-основные свойства поверхности твердого тела формируются в ходе его синтеза и отражают особенности его структуры и реакционной способности. Известно, что изменение pH суспензии во времени для каждого индивидуального вещества протекает с характерным ходом кинетических кривых,

с различным расположением их относительно уровня кислотности исходного электролита (pH_0) [4]. Данный способ позволяет оценивать $pH_{изо}$ (pH изоионной точки), при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп. Он выгодно отличается от других способов своей экспрессностью, мобильностью и простотой оформления.

Поиск путей повышения эффективности адсорбентов-осушителей на основе оксида алюминия, выявление параметров материалов, позволяющих улучшать их функциональные характеристики, разработка экспрессных методик контроля качества осушителей являются актуальными задачами в настоящее время.

Целью данной работы являлось изучить кислотно-основные свойства исходных и модифицированных алюмооксидных осушителей.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного вещества для синтеза алюмооксидных осушителей использовали продукт центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ) [5]. Измельченный продукт ЦТА ГГ гидратировали в растворах NaOH, HNO_3.

Модифицированные катионами Na и K осушители готовили методом экструзионного формования пластичным паст на основе гидроксидов алюминия. Предварительно высушенные гидроксиды алюминия подвергали непрерывному перемешиванию с растворами NaOH и KOH, соответственно. После достижения пластичности формовочную массу загружали в плунжерный формователь, а массу выдавливали через фильеру с диаметром отверстия 3 мм. Полученные гранулы размером 4-5 мм прокаливали в токе осушенного воздуха. Согласно рентгенофазовому анализу все полученные образцы А-1…А-4 состоят из смеси модификаций $(\gamma+\chi)$-Al_2O_3, за исключением А-1, который в следовых количествах содержит фазу псевдобемита; после использования образцов в качестве осушителей фазовый состав не изменился. Содержание модифицирующих добавок по данным масс-спектрометрии в образцах следующее (% масс.): А-1 (0,98 Na; 0,04 K); А-2 (0,12 Na; 0,02 K), А-3 (2,1 Na; 0,03 K) и А-4 (0,11 Na; 2,2 K). Кислотно-основные свойства поверхности образцов измеряли с помощью иономера «Итан» (ЦКП ТГУ, г. Томск). Для получения зависимости изменения pH суспензии ОА : H_2O использовали дистиллированную воду (pH≈6,0). После стабилизации потенциала электрода одновременно с включением секундомера всыпали навески исследуемых образцов. На протяжении всех опытов придерживались постоянного отношения твердых и жидких фаз, соответственно 0,25 г и 25 мл.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 приведены кинетические кривые изменения pH для исследованных образцов до использования их в качестве осушителя и после проведения на каждом из них по девять циклов адсорбции и десорбции воды. Расположение кинетических кривых для всех изученных образцов выше уровня нейтральности, резкое подщелачивание в начальный момент времени, большая скорость изменения pH свидетельствуют о присутствии на их поверхности сильных основных центров апротонного типа. Значения pH суспензии при увеличении времени контакта с водной средой отражают медленно протекающие процессы растворения, гидратации и гидролиза катионов алюминия с дальнейшим установлением кислотно-основного равновесия в системе и характеризуется значением $pH_{изо}$. Как показали эксперименты, увеличение времени контакта изученных образцов Al_2O_3 с водой более одного часа практически не приводит к дальнейшему изменению pH суспензии.

Широкое плато в области 50−250 секунд при достаточно высоких значениях pH указывает на преобладание на поверхности оксида алюминия сильных протонных центров основного характера.

Анализ кинетических кривых показал, что для образцов А-2 и А-3 характерно увеличение поверхностной кислотности образцов после проведения девяти циклов, что возможно связано со структурными преобразованиями, имеющими место, как на поверхности, так и в объеме этих образцов.

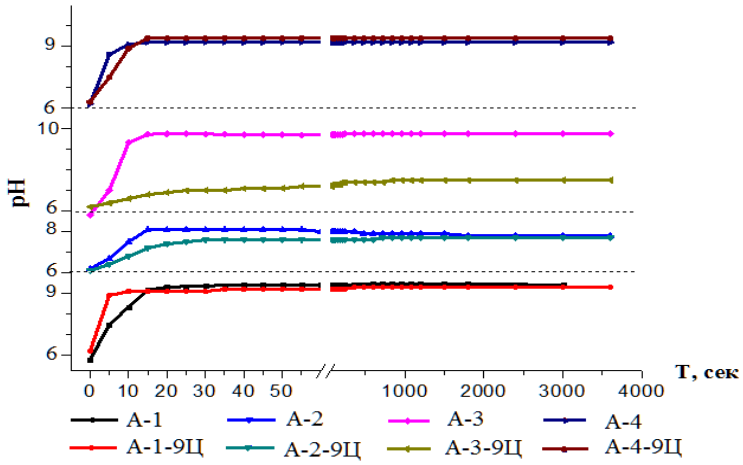


Рис. 1. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий лабораторных образцов аналогов исходных осушителей и осушителей после 9-ти циклов адсорбции-регенерации

Для образцов А-1 и А-4 значение pH после наступления адсорбционно-десорбционного равновесия, как для исходных образцов, так и для образцов после использования в качестве осушителей практически совпадает, что косвенно подтверждает выводы, сделанные при исследовании физико-химических и физико-механических свойств этих образцов о достаточно высокой стабильности их в циклах адсорбция-регенерация. Для всех образцов наблюдаются отличия в кислотности в начальный момент времени, что свидетельствует о различной кислотности наиболее сильных первичных центров поверхности.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что данный способ оценки кислотно-основных свойств поверхности изученных оксидов алюминия отражает особенности характеристик исходных образцов и происходящих с ними в ходе многократных циклов осушки изменений. Для оценки возможности использования данной методики для прогнозирования характеристик образцов осушителей необходим набор статистических данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В. И. Фомина. – М. : Химия, 1980. – С. 296.
2. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: – 2009. – № 8. – С. 7–9.
3. Зотов Р.А., Глазырин А.А., Данилевич В.В., Харина И.В., Зюзин Д.А., Володин А.М., Исупова Л.А. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53. – №5. – С. 599.
4. Минакова Т.С., Коваль Л.М. Адсорбционные процессы и гетерогенный катализ // Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1991. – 209с.
5. Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П., Харина И.В., Зюзин Д.А., Носков А.С. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53 – №5. – С.673.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, А.А. Лозицкий, В.В. Шеховцов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Волокитин
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES OF MELTING QUARTZ SAND USING LOW-TEMPERATURE PLASMA

O.G. Volokitin, N.K. Skripnikova, A.A. Lozitskiy, V.V. Shehovcov,
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Volokitin
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Sloyanaya sq., 2, 634003
E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Abstract. *According to the results numerous studies developed experimental plasma installation for melting fine one-component polyphase raw material, characterized by a radically new scheme supply raw materials and lack of drain gutters. Studies have shown the possibility of obtaining vysokokremnezemnstogo melt finely divided quartz sand. The analysis processes formation melt quartz sand carried out taking into account actual chemical test materials.*

Песок туганский представляет собой побочный продукт обогащения циркон-ильменитовых россыпей Туганского месторождения. Месторождение расположено в 30 км к северо-востоку от Томска. По данным химического анализа, предельное содержание оксида кремния составляет 99,2; оксида алюминия – 0,67; оксида железа – 0,09 масс. %, т. е. отсевы песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей, отвечающим требованиям ГОСТ 22551–77 на кварцевое сырье, используемое в стекольной промышленности . Пески такого качества по содержанию SiO_2 можно отнести к марке ПБ-150 (не менее 98 %), по содержанию Fe_2O_3 к марке Б-100 (не более 0,10 %), по содержанию $A1_2O_3$ к марке С-070 (не более 2 %).

По гранулометрическому составу туганский песок относится к мелкодисперсным, так как на 97 % состоит из частиц размером менее 0,3 мм, при этом содержание пылевидных частиц составляет 14 %. Насыпная плотность туганского песка – 1389 кг/м^3, удельная поверхность 526 см^2/г.

Анализ полученных данных показал, что отсевы исследуемого песка являются некондиционными для стекловарения с использованием традиционных технологий, что обусловливает применение плазменных технологий получения высокотемпературных силикатных расплавов при плавлении кварцевого песка.

По результатам многочисленных исследований разработана экспериментальная плазменная установка по плавлению мелкодисперсного однокомпонентного полифазного сырьевого материала [1, 2], отличающаяся принципиально новой схемой подачи исходного сырья и отсутствием сливного желоба (рис. 1). Данная установка является оригинальной и разработана на кафедре прикладной механики и

материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета. В разработанной установке применяется генератор низкотемпературной плазмы мощностью 35-56 кВт реализующий удельные тепловые потоки 1,8–2,6·10^6 Вт/$м^2$ и температуры 2900-3700 °С. Выбор конструкции реактора определялся с учетом вязкости силикатного расплава. При значениях вязкости силикатного расплава более 10^5 Па·с необходимо использовать плазмохимический реактор с замкнутым объемом.

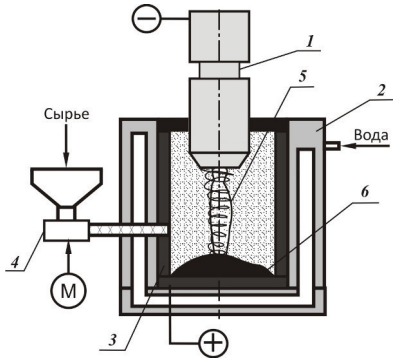


Рис. 1. Схема экспериментальной плазменной установки для получения высокотемпературных силикатных расплавов: 1 – плазмотрон; 2 – водоохлаждаемая плавильная печь; 3 – графитовый тигель; 4 – шнековый питатель; 5 – плазменная дуга; 6 – продукт плавления

Принцип работы установки основан на взаимодействии высококонцентрированных потоков низкотемпературной плазмы с порошкообразным высококремнеземистым сырьем SiO_2 98% (кварцевый песок) в результате, которого осуществляется нагрев дисперсных частиц с последующим образованием высокотемпературного силикатного расплава. Использование конструкции дозирующего устройства со шнековым питателем и частотным регулятором позволяет осуществлять порционное ведения сырья в течении 5 минут с интервалом в 2 минуты в область горения плазменной дуги, что позволит достичь необходимой вязкости расплава и обеспечить равномерный его прогрев. Частицы поступившей порции сырья, попадая в высокотемпературный расплав, смешиваются с ним и равномерно расплавляются, исключая выдувание мелкодисперсных частиц потоком низкотемпературной плазмы.

Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении кварцевого песка с учетом его химического состава (таблица 1).

Таблица 1

Изменение количества расплава при плавлении кварцевого песка с учетом плавления эвтектик

Оксид	Состав эвтектик, вес. %	Количество связанных оксидов в эвтектике, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
SiO_2	60	1,68	1170	1,8	1,8
Al_2O_3	15	0,05			
CaO	25	0,07			
SiO_2	38	0,065	1178	0,17	1,97
FeO	62	0,105			
MgO	21	0,05	1355	0,23	2,2
Al_2O_3	22	0,07			

SiO_2	47	0,11			
SiO_2	43,6	–	1400	–	–
MgO	9,2	–			
CaO	47,2	–			
SiO_2	63	–	1436	–	–
CaO	37	–			
Образование расплава за счет растворения SiO_2			1500	–	12
SiO_2	65	–	1543	–	–
MgO	35	–			
Образование расплава за счет растворения SiO_2			1600	–	77
Полное расплавление			1610	–	100

Анализ процессов образования расплава кварцевого песка с учетом фактического химического состава показал, что относительно небольшое количество первичного расплава образуется при температуре 1170 ºС – 1,8 %. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38 % SiO_2 и 62 % FeO происходит при температуре 1178 ºС с образованием 0,17 % эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO, Al_2O_3, SiO_2, при температуре 1355 ºС суммарное количество расплава – 2,2 %. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксида кремния. При температуре до 1500 ºС суммарное количество жидкой фазы не превышает 12 %. Далее с повышением температуры происходит резкое возрастание суммарного количества расплава до 77 % при 1600 ºС, и при 1610 ºС кварцевый песок полностью расплавится.

Проведенные исследования показали возможность получения высококремнеземистого расплава из мелкодисперсного кварцевого песка. Установлено, что энергии низкотемпературной плазмы достаточно для получения силикатного расплава с температурой плавления около 1700 °С. Экспериментально установлено, что на основе исследуемого сырьевого материала с содержанием SiO_2 более 98 % подтверждается возможность получения, продукта с высокой степенью аморфности с использованием низкотемпературной плазмы. Конструкция плавильной печи без удаления расплава из плавильной печи с последующим процессом наплавления продукта выполнена с учетом вязкости силикатного расплава более 10^5 Па·с. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-50052 мол_нр.Аа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2565306 РФ. МПК C03B 5/00. Способ получения кремнеземистого расплава для кварцевой керамики / Г.Г. Волокитин, О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов. Заявлено 13.10.2014; Опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. – 6 с.
2. Пат. 2503628 РФ. C03 B37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / О. Г. Волокитин, Е. В. Тимонов, Г. Г. Волокитин, А. А. Никифоров, В. К. Чибирков. Заявлено 22.06.2012; Опубл. 10.01.2014, Бюл. № 1. – 5 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА ОБРАЗЦОВ НА МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ

О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.И. Радишевская
Научно-исследовательский Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, 634021
E-mail: Lvov@vtomske.ru

INFLUENCE OF THE SAMPLE SIZE ON THE COMBUSTION MECHANISMS OF SPINEL

O.V. L'vov, A.Yu. Nazarova, N.I. Radishevskaya
Research Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center SB RAS,
Russia, Tomsk, 634021, Academic prospectus 10/3
E-mail: Lvov@vtomske.ru

Abstract. *The ceramic spinel-type pigments were obtained by the SHS method in the ZnO-CoO-Al_2O_3 and ZnO-MgO-CoO-Al_2O_3 systems. A stable mode of layered combustion is found to be observed for the small samples (1-2 mm in diameter) due to the uniform heating for a short time. The insufficient heating of the green mixture leads to the increase in the stability of the stationary mode that passes into a spin mode for the small and large samples (60-90 mm in diameter). Dark color of the pigment indicates the higher temperatures and is connected with the partial destruction of the pigment, which is confirmed by the infrared spectroscopic and the X-ray phase analysis.*

Существует ограниченное число кристаллических систем, способных сохранять свои цветовые свойства при высоких температурах. К ним относятся шпинели, представляющие собой сложные оксиды, имеющие кубическую сингонию [1]. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, поэтому технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) шпинельсодержащих пигментов является перспективной. Она обладает рядом преимуществ, по сравнению с традиционными – керамическим и золь-гель методом. Это высокие температуры, достигаемые за счет экзотермических реакций синтеза, быстрота протекания процессов, простота оборудования, экологичность.

Как правило, СВ-синтез шпинельсодержащих пигментов осуществлялся в режиме послойного горения, однако с использованием образцов больших диаметров наблюдался искривленный фронт горения, а в некоторых случаях – нестационарный режим горения, что сказывалось на цветовых характеристиках пигментов. Выяснение и устранение причин возникновения нестационарного горения позволит оптимизировать условия синтеза пигментов с заданными свойствами.

Целью работы является изучение влияния размерного фактора образцов на режимы горения и изучение фазового состава и структуры продуктов, образующихся в результате химических превращений в волне горения.

Для синтеза пигментов шпинельного типа применялись оксиды: ZnO, MgO, Al_2O_3, Co_2O_3, Co_3O_4 квалификации «ч» и «хч». В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки

АСД-4. Синтез пигментов проводился в установке постоянного давления на воздухе. Смеси засыпались в стаканчики из металлической сетки диаметром 10, 20, 40, 60, 80, 90 мм, которые помещались в печь сопротивления, расположенную внутри установки. Пигменты на основе алюмокобальтовых шпинелей, с использованием шихт насыпной плотности, были получены в системах $ZnO-CoO-Al_2O_3$, $ZnO-MgO-CoO-Al_2O_3$. Для контроля температуры подогрева и температур синтеза применялись вольфрам-рениевые термопары, помещенные на поверхности и в центре образцов. Идентификацию исходных компонентов и продуктов реакций проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре – ДРОН-УМ1 (фильтрованное Co Kα-излучение) и инфракрасной спектроскопии в области 4000-400$см^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в KBr.

Важной особенностью СВС тугоплавких пигментов является протекание одновременно двух и более параллельных реакций окисления алюминия (реакции 1-3), вызывающих разогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей (>1000 °С), образующихся также с выделением тепла (реакция 4):

$$4Al+3O_2=2Al_2O_3+3350\ кДж \quad (1) \quad прямое\ окисление$$

$$3Co_3O_4+8Al=4Al_2O_3+9Co+3983,2\ кДж \quad (2) \quad термитная\ реакция$$

$$3CoO+2Al=3Co+Al_2O_3+1196,8\ кДж \quad (3) \quad термитная\ реакция$$

$$MeO+ Al_2O_3=MeAl_2O_4+Q, \text{ где Me-Co, Zn, Mg} \quad (4)$$

В результате окисления алюминия наблюдается резкое повышение температур горения, значения которых превышают температуры плавления образующихся шпинелей (табл. 1). Так, например адиабатическая температура горения 2 реакции достигает 3174 К [2]

Таблица 1

Физические свойства алюмошпинелей

Формула	Кристал-лическая сингония	$-\Delta H^o_{298}$ шпинелей, кДж/моль	Плотность, кг/$м^3$	$T_{пл}$, °С	Твердость по Моосу	Цвет
$MgAl_2O_4$ (шпинель)	кубич.	2307,8	3,58	2135	8	белый
$CoAl_2O_4$ (тенарова синь)	кубич.	1988,7	4,37	1960	>7	синий
$ZnAl_2O_4$ (ганит)	кубич.	2068,7	4,58	1930	7,5÷8	белый

Как показали исследования, при получении алюмокобальтового пигмента системы $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$ СВС методом максимальная температура синтеза 1600°С достигалась за короткое время, при этом на образцах с диаметрами 10 мм, 15 мм и 20 мм наблюдался плоский фронт (рис.1-а), который нарушался с использованием образцов большего диаметра, что приводило к искривлению фронта горения. Аналогичные результаты получены и в системе $ZnO-CoO-Al_2O_3$. На рис. 1-б представлена винтообразная спиновая волна, полученная на образце диаметром 60 мм, реализующаяся в результате неустойчивого режима горения при недостаточном прогреве шихты.На больших диаметрах (80-90 мм) в некоторых случаях реализуется очаговое зажигание с поверхности, в результате которого по мере перемещения возникших очагов может происходить их схлопывание. При этом может сформироваться и спиновый очаг за счет перераспределения температуры в сечении цилиндра. В результате этого скорость на образцах большого диаметра незначительно уменьшается.

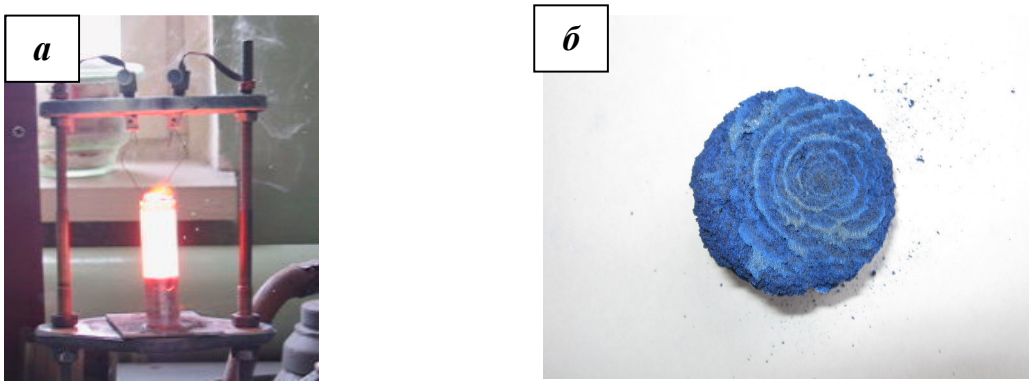


Рис.1. Режим послойного горения (Ø 20 мм) -(а), винтообразная спиновая волна (Ø 60 мм, поперечный разрез)-(б) пигмента системы $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$

Таблица 2

Зависимость скорости горения от диаметра образцов насыпной плотности при получении алюмокобальтового пигмента

№	$D_{обр}$, м	Пористость, %	$\upsilon_г$, м/с
1	$2 \cdot 10^{-2}$	65	$2 \cdot 10^{-3}$
2	$4 \cdot 10^{-2}$	65	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
3	$8 \cdot 10^{-2}$	60	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$

Это связано с плохим прогревом шихты, в результате которого реакции окисления алюминия протекают с торможением в продольном направлении (вдоль оси цилиндра), вынужденные прогревать слои, расположенные в поперечном сечении образца. Благодаря этому, высокотемпературная реакция образования шпинелей, протекающая вслед за окислением, локализуется в очаге, который движется в тангенциальном направлении вокруг образца по винтовой траектории, по мере прогрева слоев.

Спиновый очаг формируется за счет перераспределения температур в сечении цилиндра. Очевидно, что в очаге и прилегающих к нему слоях температура выше средней, а вдали от него – ниже. Участки с повышенной температурой синтеза окрашены в темно-синий цвет, что связано с частичным распадом твердого раствора $Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ с образованием α-Al_2O_3. и частично обращенной шпинели, что доказывается ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым анализами.

Таким образом, для обеспечения стационарного режима послойного горения необходим предварительный прогрев шихты во всем объеме образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. - М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.
2. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов.- М.: Физматлит, 2013. – 400 с.

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2

Е.С.Лютова, Л.Н.Спивакова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П. Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050

E-mail: katyaivanova@sibmail.com

PROPERTIES BIOACTIVE THIN FILMS ON THE BASIS OF THE SYSTEM SiO_2–P_2O_5–CaO OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

E.S. Lyutova, L.N. Spivakova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P. Borilo

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: katyaivanova@sibmail.com

Abstract. *The sol-gel method were synthesized on the basis of thin films of SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2. Thin films obtained from the film forming solutions (ERP) on a substrate of monocrystalline silicon (model substrate) by extrusion stretching with speed of 5 mm/s, followed by heat treatment at 60-80°C for 20 minutes and at 600°C and 800°C within 1 h. During the experiment, it was found that the solutions are suitable for producing films of up to 5 days after preparation. Using thermal traced the main stages of the formation of oxide systems. To obtain a homogeneous material requires heat treatment at 800°C. By increasing the treatment temperature to 800 ° C in the sample with titanium oxide content of 10 wt.%. Fixed phase hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_{5.52}(HPO_4)_{0.15}(SiO_4)_{0.33}(OH)_{1.66}O_{0.19}$, $CaSiO_3$, anatase TiO_2, $Ca_3(PO_4)_2$, calcium silicate $Ca_5(PO_4)_{2.85}(SiO_4)_{0.15}O$. The biological activity was studied in vitro in a medium SBF. By increasing the titanium oxide in the system to 10 wt.% of the material is increased bioactivity.*

В последние годы ведутся активные исследования в области синтеза силикатных материалов [1]. Это обусловлено широким спектром физико-химических и целевых свойств таких материалов, а так же увеличением потребностей современного рынка наукоемких технологий в новых материалах. В связи с этим особую актуальность приобретает золь-гель метод синтеза, т.к. обеспечивает высокую степень гомонизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты. Силикофосфатные стекла, как бинарные, так и поликомпонентные, традиционно используются при получении оптических сред, а в последние десятилетия широкое применение находят в медицине, в качестве биоактивных материалов [2]. Применение именно золь-гель методов при синтезе, в частности, биоматериалов, как показано многими зарубежными исследователями, наряду с технологическими преимуществами оказывает значительное позитивное влияние на биоактивные свойства получаемых материалов. Известно, что материалы системы CaO–P_2O_5–SiO_2, используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются высокой биосовместимостью и биоактивностью. Хенч и др. доказал, что формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности материала является необходимым условием для регенерации костной ткани [3].

Для улучшения механических характеристик биоматериала используют титан в качестве подложки. Титан с кальций - фосфатным покрытием обеспечивает биологическую совместимость и способность к биоинтеграции имплантата в костную ткань. Диоксид титана считается безвредным в контакте с человеческой тканью, поэтому используется в качестве подложки для получения композиционных биологически активных материалов на основе системы SiO_2–CaO–P_2O_5. Введение диоксида титана в силикатную систему SiO_2–CaO–P_2O_5 увеличивает биоактивность имплантата, т.к. на поверхности материала возникают помимо связей Si – OH связи Ti – OH. В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе системы SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2.

Поэтому состав пленок SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 выбран при соотношением Ca/P = 1,6, что соответствует следующему содержанию оксидов в системе SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2

1 состав: 52–14–24–10; 2 состав: 52–17–29–2 мас.%. соответственно.

В качестве критерия пленкообразующей способности растворов была взята их вязкость. После приготовления растворов вязкость имеет значение 2,65–2,7 мм^2/с. По истечению суток в растворе с меньшим содержанием оксида титана в системе наблюдается резкий скачок вязкости до 3,8 мм^2/с, в отличии от раствора с большим содержанием оксида титана где вязкость увеличилась до 2,9 мм^2/с. На третьи сутки вязкость стабилизируется и достигает значения 3,6–4,0 мм^2/с. На пятые сутки раствор из золя переходит в гель и становится не пригодным для получения пленок.

По данным термического анализа для исследуемых составов, независимо от содержания оксидов в системе процесс получения тонкопленочных материалов происходит в три стадии. В области температур до 400°C происходит удаление физически связанной и химически связанной воды. Вторая стадия, в области температур 400–600°C обусловлена сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп. Третья стадия развивается при температурах выше 700°C и связана с полиморфными превращениями SiO_2. Кинетические параметры процессов рассчитаны методом Метцера-Горовица. Относительно низкие значения энергии активации от 33 до 57 кДж/моль указывают на удаление физически адсорбированной воды и растворителя. Энергия активации последующих стадий от 120 до 150 кДж/моль характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями SiO_2.

По результатам рентгенофазового анализа получено, что образцы при 600°C являются аморфными, таким образом, было невозможно определить фазовый состав продуктов с помощью этого метода. Тем не менее, внешний вид наиболее интенсивного пика, соответствующего фазе $CaCl_2(H_2O)_4$ и $Ca(SiO_3)$. При увеличении температурной обработки до 800°C в образце с содержанием оксида титана 10 масс.% фиксируются фазы гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_{5.52}(HPO_4)_{0.15}(SiO_4)_{0.33}(OH)_{1.66}O_{0.19}$, $CaSiO_3$, анатаз TiO_2, $Ca_3(PO_4)_2$, силиката кальция $Ca_5(PO_4)_{2.85}(SiO_4)_{0.15}O$. При уменьшении содержания оксида титана в системе до 2 мас.% фиксируются фазы гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_{5.52}(HPO_4)_{0.15}(SiO_4)_{0.33}(OH)_{1.66}O_{0.19}$, $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ и $CaSiO_3$.

Для изучения биоактивных свойств, образцы были погружены в раствор SBF на 14 суток. В первый день погружения в SBF массы образцов не меняются. По истечению суток начинается уменьшение массы на 1,6 %, это свидетельствует о растворении покрытия в среде раствора SBF. После двух суток выдержки в растворе начинается непрерывный рост массы образцов. Для образцов с содержанием оксида

титана в системе 10 мас.% за 14 суток масса образцов выросла на 29 %, а для системы с содержанием оксида титана 2 мас.% на 18 %.

На рисунке 1 изображены микрофотографии поверхности образцов до и после погружения в раствор SBF. Для образцов с большим содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие, рыхлые частицы с большим содержанием Ca и P на поверхности (рис.1).

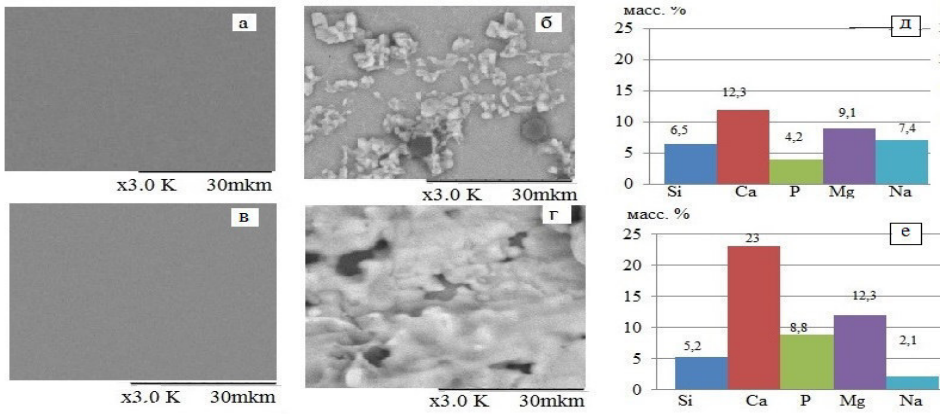


Рис.1.Микрофотографии поверхности пленок до и после погружения в раствор SBF и микрорентгеноспектральный анализ поверхности пленок после погружения в раствор SBF для системы SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2, где: а, б, д) 52–17–29–2; в, г, е) 52–14–24–10 (мас.% соответственно)

Кальций и фосфор входят в состав костной ткани, приводит к высокой биологической активности, что способствует регенерации. Наличие магния и натрия на поверхности образцов после погружения в раствор SBF свидетельствует об осаждении компонентов раствора SBF на поверхность пленки, вследствие чего увеличивается масса образцов, и тем больше, чем длительнее время выдержки образца в растворе. Ион Na способствует ускорению процесса восстановления костной ткани. Ионы кремния улучшают процесс восстановления кости, так как кислородные мостики кремния помогают встраиваться ионам с поверхности материалам в межклеточную жидкость, способствуя сцеплению с костной тканью.

Таким образом, золь-гель методом из ПОР синтезированы тонкопленочные материалы на основе системы SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2. Установлено, что растворы пригодны для получения пленок до 5 суток. Для получения однородного материала необходима температурная обработка при 800°C. При увеличении оксида титана в системе до 10 мас.% происходит увеличение биоактивности материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surmenev R.A. Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol.10 – P. 557–559.
2. Борило Л.П., Петровская Т.С. Лютова Е.С. Синтез и свойства тонких пленок на основе фаз системы SiO_2-P_2O_5-CaO. // Неорганические материалы. 2014. – Т. 50. – № 8. – С. 874–877 .
3. Larry L. Hench. Bioceramics: From Concept to Clinic.// Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – Vol. 74, – No. 7 – P. 1487–1510.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ МЕДИ

Е.Н. Грязнова, С.О. Магомадова
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. Л.Н. Шиян
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: valishevskaya_s@mail.ru

PREPARATION ALUMINUM OXYHYDROXIDE MODIFIED BY COPPER IONS

E.N. Gryaznova, S.O. Magomadova
Scientific Supervisor: Cand. Sc. L.N. Shiyan
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: valishevskaya_s@mail.ru

***Abstract**. It was shown that the concentration of the modifier (copper ions) significantly affects the structural properties of the modified aluminum oxyhydroxide. In the phase composition of the samples modified and reduced content hydroxid and oxyhydroxide aluminum phases, which leads to a drop of the specific surface area from 254,52 to 21,31 m^2/g. The presence of copper oxide phases making a modified aluminum oxyhydroxide promising a material.*

Современная наука стремительно изучает наноструктурные материалы, интегрируя их в различные области применения. Наиболее перспективные материалы обладают характерной формой, такие как нановолокна, нанопроволки, нанотрубки и нанопластины, которые создают открытую систему пор и большую величину площади удельной поверхности. Такие системы можно получать путем модифицирования объема или поверхности уже существующих материалов. Осигидроксид алюминия – продукт термогидролиза нанопорошков алюминия является одним из перспективных материалов, активно исследуемый в различных областях, таких как водоподготовка, эндопротезирование, электроника, медицина [1–4]. Вместе с тем поиск новых возможностей применения этого материала следует считать перспективной задачей, и одним из способов ее решения является разработка процесса модифицирования. В связи с этим можно сформулировать цель работы, которая заключается в исследовании возможности модифицирования оксигидроксида алюминия ионами меди и в изучении свойств полученного материала.

В качестве модификатора использовали ионы меди, образующиеся при диссоциации соли сульфата меди. Выбор данного модификатора обусловлен следующими критериями:

1. Согласно литературным данным, соединения меди широко применяются в качестве модификатора поверхности как в макро- так и в наносистемах [3, 5].
2. Существует, устойчива соль – сульфат меди, которая хорошо растворима в воде.
3. Соединения меди не являются токсичными.

4. В литературе отсутствует сведения о возможном модифицировании оксигидроксида алюминия ионами меди по методике описанной ниже.

Синтез и модифицирование проводили в водном растворе сульфата меди, с концентрацией от 0 до 20,4 мас.%, концентрация нанопорошка алюминия была постоянная и равнялась 0,08 г., объем раствора составлял 200 мл. Подготовленную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течении 5 мин, затем помещали в термостат при 60 ºС на 6 ч для протекания синтеза [6]. По истечению данного времени суспензию разделяли на фильтре. Осадок сушили в сушильном шкафу при 105 ºС до постоянной массы.

Количественное содержание ионов меди в растворе и в составе модифицированных образцов определялась по ГОСТ 4388-72. Содержание металлического алюминия определяли волюмометрический метод. Фазовый состав полученных образцов анализировали при помощи рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с диапазоном углов сканирования: от 20º до 80º с шагом 0,5º и скоростью сканирования 1 град/мин. Площадь удельной поверхности измеряли методом тепловой десорбции азота при помощи прибора Сорбтометр М (Россия).

В таблице 1 представлен фазовый состав образцов полученных по методике, описанной выше, с содержанием меди от 0,4 до 20,4 мас.%.

Таблица 1

Фазовый состав образцов

№ образца	Концентрация меди в образце, мас.%	Фазовый состав, %
1	0	$Al(OH)_3$–8,7; AlOOH – 91,3
2	0,4	Al–4%, $Al(OH)_3$–26,1; AlOOH–69,9
3	3,7	Al–55,4; AlOOH–43,6; Cu–1,0
4	12,3	Al–98,4; Cu–1,6
5	20,4	Al–95,9; Cu–4,1

В синтезированных образцах (таблица), просушенных при 105 °С (образцы 2–5), присутствует фаза кристаллического $Al(OH)_3$, аморфного AlOOH, меди а также фазы металлического непрореагировавшего алюминия. Полученные образцы характеризуются большим содержанием аморфной фазы.

Согласно результатам, представленным в таблице, образцы с концентрацией меди 12,3 мас.% и 20,4 мас.% имеют схожий фазовый состав. В данных образцах не были зафиксированы фазы кристаллического $Al(OH)_3$, аморфного AlOOH, что обусловлено критическим значимтельныс содержанием ионов меди в растворе. Ионы меди сорбируются на оксидной пленке нанопорошка алюминия, тем самым блокируя рост бемитной структуры.

На рисунке 1 представлены зависимости площади удельной поверхности и содержание металлического алюминия в образцах от концентрации меди.

Как видно из рисунка, увеличение содержания меди в образцах от 0,4 до 20,4 мас.% приводит к изменению площади удельной поверхности от 254,52 до 21,31 $м^2/г$ и содержание металлического алюминия от 0,2 до 44,5 мас. %. Такое снижение величины площади удельной поверхности связанно с введением ионов меди в структуру оксигидроксида алюминия, что ведет к изменению фазового состава так, как присутствие ионов меди в растворе (свыше 12 мас.%) блокирует активные центры роста бемитной структуры. Происходит ограничение реакции взаимодействия алюминия с водой.

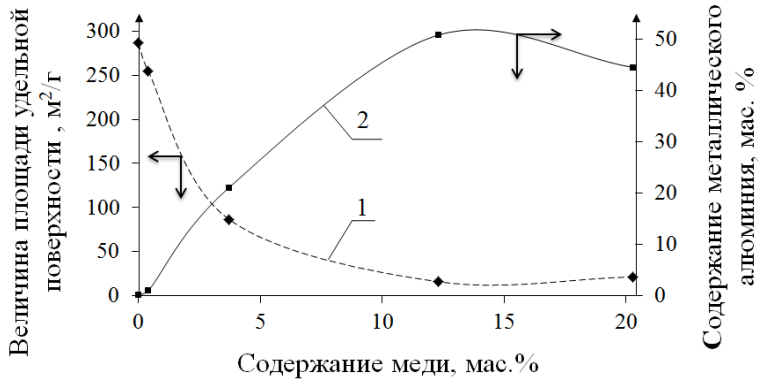


Рис.1. Зависимости площади удельной поверхности и содержание металлического алюминия в образцах от концентрации меди

Из полученных результатов можно сделать вывод:

1. При синтезе и одновременном модифицировании оксигидроксида алюминия ионами меди, медь входит в состав полученного материала.

2. С увеличением концентрации меди в растворе изменяется фазовый состав, снижается содержание бемитной фазы и снижается величина площади удельной поверхности материала.

Работа выполнена по теме 7.1504.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворовский Н.А., Шиян Л.Н., Савельев Г.Г., Галанов А.И. Модифицирование полимерных мембран нановолокнами оксогидраксида алюминия // Нанотехника. – 2008. – № 3 (15). –С. 40–44.
2. Серова А.Н., Пехенько В.Г., Тихонова И.Н., Глазкова Е.А., Бакина О.В., Лернер М.И., Псахь С.Г. Антимикробная активность перевязочного материала, импрегнированного коллоидным серебром// Сибирский медицинский журнал. – 2012. – Т. 27. – № 3. С. 137–141.
3. Thu T. V. et al. Synthesis of delafossite CuAlO 2 p-type semiconductor with a nanoparticle-based Cu (I) acetate-loaded boehmite precursor //Materials research bulletin. – 2011. – Т. 46. – №. 11. – С. 1819–1827.
4. Xu Z., Yu J., Jaroniec M. Efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature using AlOOH nanoflakes with deposited Pt //Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Т. 163. – С. 306–312.
5. Викарчук А.А., Романов А.Е. «Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди» // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Том 11, №1, стр. 87–98.
6. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А. Коробочкин В.В. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 3. С. 389–395.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛОМ

А.И. Макарычева, А.К. Пономаренко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Г. Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: sandra_tsu@mail.ru

SILICA BASED SORBENTS MODIFIED WITH COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH 2-NITROSO-1-NAPHTHOL FOR GAS CHROMATOGRAPHY

A.I. Makarycheva, A.K. Ponomarenko

Scientific Supervisor: Ph D. Yu.G. Slizhov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sandra_tsu@mail.ru

***Abstract**. New packings based on Silochrome C80 modified with complexes of Ni(II), Co(III) and Cu(II) with 2-nitroso-1-naphthol were studied. Their physico-chemical and chromatographic properties were investigated and the evaluation of sorbents polarity was carried out by applying Rohrschneider-McReynolds coefficients system and thermodynamic data. The possibility of the Silochrome C80 modified with Ni(II) 2-nitroso-1-naphtholate usage for the separation of low-boiling hydrocarbons C_1 - C_4 was shown as well cobalt complex is good for modification of silica gels for purpose of high selectivive separation of aromatic organic compounds via gas chromatography.*

Многообразие вариантов модифицирования поверхности хроматографических материалов обеспечивает возможность управления скоростью и порядком элюирования разделяемой смеси, что позволяет создавать сорбенты с заданными свойствами для решения конкретных аналитических задач. В частности, комплексные соединения переходных металлов, способные к специфическим взаимодействиям с молекулами сорбатов, являются перспективными модифицирующими агентами для повышения разделяющей способности хроматографических сорбентов [1–3].

Целью настоящей работы являлось изучение структурно-сорбционных и хроматографических свойств сорбентов, полученных на основе силикагеля марки Силохром С80, адсорбционно модифицированного синтезированными комплексными соединениями Ni(II), Co(III) и Cu(II) с 2-нитрозо-1-нафтолом (2-nqoH).

2-Нитрозо-1-нафтол - широко известный комплексообразующий агент, соединения которого с d-металлами хорошо изучены [4]. Комплексы Ni(II), Co(III) и Cu(II) с 2-нитрозо-1-нафтолом были получены в результате взаимодействия 2-nqoH и хлоридов металлов в водно-спиртовой среде [5-7] и проанализированы методами ИК-, КР-спектроскопии (спектрометры «Cary 600» и «Nicolet 48NXR 9650» соответственно). Инфракрасные спектры несвязанного лиганда (2-nqoH) характеризуются наличием

полос поглощения, отвечающим валентным и деформационным колебаниям связей O-H (3195 $см^{-1}$ и 1064 $см^{-1}$ соответственно), в то время как в спектрах комплексных соединений $Ni(2\text{-nqo})_2$, $Co(2\text{-nqo})_3$ и $Cu(2\text{-nqo})_2$ указанные полосы отсутствуют. В КР-спектрах 2-нитрозо-1-нафтольных комплексов переходных металлов в отличие от 2-nqoH в областях 500 $см^{-1}$ и 240 $см^{-1}$ проявляются колебания химических связей M^{II}–O, что согласуется с литературными данными [4] и подтверждает протекание процессов комплексообразования в результате проведенного синтеза.

Согласно данным термического анализа («Netzsch STA 449C») верхний предел диапазона рабочих температур сорбентов, модифицированных $Ni(2\text{-nqo})_2$ и $Cu(2\text{-nqo})_2$, составляет 190°C, а комплекс $Co(2\text{-nqo})_3$ обладает большей термической устойчивостью и позволяет осуществлять хроматографические разделения при температурах, не превышающих 280°C.

На поверхность Силохрома С80 синтезированные комплексы наносили (в количестве 4 масс. %) из раствора в диметилформамиде методом постепенного испарения растворителя. Визуальная оценка поверхности Силохрома С80 до и после модифицирования хелатными комплексами металлов проводилась методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа («Hitachi TM-3000»), которые показали равномерное распределение модифицирующих комплексов на поверхности Силохрома.

Изучение хроматографических свойств исходного Силохрома С80 и Силохрома С80 с нанесенным внутрикомплексными соединениями переходных металлов проводилось с использованием газового хроматографа «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовались металлические насадочные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Определены параметры хроматографического удерживания веществ, относящихся к различным классам органических соединений: алканы, алкены, спирты, альдегиды, кетоны, ароматические углеводороды. Проведена сравнительная оценка полярности хроматографических материалов с использованием модифицированной системы Роршнайдера Мак-Рейнольдса, а также на основе термодинамических величин адсорбции (дифференциальной свободной мольной энергии адсорбции (ΔG, Табл. 1), парциальной мольной энтальпии растворения (ΔH) и изостерической теплоты адсорбции (Q)).

Таблица 1

Дифференциальная свободная мольная энергия адсорбции, 150 °C

Сорбент	-ΔG, кДж/моль					
	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан	Пиридин	$-CH_2-$
Силохром С80	4,38	9,72	13,32	11,61	19,30	1,77
Силохром С80 + 4% $Cu(2\text{-nqo})_2$	3,98	8,54	11,62	10,52	-	2,03
Силохром С80 + 4% $Ni(2\text{-nqo})_2$	4,72	-	10,80	9,89	15,04	3,34
Силохром С80 + 4% $Co(2\text{-nqo})_3$	3,76	7,91	11,49	10,45	17,96	2.64

Согласно значениям ΔG, модифицирование Силохрома С80 2-нитрозо-1-нафтольными комплексами Ni, Co и Cu приводит к значительному снижению полярности сорбентов по отношению к

электронодонорным молекулам спиртов, кетонов и пиридину, менее резкому – к бензолу, что указывает на снижение вклада донорно-акцепторноых взаимодействии и образования водородных связей с молекулами сорбатов в общую энергию сорбции в процессе хроматографического разделения. Нанесение $M(2\text{-nqo})_n$ приводит к возрастанию способности модифицированных материалов к дисперсионным взаимодействиям.

Благодаря электронному строению комплексных соединений, наличию в их структуре донорных атомов азота, кислорода, π-систем, кратных связей и d-металлов можно существенно влиять на силу и характер специфических межмолекулярных взаимодействий с сорбатами [2]. Немаловажными факторами являются также достаточная для большинства хроматографических задач термическая устойчивость комплексных соединений, а также с возможность их нанесения на поверхность силикагеля в виде достаточно равномерного слоя. Полученные сорбенты были апробированы при разделении многокомпонентных смесей различного состава. Показано, что Силохром С80, модифицированный $Ni(2\text{-nqo})_2$, обладает достаточно высокой разделяющей способностью по отношению к легким углеводородам насыщенного и ненасыщенного рядов. Комплекс $Co(2\text{-nqo})_3$ благодаря высокой термической устойчивости позволяет осуществлять экспрессные разделения смесей ароматических и полиароматических соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G. Synthesis of silica gel with surface layer of transition metals 8-oxyquinolinates for Gas Chromatography // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 405–409.
2. Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G. Quantitative Evaluation of Polarity of Silica Gel Modified with Transition Metals Chelates for Gas Chromatography // Advanced Materials Research. – Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670. – P. 246-251.
3. Макарычева А.И., Слижов Ю.Г., Рыжова Г.Л. Применение модифицированного силикагеля для газохроматографического разделения легких углеводородов // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. – Т.57. – № 7/2. – С. 79–83.
4. Grrierl S., Siracusa G. Coordination compounds of 1-nitroso-2-naphthol and 2-nitroso-1-naphthol // Inorganica Chimica Acta. – 1971. – 5:4. – P. 650–654.
5. Charalambous J., Soobramanien G, Betts A., Bailey J. Complexes of Cobalt(II) with 2-Nitroso-1-naphthol and 1-Nitroso-2-naphthol. (Monooximes of 1,2-Naphthoquinone) // Inorganica Chimica Acta. – 1982. – Vol.60. – P. 151–155.
6. Charalambous J., Frazer M.J., Taylor F.B. Complexes of Copper(II) with o-Nitrosophenoles (Monooximes of ortho-Benzoquinones) // Inorg. Phys. Theor. – 1969. – P. 2787–2791.
7. Charalambous J., Maple P., Nassef N.A., Taylor F.B. Complexes of Nickel(II) with 1-Nitroso-2-naphthol and 2-Nitroso-1-naphthol. (Monooximes of 1,2-Naphthoquinone) // Inorganica Chimica Acta. – 1978. – Vol. 26. – P. 107–111.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКОМУ КРАСИТЕЛЮ РОДАМИНУС

Т.А. Максименко, Е.М. Свиридова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Б. Наумова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Maksimenko.taniushka@yandex.ru

STUDY OF SORPTION AND CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL COMPOSITES IN RELATION TO THE ORGANIC DYE RHODAMINE C

T.A. Maximenko, E.M. Sviridova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. L.B. Naumova
National Research Tomsk State University, Chemistry Department
36, Lenina Avenue, Russia, Tomsk, 634050,
E-mail: Maksimenko.taniushka@yandex.ru

***Abstract**. The paper focuses on the production of composites based on chemically modified Hongurin's zeolite and the study of sorption and catalytic activities of Rhodamine C under conditions of Ruff–Fenton degradation. The process of chemical modification was performed by ion exchange/saturation and Pechini method. The following modifiers are used: copper (II) and iron (II, III) salt solutions in ion saturation; nickel, titanium (IV), cerium (IV). The test results show that natural composites are efficient catalysts for oxidation decomposition of Rhodamine C under conditions of Ruff–Fenton degradation and can be used for waste water purification soluble organic pollutants.*

Один из наиболее актуальных и новых путей решения проблемы очистки сточных вод от различных растворимых органических загрязнителей, в частности красителей, является использование природных сорбентов (торф, цеолиты). Цеолиты находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства благодаря высокой сорбционной способности, доступности и дешевизны. Учитывая, что Al(III) имеет в кристаллической решетке цеолита 4 связи, то такой фрагмент приобретает частичный отрицательный заряд и может компенсироваться любым катионом. В связи с этим цеолиты легко подвергаются модифицированию, что приводит к улучшению их сорбционных и каталитических характеристик. Особенностью цеолитов является наличие пустот и каналов в их структуре. Это позволяет использовать их как молекулярные и ионные сита. Существует ряд методов, позволяющих разрушать растворимые органические вещества в водах до CO_2 и H_2O. К ним относятся: озонирование, обработка сильными окислителями, использование дорогостоящих катализаторов (Co, Au, Pt, Р.З.Э.), воздействие УФ облучения, а также применение системы Раффа-Фентона, в ходе которой происходит непрерывное фотовосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и генерация $OH^{\cdot}$ радикалов, имеющих высокую реакционную способность в реакциях окисления органических веществ. Наряду с соединениями железа могут использоваться и другие поливалентные металлы (Mn, Cu) [1-4].

Целью данных исследований является получение композиционных материалов на основе природных цеолитов и изучение их сорбционной и каталитической активности в реакции окислительной деструкции растворимого органического красителя Родамина С в условиях системы Раффа-Фентона.

В данной работе разработаны новые подходы к получению композиционных материалов с фотоактивным компонентом и развитой поверхностью, обладающих сорбционной способностью и фотоактивностью в диапазоне УФ области. Получены композиты на основе природных цеолитов Кемеровского (пегасин) и Якутского месторождений (хонгурин) двумя методами: методом ионного обмена/насыщения (низкоэнергетический способ) и методом Печини (используется для получения многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов). В качестве модификаторов в методе насыщения использовали растворы солей меди(II), железа(III); в методе Печини - оксиды железа(III), никеля, титана(IV), церия(III). Схема получения катализаторов методом Печини представлена на рис. 1.

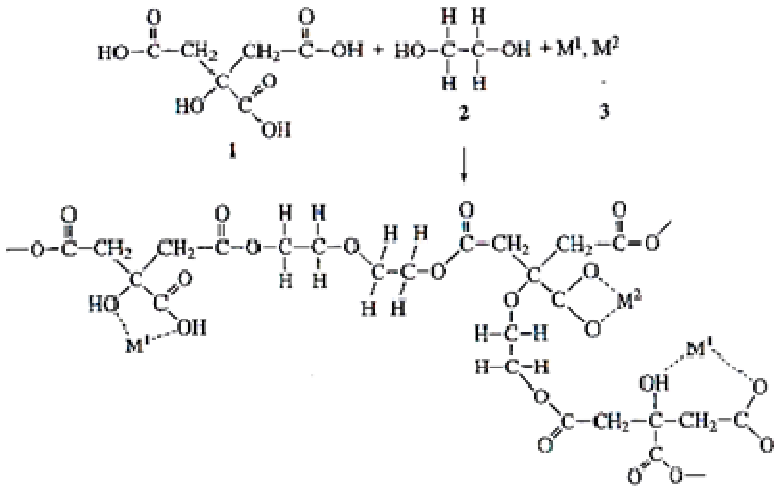


Рис. 1. Схема процесса: 1- лимонная кислота, 2 – этиленгликоль, 3 – металл

Полагали, что, во-первых, исследуемый краситель, имея в своем составе донорные атомы (N, O), может адсорбироваться за счет взаимодействия с кислотными центрами Бренстеда и Льюиса на поверхности и в порах цеолита. Во-вторых, в условиях системы Раффа-Фентона не исключено, что в красителе колебательные движения хромофоров индуцируют осцилляции энергии фотовозбужденного состояния, передавая ее катализатору. Образовавшиеся $OH^{\cdot}$ радикалы, взаимодействуя с ненасыщенными молекулами красителя, могут его обесцвечивать по схеме:

$RH + HO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$;

$R^{\cdot} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+}$;

$H_2O + R^{+} \rightarrow ROH + H^{+}$, где RH – ненасыщенные молекулы красителя [1].

Сорбционную и каталитическую активность катализаторов изучали в статических условиях при постоянном перемешивании суспензии красителя и катализатора на магнитной мешалке. Так как на каталитическую активность катализатора влияет площадь поверхности, в работе исследовали измельченные и гранулированные образцы цеолитовых композитов. Контроль за деколоризацией красителя в условиях ультрафиолетового облучения (УФО) проводили методом спектрометрии. Экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2. При этом погрешность определения составила (3–5) %.

Таблица 1

Степень деколоризации (R%) Родамина С на измельченных модифицированных цеолитовых композитах по методу Печини (d=0,25 мм) в условиях УФО (λ=254 нм, мощность 250 Вт).

$C(H_2O_2)$=0,001 М; m (цеолита)=0,1 г; С(красителя)=10мг/л; время УФО=20 мин; объем раствора 10 мл.

№ п/п	Модифицирующая добавка	Хонгурин	Пегасин
		R,%	R,%
1	исходный	3	5
2	Fe_2O_3	76	74
3	NiO	81	80
4	Ce_2O_3(0,5 г)	79	86
5	Ce_2O_3(1 г)	-	82

Таблица 2

Степень деколоризации (R%) Родамина С на гранулированных модифицированных цеолитовых композитах (d=2мм) в условиях УФО (λ=254 нм, мощность 250 Вт).

$C(H_2O_2)$=0,001 М; m(цеолита)=0,1 г; С(красителя)=10мг/л; время УФО=20 мин.; объем раствора 10 мл.

№ п/п	Модифицирующая добавка	Хонгурин	Пегасин
		R,%	R,%
1	Исходный	3	5
2	*Cu^{2+}	93	86
3	*Fe^{3+}	95	96
4	**Fe_2O_3	96	90
5	**Ce_2O_3	98	97
6	**NiO	88	98

Примечание: * - модифицирование по методу насыщения; **- модифицирование по методу Печини.

Из табл. 1, 2 видно, что все исследуемые катализаторы в условиях системы Раффа-Фентона имеют степень деколоризации красителя от 74 до 98%.

Из результатов работы следует, что природные композиты являются эффективными катализаторами и могут быть рекомендованы для очистки сточных вод от растворимых органических загрязнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шалбак А. Сравнительное исследование процессов обесцвечивания и деструкции красителей: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – М., 2010. – 19 с.
2. Dükkancí M., Gündüz G. Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions // Ultrason. Sonochem. – 2006. – 2006. – Т. 13. – № 6. – P. 517. – 522.
3. Oppenlander T. Photochemical Purification of Water and Air. – Weincheim: WILEY–VCH Verlag. – 2003. – 368 p.
4. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes.–Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment Edited by Simon Parsons. – 2004. – IWA Publishing. – P.111–135.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

Н.В. Мальцева[1], В.А. Головин[1,2,3], А.Г. Окунев[1,2]

Научный руководитель: к.х.н. Е.Н. Грибов[1,2]

[1] ИК СО РАН, 630090,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

[2] Новосибирский Государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

[3]Новосибирский государственный университет, НОЦ энергоэффективного катализа,

Россия, г. Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, д. 2

E-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

THE STUDY OF MODIFICATION EFFECT ON STABILITY OF CARBON SUPPORTS FOR THE CATALYSTS FOR THE PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL.

N.V. Maltseva[1], V.A. Golovin[1,2,3], A.G. Okunev[1,2]

Scientific Supervisor: PhD. E.N. Gribov[1,2]

[1] Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, pr. akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

[2] Novosibirsk State University, str. Pirogova 2, Novosibirsk, 630090 Russia

[3] Research and Education Center for Energy-Efficient Catalysis, str. Pirogova 2, Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia

E-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

***Abstract**. The work is devoted to the study of stability of the carbon supports for Pt-based catalysts of the oxygen reduction reaction. The carbon supports of different porous structure and the modified carbon black KetjenBlack DJ-600 samples were investigated by low temperature nitrogen adsorption, XPS, cyclic voltammetry methods. The modification was carried out by the pyrolysis nitrogen-containing compounds in the gas phase and by oxygen activation. The carbon supports stability was studied using the "Start/Stop cycling" method in the three-electrode cell. It was concluded that modification of carbon supports by the nitrogen containing compounds increase their stability. The oxygen activation of carbon black decreased the stability of the carbon supports.*

Решение энергетических проблем является одной из приоритетных задач развития государства. В настоящее время многие компании видят целесообразным использование топливных элементов в качестве источников энергии для замены двигателей внутреннего сгорания в автомобилях. Топливный элемент представляет собой устройство преобразования энергии химической реакции в электрическую. ТПТЭ в составе электродвигателя значительно снижают выбросы CO_2, поскольку в ходе работы ТПТЭ выделяется только вода. КПД таких двигателей на порядок выше ДВС. Несмотря на видимые

преимущества ТПТЭ имеют недостатки. Основной проблемой таких устройств является низкая коррозионная стойкость Pt/C катализаторов, входящих в состав топливного элемента. Быстрая деградация катализаторов вызвана агрессивными условиями в ячейке, связанными, например, с одновременным присутствии кислорода (воздуха) и водорода в анодном отделении, при запуске и/или остановке двигателя, значение потенциала на катоде может возрастать до 1,4 В [1]. При таком потенциале происходит электрохимическое окисление углеродного носителя, что приводит к снижению срока службы топливного элемента. В связи с этим исследование коррозионной стойкости углеродных носителей для платиновых катализаторов является важной задачей для разработки новых энергосистем с повышенным сроком службы.

В данной работе исследовали образцы углеродных носителей с разными текстурными характеристиками и образцы модифицированной сажи KetjenBlack DJ-600. Образцы были охарактеризованы методом просвечивающей микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией азота.

Модификация носителей проводилась путем пиролиза азотсодержащих соединений в газовой фазе и активацией кислородом. Пиролиз проводился при 780-890°С в токе аргона в вертикальной печи с вибрирующим U – образным кварцевым реактором, имеющим расширение в нижней части, куда загружалась навеска исходной сажи. Активация проводилась в таком же реакторе при температуре 600°С в токе кислорода.

Исследование стабильности носителей и Pt/C катализаторов проводили на основе протокола, предложенного в работе[2]. Рабочий электрод поляризовали сигналом треугольной формы в диапазоне 1,0 – 1,5 В отн. ОВЭ со скоростью развертки 500 мВ/с при 25°С в растворе фонового электролита. Запись циклических вольтамперных кривых проводили в трехэлектродной ячейке в растворе фонового электролита. В качестве электролита использовали 0,1 М HClO4 в атмосфере аргона. Противоэлектродом была платиновая фольга, а электродом сравнения – обратимый водородный электрод. Потенциал электрода контролировали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 100.

В ходе работы был предложен критерий оценки стабильности углеродного носителя. Данный критерий основывается на изменении потенциала пика хинон-гидрохинонных переходов в ходе циклирования образца. После начала циклирования наблюдается рост пика хинон/гидрохинонных (ХГХ) переходов при около 0.6 В для анодного и около 0.55 В для катодного сканов (Рис.1).

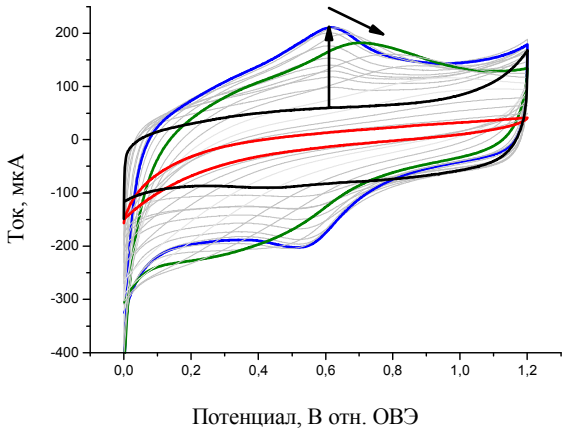


Рис. 1. Изменение потенциала пика хинон-гидрохинонного перехода при циклировании

При циклировании наблюдается рост интенсивности пика ХГХ, при этом его потенциал остается постоянным. При дальнейшем циклировании потенциалы анодного и катодного пиков сдвигаются в области более высоких и низких потенциалов соответственно и затем исчезают. При этом кривая ЦВА становится близкой к кривой чистого стеклоуглерода, что говорит о полной деградации носителя. Таким образом, зависимость потенциалов ХГХ переходов от номера цикла может характеризовать коррозионную стабильность материала. В работе также было предложено обоснование причин смещения потенциала пика при длительном циклировании.

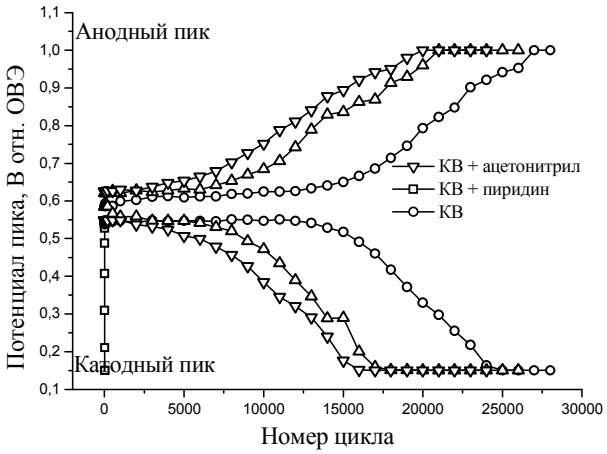


Рис. 2 Зависимости значения потенциала пика хинон-гидрохинноных переходов от номера цикла для азотсодержащих образцов

Было показано, что коррозионная стойкость коммерческих носителей (Ketjen Black 600, Vulcan XC72, Sibunit 1562, HSAAB) определяется, главным образом, их морфологией и степенью графитизации углерода. Показано, что допирование азотом не приводит к существенному увеличению коррозионной стойкости образцов. Показано, что коррозионная стойкость исходных углеродных носителей, а также их коррозионная стойкость в составе Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода коррелируют между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00276.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young A.P., Stamper J., Gyenge E. Characterizing the structural degradation in a PEMFC cathod catalyst layer: carbon corrosion // Journal of electrochemical society – 2009 – V. 156 – P. 913 – 922.
2. Ohma, A., Shinohara, K., Iiyama, A., Yoshida, T., Daimaru, A. // ECS Trans. – 2011 – V. 41 – P. 775.

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ ЦЕОЛИТА НА АКТИВНОСТЬ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Н.С. Маношкин[1], А.А. Степанов[2], Л.Л. Коробицына[2]

Научный руководитель: д.х.н., профессор А.В. Восмериков[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: kll@ipc.tsc.ru

THE EFFECT OF A SILICA MODULUS ON THE ACTIVITY Mo-CONTAINING ZEOLITE CETALYSTS IN THE NON-OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE

N.S. Manoshkin[1], A.A. Stepanov[2], L.L. Korobitsyna[2]

Scientific Supervisor: Dr., Prof. A.V. Vosmerikov[2]

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky Ave., 634055, Tomsk, Russia

E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Abstract. *Natural and associated petroleum gases are the most important potential sources for production of valuable petrochemical products. The catalytic methane dehydroaromatization is a promising direct route to convert of methane, the main component of natural and associated gases, into aromatic compounds is important to solving the problem of their rational use and environmental protection. Dehydroaromatization of methane is effective due to the use of catalytically active high silica zeolites modified with transition metal ions. In this work it is shown the effect of a silica modulus on the activity in the process non-oxidative conversion of methane.*

Переработка природного углеводородного газа, содержащего более 90 % метана, в ароматические соединения имеет большое значение для нефтехимической промышленности с точки зрения обеспечения её исходным сырьём. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов [1–2]. Наибольшую активность в данном процессе проявляют Mo/ZSM-5 катализаторы. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния силикатного модуля (М) высококремнеземного цеолита на активность Mo-содержащих катализаторов, приготовленных на его основе, в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Высококремнеземные цеолиты с различным силикатным модулем (мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 = 30, 40, 50, 80) были получены методом гидротермального синтеза с использованием бикарбоната аммония в качестве структурообразующей добавки. Катализаторы Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения Н-формы цеолита с наноразмерным порошком (НРП) молибдена, полученным методом электрического взрыва проводника [3]. Полученную смесь прокаливали при температуре 550 ºС в атмосфере воздуха в течение 4 ч, затем прессовали в таблетки,

измельчали и отбирали для испытаний с помощью сит фракцию 0,5–1,0 мм. Содержание молибдена в катализаторе составляло 4,0 % мас. Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака [4].

Процесс превращения метана изучали на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 750 ºС и объемной скорости подачи метана 1000 $ч^{-1}$. Катализатор помещали на решетку кварцевого реактора, нагревали в токе гелия до температуры реакции и выдерживали в течение 10 мин, после чего прекращали подачу в реактор инертного газа и подавали метан (степень чистоты 99,99 % об.). Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Исследования физико-химических свойств исходных цеолитов с различным силикатным модулем, используемых для приготовления Mo-содержащих катализаторов, показали, что все они относятся к цеолиту структурного типа ZSM-5. Наиболее высокую степень кристалличности (80 %) имели цеолиты с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 30 и 40, тогда как для цеолитов с силикатным модулем 50 и 80 она составляла 77 и 60 %, соответственно.

Исследования кислотных характеристик цеолитов, синтезированных с различным силикатным модулем, показали, что на термодесорбционных кривых имеются два пика с четко выраженными температурными максимумами, указывающими на наличие двух типов активных центров – слабо- и сильнокислотных центров. Из приведенных в табл. 1 данных, видно, что сила и концентрация кислотных центров, синтезированных цеолитов с различным силикатным модулем существенно отличаются. По мере увеличения мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 цеолита наблюдается уменьшение концентрации высокотемпературных центров, относящихся к Бренстедовским кислотным центрам. Так, максимальная концентрация сильных кислотных центров наблюдается у цеолита с отношением SiO_2/Al_2O_3=30, а минимальная концентрация у цеолита с силикатным модулем 80. Различия в кислотных характеристиках цеолитов, синтезированных с различным силикатным модулем, связаны с уменьшением количества Бренстедовских кислотных центров цеолита с ростом мольного отношения SiO_2/Al_2O_3.

Таблица 1

Кислотные характеристики цеолитов

ZSM-5 (силикатный модуль цеолита)	$T_{макс}$, ºС		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_1	C_2	C_Σ
M = 30	215	445	1018	437	1455
M = 40	225	460	876	416	1292
M = 50	220	455	795	387	1182
M = 80	215	450	650	319	969

Результаты каталитических испытаний Mo/ZSM-5 катализаторов, приготовленных на основе цеолитов с различным силикатным модулем, в процессе дегидроароматизации метана представлены на рис. 1. Видно, что максимальная конверсия метана на всех исследуемых катализаторах достигается в первые 20 мин реакции, что указывает на короткий индукционный период. На катализаторе Mo/ZSM-5, полученном на основе цеолита с силикатным модулем 30, в первые 20 мин реакции наблюдается наибольшая степень превращения метана – 16,3 %, а на Mo-содержащем катализаторе, полученным с

использованием цеолита с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 80, наименьшая – 12,1 %. По мере протекания процесса конверсия метана на всех катализаторах падает. Однако для катализатора Mo/ZSM-5, синтезированного с использованием цеолита с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 30, конверсия метана в первые 180 мин реакции снижается более плавно, что связано с большей концентрацией Бренстедовских кислотных центров на его поверхности. После 180 мин реакции этот катализатор также резко теряет свою активность вследствие повышенного образования кокса на его поверхности.

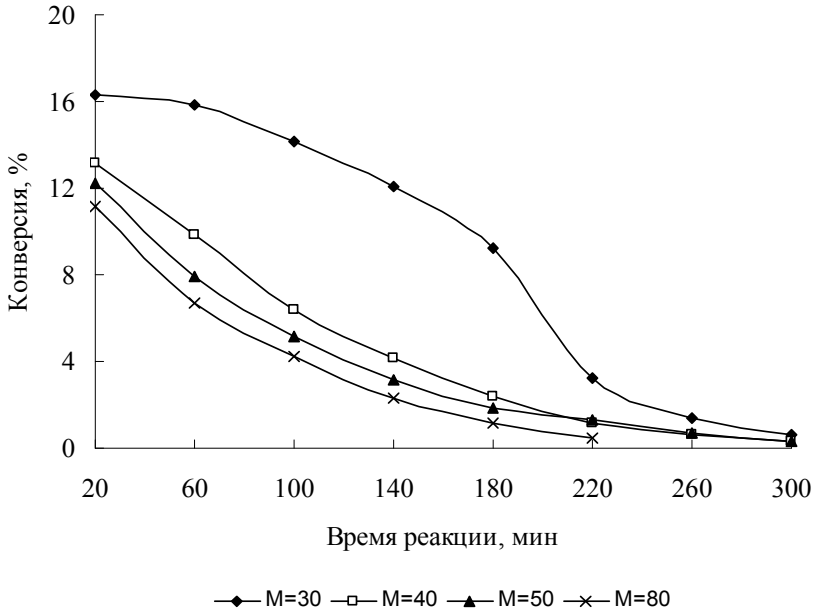


Рис. 1. Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов Mo/ZSM-5, приготовленных на основе высококремнеземного цеолита с различным силикатным модулем

Таким образом, показано, что мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 цеолита оказывает существенное влияние на активность катализаторов Mo/ZSM-5 в реакции дегидроароматизации метана. С увеличением силикатного модуля цеолита от 30 до 80 активность Mo-содержащих катализаторов снижается, что связано с уменьшением количества и силы Бренстедовских кислотных центров цеолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 6. – С. 567–585.
2. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G., Hyang J., Xu Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions // Catalysis Letters. – 1993. – V. 21. – № 1-2. – P. 35–41.
3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1988. – 199 с.
4. Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787–790.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И НИКЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ В РЕАКЦИИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Д.В. Марковская, Е.А. Козлова, В.Н. Пармон

Научный руководитель: профессор, д.х.н., академик В.Н. Пармон

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

THE EFFECT OF COCATALYSTS BASED ON DIFFERENT COPPER AND NICKEL COMPOUNDS ON THE CATALYTIC ACTIVITY AND THE PHOTOSTABILITY OF $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ IN PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION

D.V. Markovskaya, E.A. Kozlova, V.N. Parmon

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Parmon

Novosibirsk State University, Russia, Pirogova str., 2, Novosibirsk, 630090

Borescov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090

E-mail: chimik17@mail.ru

Abstract. *The application of various transition metal species, such as $Ni(OH)_2$/NiS, $Cu(OH)_2$/CuS, Ni, and Cu, as a co-catalyst in a $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ system for photocatalytic hydrogen production was studied in this work. The obtained samples were characterized by a wide range of experimental techniques. The photocatalytic activity was tested in the hydrogen evolution from aqueous solutions of Na_2S/Na_2SO_3 under visible light irradiation. The highest photocatalytic activities 6,12 mmol/(h*g_{cat}) and 6,36 mmol/(h*g_{cat}) were possessed by NiOH-0,06 and CuO-0,1 samples, respectively. The most active photocatalysts were quite photostable in experimental conditions.*

В связи с уменьшением запасов топливных ресурсов необходимо развивать альтернативные методы получения энергии, одним из которых является сгорание водорода. В настоящее время в России в промышленных масштабах водород получают тремя методами: паровой конверсией метана, газификацией угля и электролизом воды. Первые два метода основаны на использовании топливных ресурсов, запасы которых истощаются, а электролиз воды является энергоемким процессом, что также ограничивает возможность его применения [1]. Перспективным альтернативным способом синтеза водорода является фотокаталическое разложение воды в присутствии неорганических доноров электронов, таких как Na_2S/Na_2SO_3 [2] или K_2S/Na_2SO_3 [3]. Использование такой системы позволяет вовлекать в фотокаталитический процесс сероводород, содержащийся в некоторых водоёмах и являющийся побочным продуктом переработки нефти. Таким образом, использование фотокаталитического метода является выгодным с экологической точки зрения.

Наиболее активными фотокатализаторами для выделения водорода являются твердые растворы сульфидов кадмия и цинка $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ [4]. Для того, чтобы повысить каталитическую активность этих образцов, в систему вводят различные сокатализаторы на основе соединений переходных металлов (сульфидов, гидроксидов и оксидов). Однако явление совместного каталитического действия в многокомпонентных системах слабо изучено, хотя именно оно способно значительно увеличить время жизни фотогенирированных зарядов и повысить производительность катализаторов, как это происходит, например, в процессах фотосинтеза. Поэтому целью нашей работы являлось изучение влияния различных сокатализаторов на основе соединений меди и никеля ($Cu(OH)_2$/CuS, $Ni(OH)_2$/NiS, Cu, Ni) на фотокаталитическую активность и стабильность полупроводникового фотокатализатора $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$.

Нанесение гидроксидов металлов (образцы CuO-x и NiOH-x, x – массовое содержание нанесенного компонента) проводили методом осаждения, металлические медь и никель (образцы Cu-x и Ni-x) наносили путем пропитки фотокатализатора солями переходных металлов с последующим восстановлением избытком боргидрида натрия. Полученные образцы анализировали комплексом физико-химических методов (РФА, ЭСДО, ИК-спектроскопия, ПЭМ, методика высокоугловой кольцевой темнопольной просвечивающей растровой микроскопии (HAADF-STEM)), позволяющих установить их фазовый состав и оптические свойства. Было показано, что образцы CuO-x и NiOH-x содержат фазы сульфидов и гидроксидов металлов, оксид цинка и $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$. Методом РФЭС доказано присутствие меди и никеля в металлическом состоянии в образцах Cu-x и Ni-x. Активность полученных образцов изучали в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов 0,1 М Na_2S/0,1 М Na_2SO_3, результаты показаны на рисунке 1. Для всех фотокатализаторов, кроме Cu-x, зависимость скорости выделения водорода от количества нанесенного компонента проходит через максимум. Наибольшую активность проявили образцы, содержащие гидроксиды и сульфиды переходных металлов – NiOH-0,06 (3,64 мкмоль/мин) и CuO-0,1 (3,32 мкмоль/мин). Анализ методами РФА и РФЭС фотокатализаторов до и после проведения фотокаталитического выделения водорода показал, что активность образца NiOH-0,06 связана с фотоиндуцированным превращением гидроксида никеля (II) в смешанный оксид-гидроксид никеля (III); в фотокатализаторе CuO-0,1 реализуются превращения соединений двухвалентной меди в одновалентную и наоборот, а также сульфидирование $Cu(OH)_2$. Влияние сульфидов меди и никеля на фотокаталитические свойства $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ были изучены нами ранее [5].

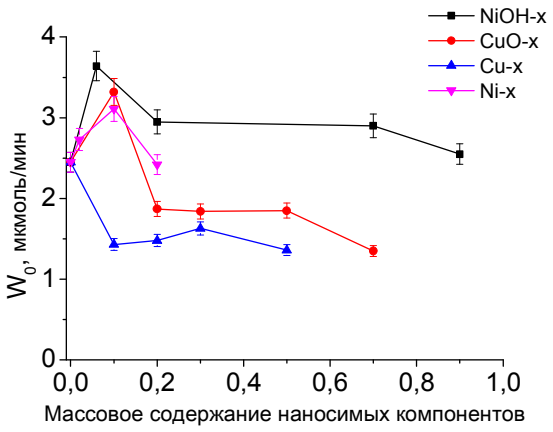


Рис. 1. Фотокаталитические свойства изучаемых фотокатализаторов

Для наиболее активных образцов в каждой серии мы изучали возможность их повторного использования, т.е., измеряли скорость выделения водорода в течение 5 – 8 последовательных циклов освещения. Полученные данные представлены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что введение сокатализаторов увеличивает не только каталитическую активность, но и фотостабильность сульфидных катализаторов. На первых циклах происходит фотоиндуцированная перестройка поверхности и перевод сокатализаторов в наиболее активную форму, что сопровождается увеличением скорости реакции. В дальнейшем активность катализаторов снижается: в случае NiOH-0,06 это связано с образованием оксида никеля; в катализаторе CuO-0,1 происходит накопление сульфида меди, избыточное количество которого затрудняет поглощение света; из фотокатализатора Ni-0,1 происходит фотоиндуцированное вымывание никеля в соответствии с реакцией $Ni^0 + 4OH^- + 2h^+ = [Ni(OH)_4]^{2-}$. Максимально достигаемые значения скорости выделения водорода составляют 5,1 – 5,3 мкмоль/мин (NiOH-0,06 на втором цикле освещения, CuO-0,1 и Ni-0,1 на третьем цикле освещения), что является высокой величиной для катализаторов, не содержащих благородных металлов. Следует отметить, что в течение восьми полуторачасовых циклов на 50 мг фотокатализаторов NiOH-0,06, CuO-0,1, Ni-0,1, Cu-0,3 было получено 50, 63, 58, 44 мл водорода, соответственно.

Таблица 1

Фотостабильность наиболее активных образцов

Фотокатализатор	Скорость выделения водорода (мкмоль/мин) на соответствующем цикле							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$	2,5	3,6	2,8	2,4	1,5	Не изучали		
NiOH-0,06	3,6	5,1	3,3	3,8	3,4	3,5	1,1	1,2
CuO-0,1	3,3	4,2	5,3	4,9	4,9	3,2	3,1	2,4
Ni-0,1	3,1	4,3	5,2	4,1	4,3	3,5	2,3	2,1
Cu-0,3	1,6	2,5	2,9	3,3	2,9	3,0	2,7	2,8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J. A. Sustainable hydrogen production // Science. – 2004. – V. 305. – P. 972–974.
2. Li Q., Meng H., Zhou P., Zheng Y., Wang J., Yu J., Gong J.R. $Zn_{1-x}Cd_xS$ solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic H_2-production activity // ACS Catal. – 2013. – V. 3. – P. 882–889.
3. Chen J., Sh Lin., Yan G., Yang L., Chen X. Preparation and its photocatalysis of $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanosized solid solution with PAMAM as a template // Catal. Commun. – 2008. – V. 9. – P. 65–69.
4. Lyubina T.P., Kozlova E.A. New photocatalysts based on cadmium and zinc sulfides for hydrogen evolution from aqueous Na_2S-Na_2SO_3 solutions under irradiation with visible light // Kinet. Catal. – 2012. – V. 53. – P. 188–196.
5. Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu, Kozlova E.A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na_2S/Na_2SO_3 under visible light irradiation on $CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ and $Ni_zCd_{0.3}Zn_{0.7}S_{1+z}$ // Chem. Eng. J. – 2015. – P. 146–155.

SYNTHESIS OF NEW VERDAZYL BUILDING BLOCKS

E.A. Martynko, P.V. Petunin, E.A. Mostovich

Scientific Supervisors: Ph.D. P.S. Postnikov, Ph.D. M.E. Trusova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ekaterina.martynko@gmail.com

СИНТЕЗ НОВЫХ BUILDING BLOCKS НА ОСНОВЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Е.А. Мартынко, П.В. Петунин, Е.А. Мостович

Научные руководители: инж.-исслед., к.х.н. П.С. Постников, инж.-исслед., к.х.н. М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

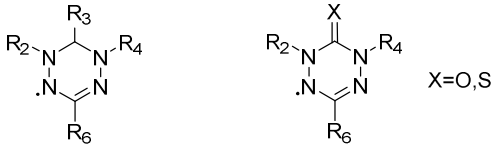
E-mail: ekaterina.martynko@gmail.com

Аннотация. *Метод модификации органических каркасов спин-содержащими строительными блоками предлагается перспективной альтернативой классическому многостадийному синтезу радикальных фрагментов непосредственно на органическом каркасе. Одной из наиболее удобных реакций для модификации молекул может выступать палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания.*

Полученные вердазильные радикалы, имеющие галогенированные заместители, благодаря своей высокой стабильности являются оптимальными для одностадийной модификации. Стабильные радикалы с объёмными сопряженными заместителями в положениях 2 и 4 были синтезированы из 1,3,5-замещённых формазанов, полученных по реакции гидразонов с арендиазоний тозилатами – новым классом стабильных диазониевых солей.

The study of different types of stable organic radicals is one of the important trends in modern organic chemistry. Stability of the resulting radical can be achieved using two approaches: 1) appending bulky substituents into the molecule to prevent radical recombination; 2) delocalization of an unpaired electron through the conjugated π-system. Combining these factors, extreme kinetic and thermodynamic stability can be achieved, giving possibility for various practical appliances of organic radicals. Many organic molecules with unpaired electrons have found appliance as ligands for complexes of transition metals [1], magnetic materials [2], spin labels [3], catalysts for living-radical polymerization [4].

Verdazyl (tetrahydro-s-tetrazin-1-(2H)-yl) radicals **1,2** are a class of stable organic radicals that has some important advantages: usually they do not dimerize in solution and are resistant to exposure of air and moisture [5]. Their general structures are shown in Figure 1. There are two types of verdazyl radicals: "Kuhn verdazyls" **1** (3-alkyl/aryl-2,4,6-substituted) [6] and 3-oxo- and 3-thioxo-2,4,6-substituted verdazyls **2 [7].**



1 **2**

Fig. 1. General structures of verdazyl radicals

Kuhn verdazyls are easily synthesized from suitable formazans, whereas obtaining of oxo- and thioxo-verdazyls involves usage of phosgene/thiophosgene [8], making these syntheses dangerous and, therefore, inconvenient.

Nowadays molecules containing conjugated spin systems with ferromagnetic or antiferromagnetic properties are of the utmost interest [9]. Typical syntheses include multi-step reactions to construct fragments with an unpaired electron on scaffold, but it is more convenient to modify molecules with radical-containing building blocks in one step [10]. One of the methods for these purposes is to use Pd-catalysed cross-coupling reactions. Therefore radicals that are used for modification should contain arylhalide fragments vital for all of the cross-coupling reactions. Despite those facts, there were no previous reports about successful high-yield syntheses of verdazyl radicals with bromo- or iodophenylene substituents in 2, 4 or 6 positions.

Moreover, there are still no examples of verdazyls with bulky conjugated substituents in 2 and 4 positions, and this option may be used for increasing general stability of radicals both through additional delocalization of an unpaired electron though π-conjugation and appending bulky substituents.

For further appliances 6-(4-bromophenyl) and 6-(3-iodophehyl) substituted verdazyl radicals **4a,b**, additionally stabilized with conjugated biphenyl groups at 2 and 4 positions, were synthesized in high yields (Figure 2).

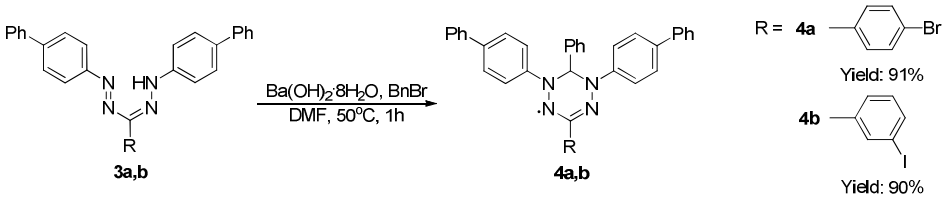


*Fig. 2. Synthesis of 2,3,4,6-subsituted verdazyl radicals **4a,b** from formazans*

Solid-state structures of verdazyls **4a,b** were determined by single X-Ray diffractions. The molecular structure of compound **4b** is shown in Figure 3. Structural parameters of verdazyls **4a,b** in solid states are similar to the parameters of previously reported 6-(4-azidophenyl)-2,4-diphenylverdazyl [11].

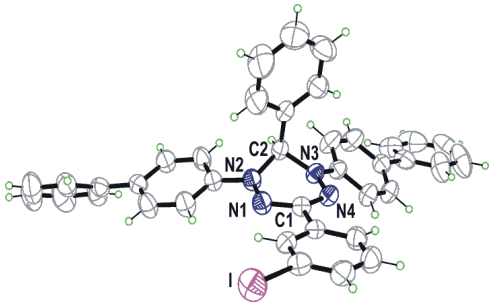


*Fig. 3. Molecular structure of compound **4b** with numbered atom in heterocycle (50% probability chosen for the ellipsoids)*

ESR spectra of **4a,b** were obtained in deoxygenated toluene solution, showing the nine-line hyperfine patterns, which are typical for verdazyls [12] with an average spacing a_N = 5.5 G (4N) for both radicals (Figure 4). Simulations of ESR spectra display that all nitrogen atoms in verdazyl ring are equivalent.

Radical-containing building blocks for further one-step modification of organic molecules were synthesized. These compounds were characterized by ESR, UV-vis spectra, CVA and X-Ray data. High stability of obtained

verdazyl radicals makes them suitable for appliance in modification of molecules with palladium-catalyzed cross-coupling reactions.

REFERENCES

1. Barclay, T.M., Hicks, R.G., Lemaire, M.T., Thompson, L.K. (2003). Verdazyl Radicals as Oligopyridine Mimics: Structures and Magnetic Properties of M(II) Complexes of 1,5-Dimethyl-3-(2,2′-bipyridin-6-yl)-6-oxoverdazyl. [Electronic version]. Inorganic Chemistry – no. 42 – pp 2261 – 2267.
2. Koivisto, B.D., Hicks, R.G. (2005). The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials. [Electronic version]. Coordination Chemistry Reviews – no. 249 – pp 2612–2630.
3. Subczynski, W. K., Hyde, J. S. (1983). Concentration of oxygen in lipid bilayers using a spin-label method. [Electronic version]. Biophysical journal – no. 41 – p 283.
4. Szkurhan, A. R., Lukkarila, J., Georges, M. K. (2010) Application of Stable Radicals as Mediators in Living-Radical Polymerization, in Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. [Electronic version]. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
5. Hicks, R. G. (2010). Verdazyls and Related Radicals Containing the Hydrazyl [R2N-NR] Group. [Electronic version]. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds – pp 245-279;
6. Kuhn, R., Trischmann, H. (1963). Surprisingly Stable Nitrogenous Free Radicals. [Electronic version]. Angewandte Chemie International Edition in English. – no. 2 – p 155.
7. Neugebauer, F.A., Fischer, H. (1980). 6-Oxoverdazyls. [Electronic version]. Angewandte Chemie International Edition in English. – no. 19 – pp 724–725.
8. Neugebauer, et al. (1983). 2,4-Dialkylsubstituierte Carbono- und Thiocarbonohydrazide, Reaktionen mit Carbonylverbindungen. [Electronic version]. Chemische Berichte. – no. 116 – pp 3461 – 3481.
9. Ratera, I., Veciana, J. (2012). Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. [Electronic version]. Chem. Soc. Rev. – no. 41 – pp 303–349.
10. Crayston, J. (2000). Conceptual and Synthetic Strategies for the Preparation of Organic Magnets. [Electronic version]. Tetrahedron. – 2000 – no. 56 - pp 7829–7857.
11. Serwinski, P.R., Esat, B., Lahti, P.M., Liao, Yi, Walton, R., Lan, J. (2004). Photolysis and oxidation of azidophenyl-substituted radicals: delocalization in heteroatom-based radicals. [Electronic version]. J.Org.Chem. – no. 69 – p 5247.
12. Katritzky, A. R., Belyakov, S. A., Durst, H. D., Xu, R., & Dalal, N. S. (1994). Syntheses of 3-(substituted)-2, 4, 6-triphenylverdazyls. [Electronic version]. Canadian journal of chemistry – no. 72 – pp 1849–1856.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ВИДИМОЙ И ИК СПЕКТРОСКОПИИ ИСКУССТВЕННО СОСТАРЕННЫХ ТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.В. Марчук

Научный руководитель: научный сотрудник И.Н. Лапин

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, 634050

E-mail: yuliyatm@yandex.ru

RESEARCH METHODS VISIBLE AND IR SPECTROSCOPY ARTIFICIALLY AGED NONWOVENS

Y.V. Marchuk

Scientific Supervisor: researcher I.N. Lapin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Sq. Novosobornaya, 1, 634050

E-mail: yuliyatm@yandex.ru

Abstract. *The possibility of identifying the degradation of materials by the visible and infrared spectroscopy. The results of measurements obtained by artificial aging of the six sample by abrasion and heat treatment method calico. It is shown that the regularity of tissue structure changes under the influence of external influence.*

В связи с ростом числа контрафактной продукции и для решения задач криминалистики в настоящее время уделяется большое внимание исследованию различных воздействий на ткани. Важный вопрос – определение возраста материала и воздействий, которым он подвергался. Один из эффективных приемов моделирования процессов воздействия – искусственное старение ткани. При таком воздействии все процессы деградации, которые могли возникнуть в материале, сильно ускоряются. В то же время работ, направленных на изучение искусственного старения ткани не так много.

Существуют четыре основных вида ускоренного старения ткани: метод термической обработки, метод химической обработки, метод воздействия светом и метод истирания. Для стандартизации процессов искусственного старения разработано большое количество отечественных и международных стандартов, в которых описаны методики и условия проведения таких испытаний [1].

Все ткани, так или иначе, подвержены различным воздействиям, в результате которых происходит разрушение или изменение структуры материалов. Изменение внешнего вида, структуры и свойств ткани (в первую очередь прочности) под действием света и атмосферы объясняется, в основном, окислительными процессами. Прочность определяют по разрывной нагрузке после облучения исследуемого образца излучением от ламп дневного света. Важным фактором износа ткани являются многократные стирки, где под действием механических воздействий, температуры и моющего средства происходит разрушение структуры ткани. С помощью специальных установок и приборов в лабораторных условиях можно определить факторы, приводящие к износу материала. Степень разрушения тканей характеризуют понятием износостойкости, которая в первую очередь зависит от волокнистого состава, отделки материала и условий эксплуатации. Выносливость к истиранию характеризуется числом циклов истирания до образования деструкции материала. Под влиянием трения

начинается расшатывание структуры материала, на поверхности материала образуются кончики коротких волокон, возникает явление, называемое пиллингуемостью.

Одним из эффективных способов идентификации состава ткани, а также выявления механизмов воздействия истирания на образец является метод ИК спектроскопии. В нашей работе для исследования использовался ИК- спектрометр Bruker Tensor 27 с приставкой НПВО. Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) основан на отражении пучка на границе двух фаз: фазы кристалла НПВЛ с относительно высоким показателем преломления и фазы исследуемого объекта с более низким показателем преломления. Техника НПВО [2] позволяет исследовать образцы произвольных размеров, толщины и текстуры, поэтому она больше всего подходит для исследования тканей.

Более полно характеризовать изменения в образцах, особенно окрашенных, помимо ИК-спектров позволяют спектры поглощения в видимом диапазоне. В работе нами использовался спектрометр видимого диапазона Cary 100 с приставкой диффузного отражения. Методика диффузного отражения позволяет эффективно работать с непрозрачными и полупрозрачными образцами и так же наиболее предпочтительна при работе с тканями.

Пример механического воздействия на ткань изображен на рис.1, где представлен внешний вид и участок ИК спектра исследованного образца из шерстяной ткани, подвергшегося механическим испытаниям на истирание. В результате, визуально наблюдаемый сильный механический износ (рис 1а, б) подтверждается и изменениями в ИК спектрах. В частности происходит уменьшение интенсивности полос поглощения в области 2850–2980 $см^{-1}$.

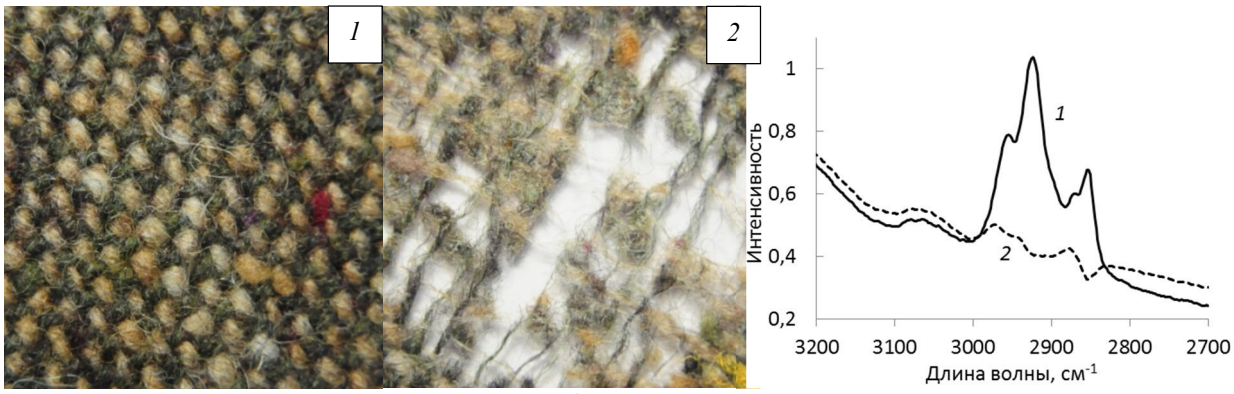


Рис. 1. Внешний вид (а, б) и ИК-спектры (в) образца 0701-54: оригинал – 1, после испытания 60К оборотов – 2

В экспериментах по исследованию воздействия температуры были выбраны образцы ситца, как одного из самых распространенных и легкодоступных материалов. Испытывался ситец пяти разных цветов (белый, черный, желтый, сиреневый и бирюзовый) одного производителя. В [3] описывают изменения хлопчатобумажной ткани после контакта с нагревательной пластиной. В результате такого теплового воздействия в [3] установили изменения в цвете и структуре обследованных тканей. Изменения, происходящие в материалах при нагреве, вызываются разрушением целлюлозы (входит в состав хлопка, вискозы, и т.д.), акриловых и шерстеных волокон и приводят к изменению цвета: ткань становится желтоватой, а затем бурой (серо-коричневой).

Наш эксперимент по тепловому воздействию проводился в двух температурных режимах. В первом случае ткань выдерживалась при температуре 250 °С в течение 10 минут. Теплостойкость хлопка составляет 130–140 ˚С. Так как температура, которую мы выбрали, оказалась слишком высокой, то уже по истечению 10 минут образец принимал бурый оттенок, нам не удалось проследить динамику изменения свойств ткани. Поэтому температура во втором режиме составляла 200 °С. Образцы выдерживались в течение 5–60 минут.

При исследовании ИК спектров образцов, подвергнутых нагреву, значительных изменений обнаружено не было, что говорит о сохранении структуры ткани. Далее измерены спектры поглощения образцов в видимом диапазоне. Результаты исследования для двух образцов бирюзового и желтого цвета представлены на рис. 2 и 3, соответственно.

Данные исследования показали изменения в цвете ткани в результате термического воздействия. Максимальный эффект изменения цвета наблюдается после 30 минут воздействия, далее изменения в спектрах не происходит. Наблюдаемые изменения вызваны разрушением красителя (окислением) в ткани в результате воздействия тепла в присутствии воздуха.

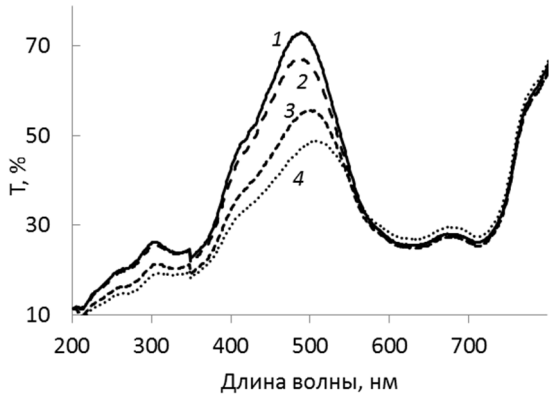


Рис. 2. Спектры бирюзового образца. 1 – 5 минут, 2 – 10 минут, 3 – 20 минут, 4 – 30 минут

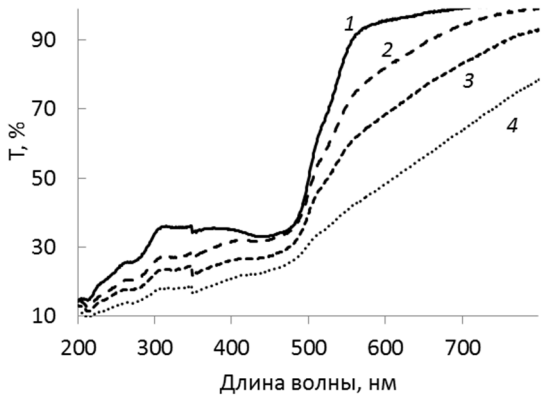


Рис. 3. Спектры желтого образца. 1 – 5 минут, 2 – 10 минут, 3 – 20 минут, 4 – 30 минут

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что совместное использование видимой и ИК спектроскопии являются эффективным подходом для выявления отличительных признаков тканей, подвергшихся различным воздействиям (механическим, тепловым, химическим и совместным).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Госзадание № 2014/223, код проекта 727).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чибисов М.В., Березкин В.Г. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК- спектроскопии. // Краткие сообщения. Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – № 2. – С. 224–226.
2. Смит, А. Прикладная ИК спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – С. 100.
3. Was-Gubala J., Krauβ W. Damage caused to fibres by the action of two types of heat // Forensic Science International. – 2006. – V. 159. – P. 119-126.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

Ю.Г. Мингажева

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.В. Крымский

Национальный исследовательский институт Южно-Уральский государственный университет

Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 87, 454080

E-mail: energy-juliya@mail.ru

ABSTRACT TITLE: TIMES NEW ROMAN, 10 PT, BOLD

J.G. Mingazheva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Krymsky

South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin str., 87, 454080

E-mail: energy-juliya@mail.ru

***Abstract**. The article presents the results of an experimental study of how nanosecond electromagnetic pulses affect different aqueous solutions. The objects of investigation are sampled model solutions according to GOST 41212, State standard sample heavy metals and water samples from the well of the artesian field.*

Воздействие на воду наносекндными электромагнитными импульсами (НЭМИ) обеспечивает устранение вредных примесей и тяжелых металлов. Для этого предлагается воздействие на воду, находящуюся в накопительной или прямоточной системе водоснабжения, электромагнитными импульсами с продолжительностью каждого менее одной наносекунды, амплитудой более 5 кВ [1,2].

В экспериментах, результаты которых представлены в данной статье, использовался генератор типа ГНИ и генератор фирмы «ФИД-технологии» с параметрами: потребление от сети менее 100 Вт, при этом импульсная мощность каждого электромагнитного импульса ≥ 3МВт, амплитуда импульса 15 кВ с длительностью 1 нс, частота повторения импульсов 1кГц. Экспериментальная установка НЭМИ показана на рис. 1.

Первые положительные результаты были получены в следующих экспериментальных исследованиях.

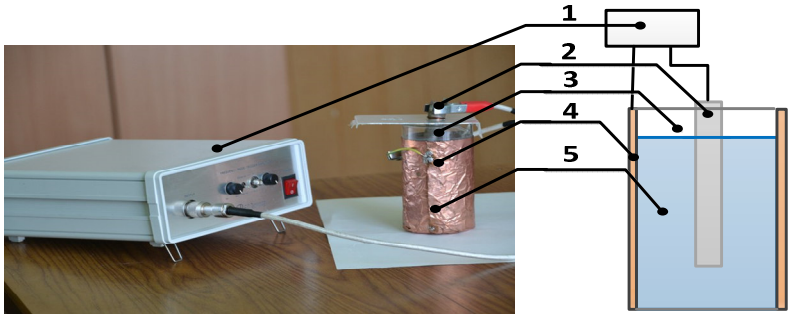


Рис. 1. Экспериментальная установка НЭМИ:

1- генератор НЭМИ; 2 - круглый стержень с серебряным покрытием; 3 – стакан;

4 – экран из медной фольги; 5 – облучаемая жидкость

Опыт 1. Обработка воды взятой из колодца проводилась на установке проточного типа. Общий объем воды 30 л. Скорость пропускания воды 4 л/мин. Использовался генератор типа ГНИ. Результаты анализа химических свойств воды представлены в табл.1. Проба «Облученная» взята после однократного пропускания через установку. Отбор проб проводился в средине цикла пропускания.

Таблица 1

Содержание ионов Cu, Fe, Zn в воде, мг/л

Вода	Элемент		
	Cu	Fe	Zn
Исходная	0,106	0,234	0,4
Облученная	0,074	0,095	0,251

Из таблицы видно, что содержание ионов металлов уменьшилось [3].

Для проверки воздействия НЭМИ на модельные растворы из стандартных растворов по ГОСТ 41212, государственных стандартных образцов (ГСО) тяжелых металлов, были проведены следующие эксперименты.

Облучение производилось в стеклянном стакане (h=150мм, D=80 мм) в экране из медной фольги. Объём пробы 600 мл, $pH_{пробы}$=2-3. Использовался генератор фирмы «ФИД-технологии» с излучателем из одного стержня из меди (d=6.0 мм). Глубина погружения составляет 125 мм. Время облучения 5 мин.

Опыт 2. Облучение водного раствора, содержащего соли железа разных концентраций. Исследовалось воздействие наносекундных импульсов на водный раствор из дистиллированной воды с добавлением:

- 1 мл ГСО $NH_4(F(SO_4)_2)$ для концентрации раствора 1 мг/л;
- 10 мл стандартный раствор Fe 1г/дм3 для концентрации раствора 10 мг/л;
- 100 мл стандартный раствор Fe 1г/дм3 для концентрации раствора 100 мг/л.

Опыт 3. Облучение водного раствора, содержащего соли цинка разных концентраций. Исследовалось воздействие наносекундных импульсов на водный раствор из дистиллированной воды с добавлением:

- 1 мл ГСО $Zn(NO_3)_2$ для концентрации раствора 1 мг/л;
- 10мл стандартного раствора Zn (ГОСТ4212) для концентрации раствора 10 мг/л;
- 100мл стандартного раствора Zn (ГОСТ4212) для концентрации раствора 100 мг/л.

Результаты анализов представлены в табл.2.

Таблица 2

Содержание ионов Fe, Zn в пробе, мг/л

	Водный раствор содержанием Fe				Водный раствор содержанием Zn			
	Дист. вода	Концентрация Fe 1 мг/л	Концентрация Fe 10 мг/л	Концентрация Fe 100 мг/л	Дист. вода	Концентрация Zn 1 мг/л	Концентрация Zn 10 мг/л	Концентрация Zn 100 мг/л
Исходная проба	0	1,165	10,339	103,255	0,003	0,948	11,004	111,058
Облученная проба	-	1,215	10,048	101,115	-	0,956	10,526	105,567

Опыт 4. Облучение водного раствора, содержащего соли меди разных концентраций. Исследовалось воздействие наносекундных импульсов на водный раствор из дистиллированной воды с добавлением:

- 0,5 мл ГСО $CuSO_4*5H_2O$ для концентрации раствора 1 мг/л;
- 5мл стандартного раствора Cu (ГОСТ4212) для концентрации раствора 10 мг/л;
- 100мл стандартного раствора Cu (ГОСТ4212) для концентрации раствора 100 мг/л.

Облучение производилось в стеклянном стакане (h=90мм, D=70мм) в экране из алюминиевой фольги. Объём пробы 250 мл, $pH_{пробы}$=3-4. Использовался генератор фирмы «ФИД-технологии» с излучателем из одного посеребренного стержня (d=18 мм). Глубина погружения составляет 65 мм. Время облучения 5 мин. Результаты анализов представлены в табл.3.

Таблица 3

Содержание ионов Cu в пробе, мг/л

	Дист. вода	Концентрация Cu 1 мг/л	Концентрация Cu 10 мг/л	Концентрация Cu 100 мг/л
Исходная проба	0,002	1,063	9,486	95,8
Облученная проба	-	1,078	9,605	91,556

Из таблиц видно незначительные изменения концентраций тяжелых металлов после обработки модельных растворов НЭМИ. Это можно объяснить тем, при малых значениях pH, степень диссоциации молекул воды снижается, поэтому заметно уменьшается эффект воздействия НЭМИ.

При облучении водных растворов, самым активным восстановителем является гидратированный электрон, о чем свидетельствует величина его окислительно-восстановительного потенциала, равная – 2,77 В. Гидратированный электрон взаимодействует со многими веществами, ионы которых содержатся в воде; в частности, уменьшение концентрации ионов железа Fe^{+2}, Fe^{+3} можно объяснить следующим образом: ионы Fe^{+2} реагируют с гидратированным электроном с образованием ионов Fe^{+}. Продуктом реакции ионов Fe^{+3} с гидратированным электроном являются ионы Fe^{+2}. Ионы Zn^{+2} также реагируют с гидратированным электроном, далее происходит образование нерастворимых соединений и выпадение их в осадок [4, 5].

В результате проведенных экспериментов можно сказать, что воздействие НЭМИ на водные растворы можно использовать при очистке воды, если pH больше 5, т.к. при меньших значениях снижается эффект облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крымский В.В., Балакирев В.Ф. Воздействие наносекундных электромагнитных импульсов на свойства веществ// Доклады РАН. – 2002. – Т.385. – №6. – С.786 – 787.
2. Балакирев В.Ф., Крымский В.В., Кулаков Б.А., Ри Хосен. Электроимпульсные нанотехнологии. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 141с.
3. Крымский В.В. Очистка воды наносекундными импульсами / В.В. Крымский, Е.В. Литвинова, Е.В. Соломин, Э.А. Ибрагимова // Альтернативная энергетика и экология – 2012. – №10(114). – С. 95 – 98.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. – М.: Наука, 1986.
5. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. – М.: Атомиздат, 1973. – 230с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА

А.В. Моисеев

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.Н. Томина, доцент, к.х.н. Н.М. Максимов

Самарский государственный технический университет,

Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100

E-mail: moiseeff.alexey1992@yandex.by

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ CATALYSTS ACTIVITY IN THE HYDROGENOLYSIS OF DIBENZOTHIOPHENE

A.V. Moiseev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.N. Tomina, assistant prof., PhD N.M. Maximov

Samara State Technical University, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244, 443100

E-mail: moiseeff.alexey1992@yandex.by

Abstract. *The catalytic activities of the synthesized Ni-MoW(S)/Al_2O_3 catalysts were determined under conditions of the laboratory plant. $Ni_6PMo_8W_4$ catalyst showed the highest activity in HDS of DBT. HDS catalytic activities decreased and also the sequence of them changed, when nitrogen-containing and aromatic compounds were added to a model mixture. Ni_6PMo_{12} showed the greatest activity in these case.*

Процесс глубокой гидроочистки средних нефтяных фракций сопряжен с практически исчерпывающим химическим превращением сера-, азот-, кислородорганических соединений, а также глубоким протеканием реакций гидрирования ПАУВ Для разработки катализаторов необходимо получение кинетических данных о реакциях гидрогенолиза и гидрирования компонентов фракций сернистых нефтей на сульфидных катализаторах. Одним из наиболее информативных и экспрессных методов получения такой информации является испытание катализаторов на модельных соединениях.

Был синтезирован ряд Ni-MoW/Al_2O_3 катализаторов с различным мольным соотношением Mo/W. В качестве носителя использовался $\gamma\text{-}Al_2O_3$**,** полученный при прокаливании переосажденной гидроокиси алюминия AlOOH. Пористая структура носителя модифицировалась путем введения триэтиленгликоля на гидротермальной стадии синтеза носителя. Катализатор готовили пропиткой носителя по влагоемкости совместным водным раствором соединений-предшественников активных компонентов (Mo, W, Ni). Содержание активных компонентов представлено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание предшественников активных компонентов в катализаторах

Образец	Содержание, % масс.		
	NiO	MoO_3	WO_3
Ni_6PW_{12}	2,6	-	20,0
$Ni_6PMo_2W_{10}$	2,7	2,1	16,7
$Ni_6PMo_4W_8$	2,8	4,1	13,3

$Ni_6PMo_6W_6$	2,7	6,2	10,0
$Ni_6PMo_8W_4$	2,6	8,3	6,7
$Ni_6PMo_{10}W_2$	2,8	10,3	3,3
Ni_6PMo_{12}	2,6	12,4	-

Сульфидирование катализаторов проводилось газофазно непосредственно в реакторе микропроточной установки в токе сероводорода при следующих условиях: t = 500 °C, P = 0,11 МПа, $C(H_2S)$ = 70 % об., расход (H_2) = 5 л/ч. Схема установки представлена на рис. 1.

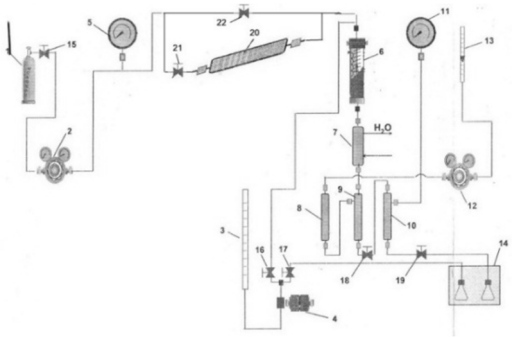


Рис. 1 Микропроточная установка определения кинетической активности катализаторов с предреактором для генерирования сероводорода

Определение каталитической активности проводилось на микропроточной установке (рис. 1) на модельных смесях, представленных в табл. 2, при условиях: t=240, 280, 320°C, P=3,0 МПа, ОСПС=20 $ч^{-1}$. Расчет констант ГДС дибензтиофена проводился в модели 1 порядка для каждой системы.

Таблица 2

Состав модельных смесей

Модельная смесь	Растворитель	Содержание основных гетероэлементов (ppm) и соединений, % масс.					
		Сера из ДБТ	Азот из пиридина	Азот из хинолина	Азот из акридина	Декан	Фенантрен
1	Толуол	(1500)	-	-	-	1,0	-
2	Толуол	(1500)	(400)	(400)	(400)	1,0	-
3	Толуол	(1500)	(400)	(400)	(400)	1,0	2,0

Полученные результаты исследований представлены на рис. 2-4.

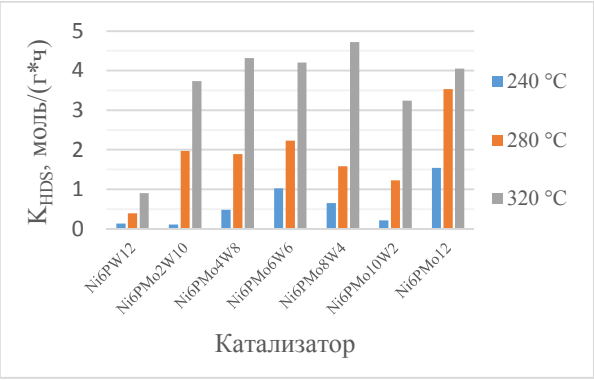


Рис. 2 K_{HDS}ДБТ (модельная смесь 1)

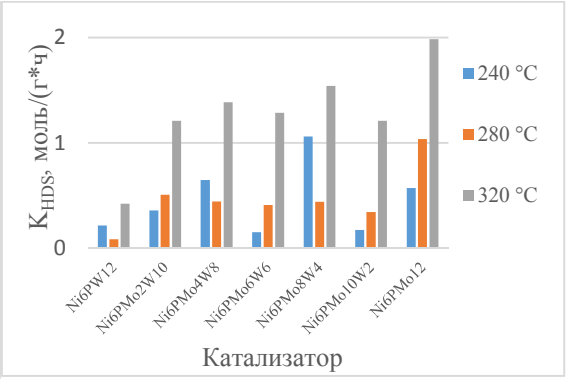


Рис. 3 K_{HDS}ДБТ (модельная смесь 2)

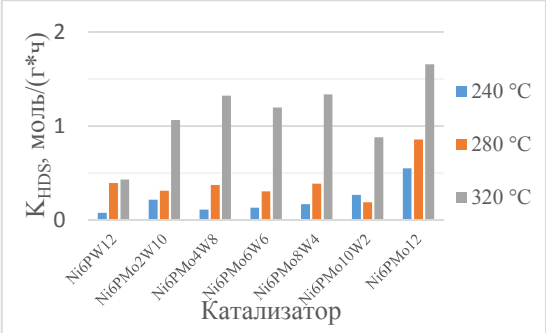


Рис. 4 K_{HDS}ДБТ (модельная смесь 3)

В реакции ГДС ДБТ наибольшую активность проявил $Ni_6PMo_8W_4$ катализатор. При добавлении соединений азота и фенантрена активность катализаторов снизилась, но также поменялась и зависимость $k_{гдс}$ от катализатора. Наибольшую активность в этих условиях показал Ni_6PMo_{12} катализатор.

Для данных модельных систем был рассчитан фактор ингибирования реакции гидродесульфуризации азоторганическими и ароматическими соединениями и представлен в таблице 3.

$$IF_{SN} = \frac{(k_{\text{ГДС1}} - k_{\text{ГДС2}})}{k_{\text{ГДС1}}} \cdot 100;$$

$$IF_{SNA} = \frac{(k_{\text{ГДС1}} - k_{\text{ГДС3}})}{k_{\text{ГДС1}}} \cdot 100$$

Таблица 3

Фактор ингибирования

Образец	Фактор ингибирования азоторганическими соединениями		Фактор ингибирования азоторганическими и ароматическими соединениями	
	280 °C	320 °C	280 °C	320 °C
Ni_6PW_{12}	78	53	-	52
$Ni_6PMo_2W_{10}$	74	68	84	72
$Ni_6PMo_4W_8$	76	68	80	69
$Ni_6PMo_6W_6$	81	69	86	72
$Ni_6PMo_8W_4$	72	67	75	72
$Ni_6PMo_{10}W_2$	72	63	85	73
Ni_6PMo_{12}	71	51	75	59

На смешанных Ni-Mo-W катализаторах происходит более выраженное ингибирование реакции гидродесульфуризации, чем на Ni-Mo и Ni-W катализаторах. Ингибирование реакции ГДС в большей степени выражено для области низких температур. Следовательно, можно сделать вывод, что для процесса гидродесульфуризации, протекающего на Ni-Mo-W катализаторах в области более низких температур действие ингибитора оказывается более существенным, чем для катализаторов того же состава, но работающих при более высокой температуре, однако, и в том и в другом случае очевидно, что ключевой является активность катализатора в отношении целевой реакции гидродесульфуризации.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Е.О. Набокова, А.А. Регер, В.Н. Баталова
Научный руководитель: доцент, кандидат химических наук В.Н. Баталова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, город Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: nabokova_ekaterina_olegovna@mail.ru

COMPARATIVE EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF SUBSTANCES USING VOLTAMMETRY AND POTENTIOMETRY

E.O. Nabokova, A.A.Reger, V. N. Batalova
Scientific Supervisor: docent, Ph.D. V. N. Batalova
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Street 36, 634050
E-mail: nabokova_ekaterina_olegovna@mail.ru

Abstract. *The comparison of antioxidant activity of tea extracts and some chemicals was conducted by independent methods: voltammetry and potentiometry. It is shown satisfactory agreement except for a few cases. The hypothesis of mechanisms of anti-oxidative action is put forward.*

Введение. Изучение антиоксидантов и антиоксидантной активности (АОА) становится все более распространенным предметом исследований аналитиков и клиницистов. Существует множество методов определения антиоксидантов, которые условно можно разделить на две группы: определяющие количество индивидуального антиоксиданта и оценивающие суммарную антиоксидантную активность исследуемого вещества. К первой группе относятся методы ВЭЖХ, ГЖХ, фотометрические, хемилюминесцентные, флуориметрические и др. [1]. В основе методов оценки общей антиоксидантной активности, как правило, лежат реакции взаимодействия с долгоживущими свободными радикалами, которые служат прототипом свободных радикалов, образующихся в живой клетке. Донорно-акцепторный характер реакции между антиоксидантами и свободными радикалами позволяет успешно применять электрохимические методы для оценки антиоксидантной активности различных объектов. Кроме того, они характеризуются высокой чувствительностью, быстротой процедуры анализа, относительно невысокой стоимостью оборудования.

В этом разнообразии объективно невозможно существование не то что единого метода для оценки антиокислительной активности соединений, но даже возможности сравнения результатов, полученных разными методами [2]. И связано это, очевидно, с многообразием протекающих в природе радикальных процессов. Однако в рамках одной группы методов, в частности методов оценивающих общую АОА вещества, сопоставление рядов активности исследуемых объектов, полученных разными методами, позволит приблизить нас к установлению механизма антиоксидантного действия.

Экспериментальная часть. Целью нашей работы является сравнение результатов оценки антиоксидантной активности ряда веществ методами вольтамперометрии и потенциометрии для проверки правильности и выяснения механизма антиоксидантного действия.

Объекты исследования: а) природного происхождения: экстракты чаев марки «Гринфилд»: Barberry Garden (чай с барбарисом и гибискусом), Vanilla Wave (чай с ванилью), Strawberry Gourmet (чай с клубникой и шоколадом), Green Melissa (зеленый чай с мелиссой), Flying Dragon (китайский зеленый чай), Tropical Marvel (зеленый чай с ананасом, яблоком, имбирем и цитрусовыми). Экстракт чая «Принцесса Нури»;

б) синтетические: щавелевая кислота; д-глюкоза; аскорбиновая кислота; д-маннит; резорцин; пирокатехин; пирогаллол; лимонная кислота; щавелевокислый натрий; винная кислота; формиат натрия; янтарная кислота; цитрат натрия; гидрохинон; сульфит натрия; калий-натрий тартрат.

Методы исследования: вольтамперометрический способ АОА, предложенный авторами [3] и потенциометрический с использованием донорно-акцепторной (медиаторной) системы Me_{ox}/Me_{red} [4]. При осуществлении первого способа в процессе восстановления вещества на электроде в растворе фонового электролита 0,1М Na_2SO_4 использовали модельную реакцию, генерирующую ОН радикалы, регистрацию катодных волн которого вели в интервале потенциалов -1,2÷-1,9 В относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода сравнения. Катодный пик ОН радикала в данных условиях уменьшается пропорционально количеству добавленного антиоксиданта. Коэффициент активности антиоксидантов определяли по относительному уменьшению этого пика.

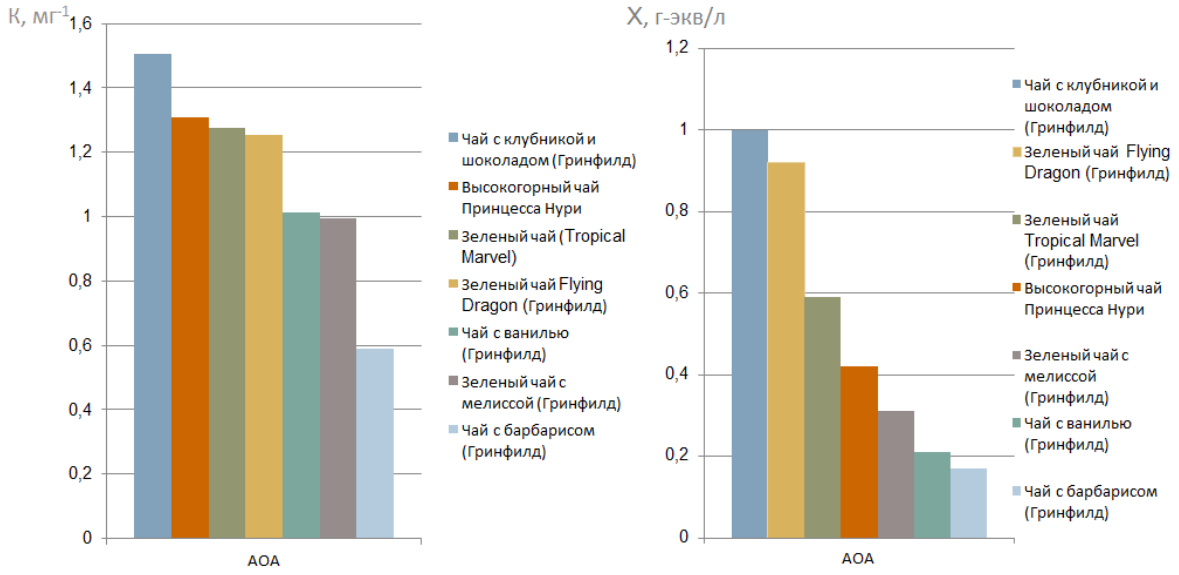
Определение антиоксидантных свойств растворов потенциометрическим методом основано на химическом взаимодействии антиоксидантов с медиаторной системой, в качестве которой использовали смесь $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в соотношении 0,01/0,0001М. На фоне 0,1М NaH_2PO_4-KH_2PO_4 буферного раствора измеряли редокс потенциал платинового электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Добавление растворов, содержащих вещества, проявляющие антиоксидантную активность, в электрохимическую ячейку, приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала среды в результате взаимодействия антиоксидантов с окисленным компонентом ($K_3[Fe(CN)_6]$) медиаторной системы.

Подготовка проб. Экстракты чая готовили, заливая чайный пакетик горячей водой с температурой около 90°С объемом 200 мл. По истечении 5 минут пробу перемешивали и охлаждали до комнатной температуры, а затем анализировали. Растворы химических веществ с концентрацией 1% и 5% готовили на дистиллированной воде.

Как видно из рисунка 1, ряды активности экстрактов чая практически совпадают. Исключением являются пара чай с мелисой – чай с ванилью и тройка Принцесса Нури- Tropical Marvel- Flying Dragon: потенциометрически показана разная концентрация антиоксиданта в этих чаях, а вольтамперометически показано, что эта разница нивелируется. В связи со сложным и богатым составом чая [5] это может быть связано с тем, что компоненты чая с более сильными восстановительными свойствами, которые мы видим в методе потенциометрии, уступают в конкуренции с комлексообразовательными свойствами других компонентов этого же чая, например металл-хелатных, способных уменьшать концентрацию ОН-радикалов.

Ряды активности синтетических веществ, полученные методом вольтамперометрии и потенциометрии показали удовлетворительное совпадение, но число активных веществ в методе потенциометрии существенно меньше, чем в методе вольтамперометрии: только 4 вещества проявили АОА (гидрохинон, пирокатехин, сульфит натрия, аскорбиновая кислота 1% растворы), остальные –нет.

Это еще раз свидетельствует о том, что механизм АОА включает не только восстановление оксиданта, но и реакции с участием металла, продуцирующего окислительный стресс.



а б

Рис.1. Суммарная антиоксидантная активность экстрактов чая: метод вольтамперометрии (а), метод потенциометрии (б)

Заключение. Проведено сравнение рядов активности антиоксидантов 2-мя независимыми методами: вольтамперометрии и потенциометрии для образцов экстрактов чая и для химических веществ. Для большинства исследованных объектов показано удовлетворительное согласие. Механизм антиоксидативного действия таких образцов связан с редокс-реакциями компонентов. В случае различного местоположения в рядах активности, полученных разными методами, компоненты образца участвуют в конкурирующих реакциях окисления-восстановления и комплексообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яшин А.Я., Яшин Я.И., Черноусова Н.И., Федина П.А., Немзер Б.В. Методы определения антиоксидантной активности пищевых продуктов и БАДов. // Мир измерений. – 2012. – №1. – С.30–35.
2. Шарафутдинова Е.Н., Иванова А.В., Матерн А.И., Брайнина Х.З.. Качество пищевых продуктов и антиоксидантная активность // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – №3. – С 281–286.
3. Патент 2426109 РФ. МПК G01N 27/48. Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов / В.Н. Лисецкий, В.Н. Баталова, Т.А. Лисецкая. Заявлено 18.05.2010. Опубликовано 10.08.2011. Бюл. № 22. – 11 с.
4. Шарафутдинова Е.Н. и др. Потенциометрический метод определения антиоксидантной активности: оценка основных метрологических характеристик // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, – № 6. – С. 9–14.
5. Мисин В. М., Сажина Н. Н., Короткова Е. И.. Измерение антиоксидантной активности экстрактов смесей чая электрохимическими методами // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С. 137–143.

ТЕРМОДИНАМИКА ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ ГЛИЦИЛ-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ

М.С. Надымова, Ю.И. Чеботков
Научный руководитель: доцент, Л.Д. Аснин
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, 614990
E-mail: nadymova-m@mail.ru

THERMODYNAMICS OF ENANTIOSELECTIVE ADSORPTION OF GLYCYL-ASPARTIC ACID ON SILICA GRAFTED WITH ANTIBIOTIC EREMOMYCIN

M.S. Nadymova, Y.I. Chebotkov
Scientific Supervisor: Docent, L.D. Asnin
Perm National Research Polytechnic University, Russia, Perm, Komsomolsky ave., 29, 614990
E-mail: nadymova-m@mail.ru

***Abstract**. Adsorption thermodynamics for the Gly-Asp enantiomers on an eremomycin-based chiral stationary phase was studied by the chromatographic method. The enthalpy and entropy of adsorption were measured and their dependence on the mobile phase pH is considered. A tentative adsorption mechanism is discussed.*

Получение энантиомерно чистых оптических изомеров хиральных соединений путём адсорбционного разделения рацемических смесей на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) является перспективным направлением в малотоннажном производстве гомохиральных реагентов и особенно широко используется в поисковых исследованиях в фармацевтической промышленности [1]. Развитие высокопроизводительных технологий непрерывной хроматографии (SMB, Varicol, Modicon) позволило значительно увеличить масштабы применения метода и в настоящее время он используется для коммерческого производства некоторых гомохиральных лекарственных препаратов [2]. Среди различных ХНФ, используемых в такого рода процессах, адсорбенты на основе привитых антибиотиков привлекают внимание совместимостью как с водными, так и с неводными растворителями и высокой разделяющей способностью по отношению к большому кругу соединений различных классов. Для изучения механизмов адсорбции на антибиотиковых ХНФ часто привлекают метод термодинамического анализа, заключающийся в определении термодинамических характеристик адсорбции – энтальпии (ΔH^0), энтропии (ΔS^0) и энергии Гиббса (ΔG^0) – и исследовании зависимостей этих характеристик от состава подвижной фазы. В представленной работе рассматриваются особенности применения данного метода на примере изучения адсорбции энантиомеров дипептида глицил-аспарагиновой кислоты (Гли-Асп) на ХНФ Nautilus-E с привитым макроциклическим антибиотиком эремомицином. Указанная неподвижная фаза хорошо зарекомендовала себя в энантиоразделении аминокислот [3] и арилкарбоновых кислот [4]; для разделения дипептидов ранее не использовалась.

Работа выполнялась на хроматографе Thermo Scientific Utimate 3000 с УФ- и рефрактометрическим детекторами. Рефрактометрический детектор применялся только для измерения мёртвого времени. Во

всех остальных случаях хроматограммы записывались с УФ-детектором на длине волны 220 нм. Использовалась хроматографическая колонка Nautilus-E (ЗАО «БиоХимМак СТ», Москва) длиной 250 мм, диаметром 4.6 мм с размером частиц 7 мкм. Подвижной фазой служили ацетатные буферные смеси (CH_3COONa + CH_3COOH) в растворителе вода-метанол (60:40) с pH, варьируемой в диапазоне 4,6–6,8. pH задавали, изменяя соотношение соли и кислоты, при сохранении общей концентрации смеси 0.1 М. Расход подвижной фазы 1 мл/мин. Измерения проводили при температурах 20, 25, 30 и 40 °C. Использовали раствор DL-Гли-Асп с концентрацией 0,64 г/л, объём пробы составлял 2 мкл. Такая малая величина пробы обеспечивала отсутствие нелинейных адсорбционных эффектов. Каждое измерение повторяли не менее 2-х раз. Коэффициент удерживания (k') рассчитывали по известной формуле $k' = (t_R - t_0)/t_0$, где t_R – это время выхода максимума пика, а t_0 – мёртвое время, т.е. время, которое необходимо подвижной фазе, чтобы пройти через колонку. Эту величину определяли по времени выхода дейтерированного метанола, элюируемого простым метанолом.

При всех исследованных условиях наблюдалось полное разделение L- и D-Гли-Асп, причём первым элюировался L-энантиомер. Данные по удерживанию, представленные в координатах уравнения Вант-Гоффа, при всех исследованных величинах pH характеризовались высокой линейностью ($r > 0.995$), что позволило рассчитать ΔH^0 и ΔS^0. На рис. 1 представлены зависимости термодинамических характеристик от pH подвижной фазы. Как видно, теплота и энтропия адсорбции увеличиваются (по абсолютной величине) с ростом pH, при этом коэффициент удерживания обоих энантиомеров уменьшается (рис. 2). Поскольку при этом происходит удаление от p*I* дипептида, равной 4.3, можно заключить, что адсорбция

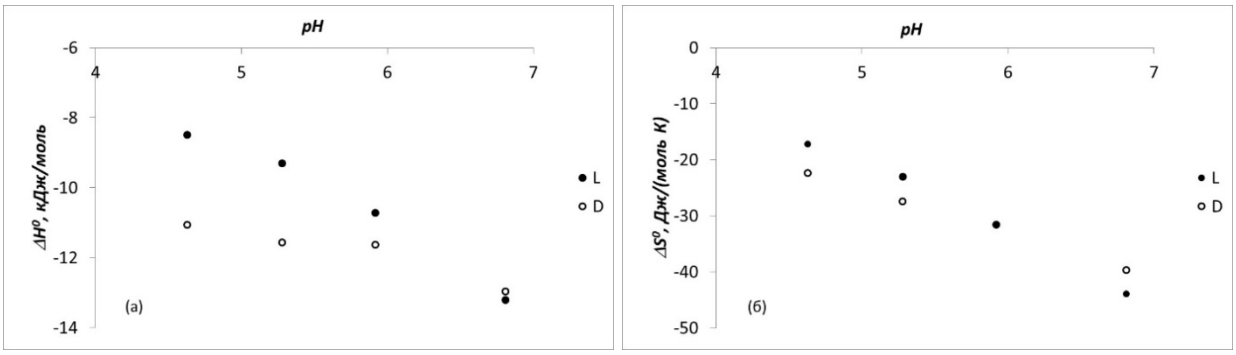


Рис. 1. Зависимость энтальпии (а) и энтропии (б) адсорбции L- и D-Гли-Асп от pH

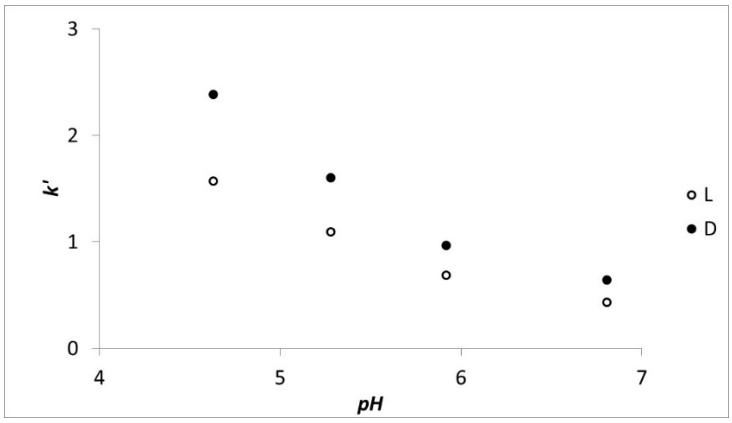


Рис. 2. Зависимость коэффициента удерживания L- и D-Гли-Асп от pH. T = 25°C

анионной формы характеризуется более существенными конфигурационными изменениями в системе по сравнению с цвиттер-ионной и катионной формами, такими, что более сильный энтропийный эффект с опережением компенсирует положительный энтальпийный эффект и приводит к падению удерживания. С точки зрения механизма адсорбции последнее объясняется одновременным действием двух факторов: уменьшением доли анионообменных центров на поверхности ХНФ и увеличением концентрации ацетат-аниона – десорбента для центров анионного обмена. По-видимому, именно ионообменное равновесие S–Гли-Асп$^-$ + Ac$^-$ ↔ S–Ac$^-$ + Гли-Асп$^-$ на хиральном селекторе S отвечает за более сильный энтропийный эффект в области высоких pH.

Разность термодинамических характеристик адсорбции $\Delta\Delta H^0 = \Delta H^0(\text{D}) - \Delta H^0(\text{L})$ и $\Delta\Delta S^0 = \Delta S^0(\text{D}) - \Delta S^0(\text{L})$ характеризует энантиоселективность ХНФ, которая тем выше, чем больше по абсолютной величине разность свободных энергий адсорбции для оптических изомеров $\Delta\Delta G^0 = \Delta\Delta H^0 - T\Delta\Delta S^0$. Как следует из сравнения кривых для оптических антиподов на рис. 1, увеличение pH приводит к уменьшению $\Delta\Delta H^0$ почти до нуля, в то время как энтропийная разность меняет знак при pH = 5,9. Таким образом, при значениях pH < 5,9 энантиоразделение является энтальпийно контролируемым процессом, а при более высоких pH – энтропийно контролируемым. При этом разность свободных энергий как функция кислотности изменяется слабо и параболообразно: от –1,00 кДж/моль на границах исследованного интервала pH до –0,95 кДж/моль в его центре. Отрицательные значения свидетельствуют о том, что в независимости от типа термодинамического контроля процесса D-Гли-Асп связывается с хиральным селектором (привитой частицей эремомицина) прочнее, чем L-энантиомер. Из наблюдения о слабой зависимости величины $\Delta\Delta G^0$ от pH можно также сделать вывод в том, что энантиоразделяющая способность хирального селектора связана с теми его фрагментами, которые не участвуют в ионной диссоциации. Таковым, например, является углеводный остаток, находящийся на периферии антибиотикового макроцикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francote E. Enantioselective chromatography as a powerful alternative for the preparation of drug enantiomers // J. Chromatogr. A. – 2001. – V. 906. P. 379–397.
2. Hauck W., Adam P., Bobier Ch., Landmesser N. Use of large-scale chromatography in the preparation of armodafinil // Chirality. – 2008. – V. 20. – P. 896–899.
3. Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васияров Г.Г., Староверов С.М. Высокоэффективная жидкостная хроматография энантиомеров α-аминокислот на эремомицин-модифицированном силикагеле // Журн. анал. хим. – 2008. – Т. 63. – № 1. – С. 57–64.
4. Решетова Е.Н., Аснин Л.Д. Хроматографическое поведение и термодинамика адсорбции профенов на силикагеле с привитым антибиотиком эремомицином // Журн. физ. хим. – 2009. –Т. 83. – № 4. – С. 643–648.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА: ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: silko@tpu.ru

DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC CRACKING: IDENTIFICATION OF HYDROCARBON OF THE VACUUM DISTILLATE USIN CHROMATO-MASS-SPECTROMETRY

G.Y. Nazarova, V.I. Stebeneva

Scientific Supervisor: Prof., Dr., E.N. Ivashkina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: silko@tpu.ru

***Abstract**. Information about composition of catalytic cracking raw materials and products is required for development of mathematical model of catalytic cracking. The results of laboratory investigation on determination of the composition of catalytic cracking vacuum distillate were performed in this work. Group composition of the catalytic cracking raw materials was defined using liquid-adsorption chromatographic separation on silica gel. Paraffin-naphthenic and aromatic fraction was indefined by chromato-mass-spectrometry.*

На российских нефтеперерабатывающих заводах активно внедряются современные технологии по глубокой переработке нефтяного сырья и гидроочистке сырья и продуктов процессов нефтепереработки (АО «Газпромнефть-ОНПЗ», ООО «ЛУКойл-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «НК Роснефть» на Сызранском НПЗ, ООО «Киришинефтеоргсинтез», ОАО «НК Роснефть» на Куйбышевском НПЗ и др.).

Модернизация установок каталитического крекинга, гидрокрекинга, гидроочистки тяжелых фракций углеводородов, каталитической гидродепарафинизации, и др. позволят повысить конкурентоспособность российских НПЗ и производить нефтепродукты, отвечающие современным требованиям Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».

Основным подходом к решению задач оптимизации процессов глубокой переработки нефтяного сырья является метод математического и кинетико-термодинамического моделирования [1]. При этом сложность исследования и моделирования процессов углубленной переработки нефтяного сырья, в том числе каталитического крекинга, заключается в трудности определения углеводородного группового состава сырьевого потока (фр. 350-560 °С) и идентификации многокомпонентных углеводородных потоков, содержащих в своем составе высококипящие фракции. Определение углеводородного состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга необходимо для оценки термодинамических

параметров реакций процесса и детализации схемы химических превращений, которая станет основой математической модели процесса каталитического крекинга.

Целью работы является определение группового и структурно-группового состава тяжелой фракции вакуумного дистиллята и оценки распределения парафиновых и ароматических углеводородов с применением хромато-масс спектрометрии.

Методы исследования

1. Жидкостно-адсорбционное хроматографическое разделение на силикагеле марки АСК с размером зерен 200 – 300 мм по методике ВНИИ НП для определения группового состава вакуумного дистиллята каталитического крекинга [2];
2. Метод n-d-m, метод Хазельвуда для определения структурно-группового состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга;
3. Криоскопический метод определения молекулярной массы сырья и продуктов процесса каталитического крекинга на приборе CRYETTEWR, который фиксирует температуру замерзания проб (точность температурных измерений криоскопа составляет ± (2-5) миллиградуса Цельсия);
4. Рентгенофлуоресцентный метод анализа для определения серы в сырье каталитического крекинга с применением анализатора серы «СПЕКТРОСКАН SL» (рабочий диапазон концентраций серы 0.0007 – 5.0 %, нижний предел обнаружения серы 0.0005 %);
5. Хромато-масс спектрометрия с применением хромато-масс-спектрометра Hewlett Packard 6890 Gas Chromatograph System с 5973 Mass Selective Detector и программного обеспечения GC Chemstation для определения качественного состава вакуумного дистиллята каталитического крекинга и оценки распределения парафиновых углеводородов в сырье. Обработка результатов хромато-масс спектрометрии выполнена по методу внутренней нормализации без учета поправочных коэффициентов для каждого компонента.

Результаты и обсуждения

Согласно проведенным исследованиям по определению группового состава сырья, вакуумный дистиллят процесса каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновой фракции углеводородов (61,2 % мас), содержание ароматических углеводородов и смол – 35,53 и 3,23 % мас. соответственно. Молекулярная масса сырья составляет 382,43 г/моль, содержание серы в сырье – 0,0461 % мас.

Согласно результатам структурно-группового состава сырья по методу n-d-m, соотношение парафиновых и нафтеновых структур в вакуумном дистилляте составляет 2,12. Парафиновые углеводороды вакуумного дистиллята представлены рядом C_{13}-C_{40}, согласно результатам хромато-масс спектрометрии. При этом максимальное содержание компонента приходится на гексакозан – 9,24 % мас. (рис.1).

Содержание количества углерода в нафтеновых структурах составляет 31,27 %, среднее число нафтеновых колец – 2,05 ед. Нафтеновые углеводороды – моно- и полициклоалканы с длинными алкильными заместителями нормального и изо- строения с числом атомов углерода в алкильных заместителях C_1–C_{25}.

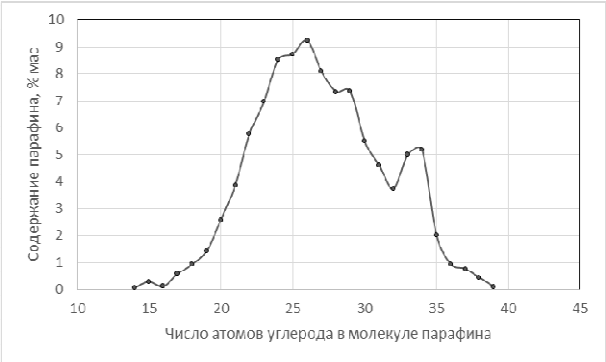


Рис. 1. Распределение парафиновых углеводородов в вакуумном дистилляте

Ароматические углеводороды сырья представлены в основном моноалкилбензолами с длинными заместителями нормального и изостроения (среднее число ароматических колец – 1.40 ед.), при этом среднее содержание нафтеновых колец (3,9 ед.) преобладает над средним содержанием ароматических, что свидетельствует о наличии сложных гибридных структур. По результатам хромато-масс спектрометрии максимальное содержание компонента приходится на 1-пентилоктилбензол – 9,68 % мас .

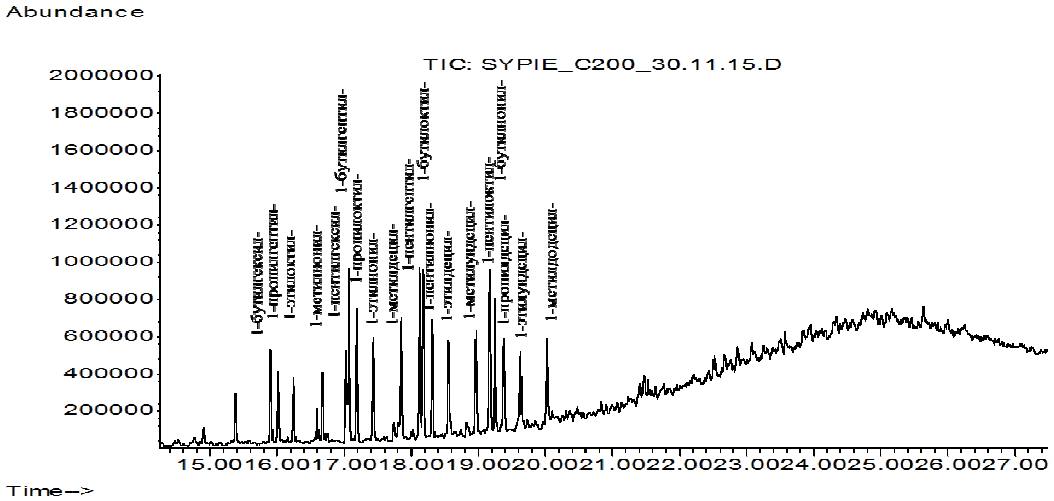


Рис. 2. Моноалкилбензолы вакуумного дистиллята

Во фракции присутствуют представители полиароматических углеводородов, таких как антрацена, гексагидропирены, фенантрен, пирен и др., для идентификации которых запланировано разделение фракции ароматических углеводородов на более узкие фракции с последующем исследованием полученных фракций с применением хромато-масс-спектрометрии.

Результаты работы использованы при определении термодинамической вероятности реакций парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в процессе каталитического крекинга и формализации схемы химических превращений, положенной в основу математической модели процесса каталитического крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Froment G., On fundamental kinetic equations for chemical reactions and processes // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2014. – vol. .– pp. 1-6.
2. Соколова В.И., Колбин М.А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. – М:Химия, 1984. –144 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ $Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) НАНОМАТЕРИАЛОВ

Д.В. Нефедова[1,2], Е.В. Матус[1], И.З. Исмагилов[1]

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5,

[2]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com

PECULIARITIES OF FORMATION OF $Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) NANOMATERIALS

D.V. Nefedova, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

[2]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com

Abstract. *The peculiarities of formation of nanostructured oxide materials $Ce_{1-x}M_xO_y$ that are planned to be used as supports in Ni-containing catalysts for autothermal reforming of C_2H_5OH were studied. The mixed oxides $Ce_{1-x}M_xO_y$ were prepared by polymerizable complex method with the variation of type of doping cation (M = Gd, La, Mg), molar ratio M/Ce (x = 0 – 0.5) and molar ratio of citric acid /metal in the initial gel (2, 4, 8). The obtained materials are characterized by X-ray fluorescent analysis, thermal analysis, N_2 adsorption/desorption and X-ray diffraction. The correlation between the textural and structural properties vs. parameters of synthesis was established.*

Смешанные церийсодержащие оксиды ($Ce_{1-x}M_xO_y$, где M – допирующий катион, M = Zr, Gd, La, Mg и др.) находят широкое применение в различных областях: производство твердых топливных элементов, газовых сенсоров, кислородпроводящих материалов и катализаторов, предназначенных для дожига выхлопных газов автомобилей, селективного и полного окисления углеводородов, дегидрогенизации спиртов [1–4]. Интерес к данным оксидам обусловлен возможностью образования твердых растворов, характеризующихся более высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки и высокой кислородной емкостью, повышенной механической прочностью и термической устойчивостью. Использование смешанных оксидов $Ce_{1-x}M_xO_y$ в качестве носителей для катализаторов обеспечивает высокую дисперсность нанесенных частиц активного компонента и устойчивость катализаторов к образованию углеродистых отложений.

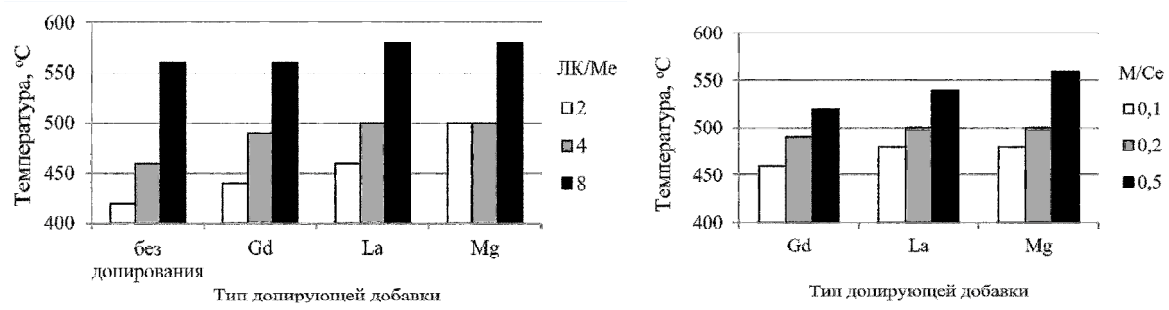
Известно, что при синтезе сложных оксидов методом сложноэфирных полимерных предшественников происходит смешение исходных компонентов системы на молекулярном уровне. Состав полимерного предшественника сложного оксида оказывает влияние на размер кристаллитов, морфологию частиц и текстурные характеристики сложного оксида [4-7]. Кроме того, от состава и количества органической матрицы зависит температура ее выгорания. Оптимальные значения состава

полимерного предшественника и температуры его прокаливания определяются химическим составом сложного оксида и варьируются в зависимости от требований к характеристикам синтезируемого материала. Целенаправленно изменяя свойства носителя – смешанного церийсодержащего оксида – можно регулировать дисперсность и окислительно-восстановительные свойства активного металла, и, соответственно, управлять показателями каталитической реакции [5,6].

В настоящей работе с целью получения носителей с заданными физико-химическими характеристиками проведен синтез материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$ при варьировании типа допирующего катиона (M = Gd, La, Mg), мольного отношения M/Ce (0, 0,1, 0,25, 1,0) и ЛК/(Ce+M) (2, 4, 8) в исходном геле. Комплексом методов (рентгеноспектральный флуоресцентный метод, термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ) исследованы текстурные и структурные свойства полученных материалов.

Материалы $Ce_{1-x}M_xO_y$ синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников. В качестве предшественников оксидов использовали нитраты соответствующих металлов ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Мольное отношение ЛК:Me (Me = Ce+M) варьировалось и составляло ЛК:Me = 2; 4 или 8. Мольное отношение ЛК:ЭГ:ЭД было фиксировано и составляло ЛК:ЭГ:ЭД = 1:3:1 (ЛК - лимонная кислота; ЭГ – этиленгликоль; ЭД – этилендиамин).

Согласно результатам термического анализа предшественников допированного диоксида церия, характеристики термического генезиса материалов, синтезируемых методом сложноэфирных полимерных предшественников, определяются как мольным отношением ЛК/Me в исходном геле, так и химическим составом образца. Температура выгорания органической матрицы уменьшается с уменьшением мольного отношения ЛК:Me и с уменьшением степени допирования диоксида церия, а также снижается в следующем ряду допирующих добавок Mg < La < Gd, что определяется каталитической активностью металла в реакциях окисления органических соединений (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Значения температуры выгорания органической матрицы: а – при варьировании мольного отношения ЛК:Me (M/Ce = 0.2); б – при варьировании содержания допирующей добавки (ЛК/Me = 4)

По данным низкотемпературной адсорбции азота, материалы $Ce_{1-x}M_xO_y$ являются мезопористыми, наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H3. Варьирование мольного отношения ЛК:Me в исходном геле практически не оказывает влияние на текстурные характеристики образцов. После прокаливания при 500°С удельная поверхность полученных носителей составляет 40-95 $м^2/г$, объем пор 0,16–0,20 $см^3/г$, средний диаметр пор 6,4–25,0 нм. К увеличению удельной поверхности $Ce_{1-x}M_xO_y$ образцов приводит наличие добавок La или Gd составе материала и низкое содержание допирующего катиона (x= 0,1–0,2).

Методом рентгенофазового анализа показано, что полученные смешанные оксиды $Ce_{1-x}M_xO_y$ представляют собой твердые растворы замещения с кубической структурой типа флюорита. В случае допирования катионами Gd или La параметр решетки увеличивается из-за замещения ионов церия (0,97 Å) ионами большего радиуса (1,05 Å и 1,16 Å, соответственно), а в случае Mg – уменьшается из-за замещения ионов церия ионом меньшего радиуса (0,72 Å). Введение допирующего катиона в структуру диоксида церия приводит к уменьшению размера кристаллитов. Возможно регулирование значения ОКР в пределах от 5 до 15 нм. Данный параметр уменьшается с увеличением содержания допирующего катиона и в следующем ряду металлов Gd > La > Mg. Изменение состава исходного геля (ЛК/Me = 2-8) не оказывает существенного влияния на величину ОКР.

Таким образом, в результате работы выявлена взаимосвязь между параметрами синтеза и характеристиками материалов $Ce_{1-x}M_xO_y$. Планируется использование $Ce_{1-x}M_xO_y$ в качестве носителей Ni-содержащих катализаторов автотермического риформинга биоэтанола в водородсодержащий газ. Различные текстурные и структурные свойства $Ce_{1-x}M_xO_y$ позволят регулировать дисперсность и окислительно-восстановительные свойства активного металла, и, соответственно, показатели каталитической реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 15-53-45039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмагилов З.Р. и др. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения / Под ред. В.Н. Пармона – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2010. – 246 с.
2. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49 – №6. – С. 886–905.
3. Nahar G., Dupont V. Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria–zirconia supported catalysts: Review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 32 – P. 777–796.
4. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Tret'yakov Yu.D. Nanocrystalline Ceria: Synthesis, Structure-Sensitive Properties, and Promising Applications // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – V. 80 – №. 3 – P. 604–617.
5. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Nanoscale control during synthesis of Me/La_2O_3, $Me/Ce_xGd_{1-x}O_y$ and $Me/Ce_xZr_{1-x}O_y$ (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane // Catalysis Today. – 2013. – T. 210. – P. 10–18.
6. Perez-Hernandez R., Gutierrez-Martınez A., Palacios J., Vega-Hernandez M., Rodrıguez-Lugo V. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO_2-ZrO_2 catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36 – P. 6601–6608.
7. Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdelfar S., Yan Z.-F. Synthesis of ceria doped nanozirconia powder by a polymerized complex method // Journal of Porous Materials. – 2009. – V. 16 – P. 497–505.

ACTIVITY OF PHENOXY-IMINE TITANIUM CATALYSTS IN ETHYLENE POLYMERIZATION: QUANTUM CHEMISTRY APPROACH

S.V. Nikitin[1,2], I.I. Oleinik[2], I.V. Oleinik[2], E..G. Bagryanskaya[2]

[1]Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, 2 Pirogov St., 630090

[2]Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Russia, Novosibirsk, 9 Lavrentiev Ave., 630090

E-mail: snikitin@nioch.nsc.ru

АКТИВНОСТЬ ФЕНОКСИ-ИМИНОВЫХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

С.В. Никитин[1,2], И.И. Олейник[2], И.В. Олейник[2], Е.Г. Багрянская[2]

[1]Новосибирский Государственный Университет, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

[2]Новосибирский Институт Органической Химии, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, 630090

E-mail: snikitin@nioch.nsc.ru

Аннотация. *Методом функционала плотности рассчитаны гомогенные катализаторы для полимеризации этилена на основе фенокси-иминовых комплексов дихлорида титана (IV). Обнаружена взаимосвязь между квантово-химическими параметрами для исходных титановых комплексов, лигандов, а также интермедиатов, возникающих в процессе полимеризации. Установлены корреляции между экспериментальными значениями активности исследуемых катализаторов и рассчитанными значениями энергетических зазоров между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями.*

Polyolefinic materials, such as ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE), attract the attention of both scientists and engineers due to many notable properties, namely: light weight, excellent mechanical strength, chemical inertness, flexibility, resistance to abrasion and recyclability. Nowadays three main types of catalysts are commonly used for preparation of UHMWPE: Ziegler-Natta, metallocene and post-metallocene. Homogeneous single-site catalytic systems based on phenoxy-imine (FI) titanium dichloride complexes of the post-metallocene type with methylalumoxane (MAO) as a cocatalyst turned out to show high activity in coordination polymerization of ethylene (*Fig. 1*) 1.

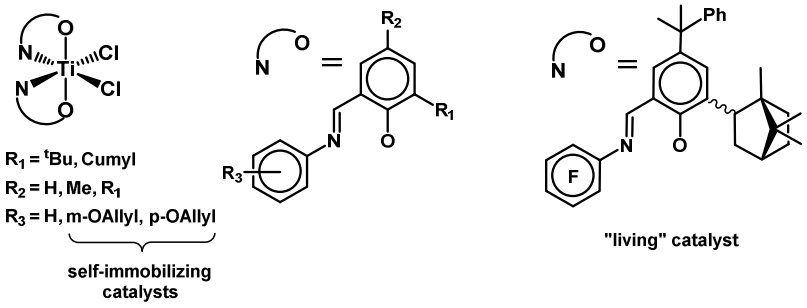


Fig. 1. FI titanium catalysts studied in present work

Chemical structure of such complexes provides synthesis of a variety of compounds, that, in turn, allows for preparation of UHMWPE with various molecular weight distribution, structure and morphology. Recently it was shown that FI titanium catalysts bearing a double bond in the ligand structure are capable for self-immobilization

during the polymerization that makes the final product recyclable via cold formation procedure 1. Furthermore, use of special fluorinated catalysts allows to perform polymerization in controlled "living" mode and, therefore, to synthesize polymers of various well-defined architecture (*Fig. 1*) 1. However, such modifications in the structure of FI ligand far diversely influence on the activity of a catalyst. Thus, synthesis of highly active self-immobilizing FI titanium catalysts for "living" polymerization of ethylene is still an urgent problem.

In pioneering work Fujita et. al. established "ligand-oriented concept" for a design of highly active catalysts in olefin polymerization 2. The authors concluded that FI ligand, being the key factor for such design, must be electronically flexible enough to receive electrons from the coordinated olefin through a metal and to release them whenever it is needed to expedite the olefin insertion process. In terms of quantum chemistry, this means that the ligand must possess a smaller energy gap between HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Nonetheless, there has still not been a simple method for quantitative estimation of activity of a new FI catalyst without any chemical experiments. Moreover, using "ligand-oriented concept", it is impossible to explain much higher activity of FI titanium complexes bearing α-Cumyl (2-(2-phenylpropyl)) groups as compared with their α-^{t}Bu analogues (*Fig. 1*).

For solution of these problems, we employed quantum chemistry calculations on DFT/BP86/SVP level using ORCA 3.0.3 software package. The computations were performed on a parallel platform of LUNARC center for high-performance computing at Lund University, Sweden. Optimal geometries for ligands, octahedral titanium complexes, active cationic species and their π-complexes with ethylene were calculated and compared with corresponding X-ray structures whenever it was possible. Transition states of the propagation reaction were localized and checked via internal reaction coordinates scanning. In case of π-complexes, D3BJ atom-pairwise dispersion correction with Becke-Johnson damping was involved for acceleration of the localization. Energy barriers of elementary stages of the propagation reaction were calculated, and COSMO continuum solvation model was employed for consideration of the solvent effect.

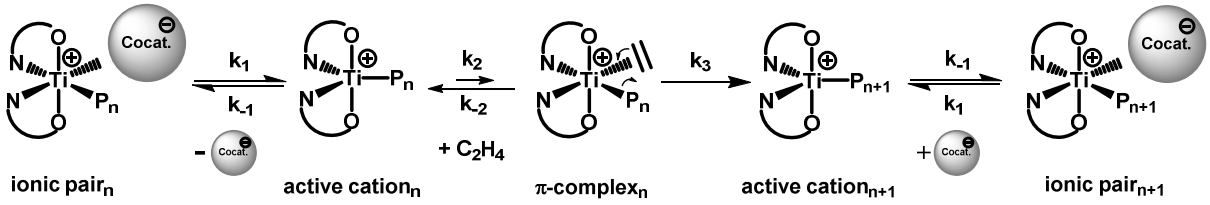


Fig. 2. Chain propagation reaction in ethylene polymerization on FI titanium catalysts

Theoretical analysis of the mechanism of ethylene polymerization on FI titanium complexes showed that chain propagation reaction plays a key role in the activity of the catalysts (*Fig. 2*). The reaction contains three elementary stages: fast dissociation of ionic pairs into active cationic species ($k_{\pm1}$), slow, rate-limiting π-complex formation ($k_{\pm2}$) and fast ethylene insertion into the polymeric chain (k_3). According to Fukui basic principle concerning the nature of chemical reactions, the first stage is predominantly controlled by Coulomb interaction, i.e. the charge distribution in the cation and the steric effect 3. However, variation of the charge distribution in studied titanium complexes was estimated to be no more than 3%. The other two stages − π-complex formation and ethylene insertion − are determined by polarization and delocalization terms, respectively. Changes in both these terms were found to reach 30%. Since π-complex formation is the rate-limiting stage of the whole process, one can conclude that polarization term (determined by inversed HOMO-LUMO gap of the reagent) must be the key factor influencing on the activity of studied catalysts.

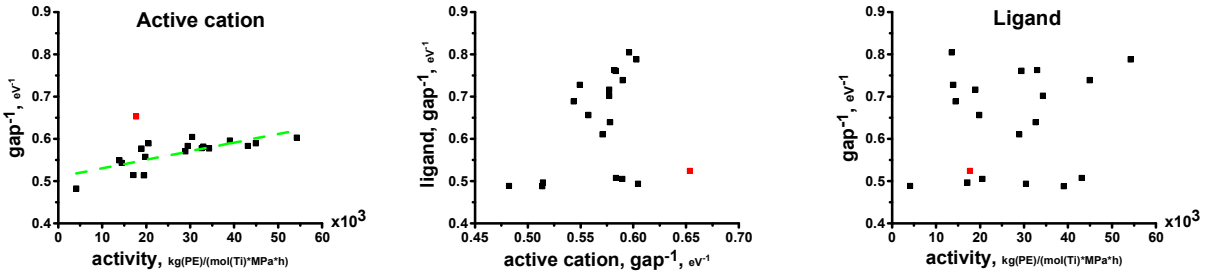


Fig. 3. Correlations between activity and HOMO-LUMO gap for active cations and ligands. "Living" catalyst is depicted with a red dot

In order to confirm this hypothesis, we plotted experimentally measured activities of studied catalysts in ethylene polymerization 1 versus theoretically calculated inversed HOMO-LUMO gap values for cationic species formed from corresponding dichloride complexes during the process. As can be clearly seen from *Fig. 3*, there is a correlation between the experimental and theoretical data. However, it is not so strong because several factors, such as steric effect, self-immobilization and heterogeneity, were not taken into account. It is noteworthy to mention that there is no correlation between inversed values of HOMO-LUMO gap for ligands and corresponding cationic species at all. Therefore, it is hard to estimate the activity of FI titanium catalysts from quantum chemistry calculations of the ligand structure only. On the other hand, using the correlation for cationic species, one can quantitatively predict the activity of FI titanium dichloride complexes with similar structure.

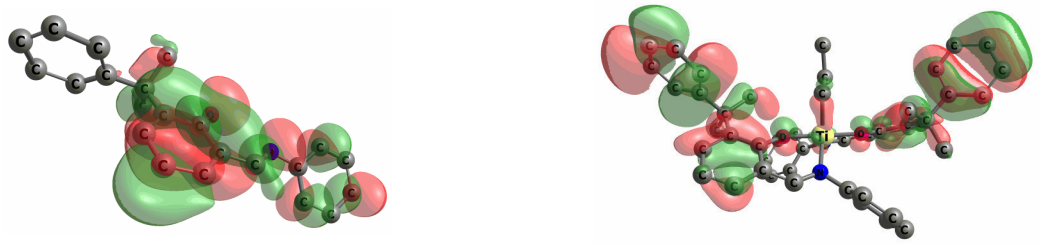


Fig. 4. Calculated HOMOs of the ligand (left) and the active cation (right)

Moreover, the established correlation can explain why FI titanium catalysts with *α*-Cumyl substituents are more active in ethylene polymerization as compared with their *α*-^{t}Bu analogues (*Fig. 4*). Gathering the electron density on their atoms, *α*-Cumyl groups delocalize HOMO of the cationic species (but not the ligand) and, therefore, make it more diffusive. This fact leads to increase of HOMO energy (decrease of the HOMO-LUMO gap) and, finally, results in the growth of the catalytic activity in the polymerization.

Russian Foundation for Basic Research (project No. 15-03-05250 a) and Swedish LUNARC Center for High-Performance Computing are kindly acknowledged for the financial support and provided resources.

REFERENCES

1. Ivancheva, N., et al. (2012). Self-immobilized catalysts for ethylene polymerization based on various phenoxyimine titanium halide complexes. Russian Chemical Bulletin, Vol. 61, No. 4, pp. 836–842.
2. Matsui, S. and Fujita, T. (2001). FI Catalysts: super active new ethylene polymerization catalysts. Catalysis Today, Vol. 66, pp. 63–73.
3. Fukui, K. and Fujimoto, H. (1968). An MO-theoretical interpretation of the nature of chemical reactions. I. Partitioning analysis of the interaction energy. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 41, pp. 1989–1997.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

И.Ю. Никишкин

Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: semenou.semen@yandex.ru

MODELING AND INVESTIGATION OF THE PLASMA TREATMENT OF AMMONIUM CHLORIDE MOTHER LIQUOR

I.Yu. Nikishkin

Scientific Supervisor: Doc., к.ф-.м.н. A.G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: semenou.semen@yandex.ru

Abstract. *This article presents the results of the process simulation plasma processing ammonium chloride stock solutions. The process was conducted in a wide range of temperature and mass fraction of air plasma and coolant. The results can be used in the development of technology for efficient plasma treatment of a variety of radiation-contaminated water and salt wastes as fuel compositions, as well as other liquid radioactive waste produced by the Russian closed nuclear fuel cycle.*

В настоящее время одной из проблем ядерной энергетики является обращение с радиационно-загрязненными отходами. За время многолетней работы предприятий ядерного топливного цикла накоплены и ежегодно образуются огромные объемы низко- и среднеактивных водно-солевых отходов (азотнокислые экстракционные рафинаты, аммиачно-хлоридные маточные растворы, аммиачные маточные растворы и др.), которые размещаются в бассейнах-хранилищах [1].

По действующей технологии, в первую очередь направляют на переработку из бассейнов иловые отложения, которые подвергают обезвоживанию, термообработке (выпаривание и прокалка) для уменьшения объема, а затем на цементирование или битумизацию и далее на длительное хранение или захоронение [2–5]. Данная технология многостадийна и требует значительных трудо- и энергозатрат на их обработку.

Плазменная обработка является одностадийным, гибким и наиболее универсальным методом обработки водно-солевых растворов для получения как простых, так и сложных оксидов металлов многоцелевого назначения [6]. Основными достоинствами данного способа является: высокая скорость процесса; большое число каналов воздействия на физико-химические свойства целевых продуктов; возможность синтеза сложных оксидных соединений, а также высокая химическая активность получаемых целевых продуктов. Однако плазменная обработка только водно-солевых растворов требует огромных энергозатрат на их обработку (2–4 МВт·ч/т).

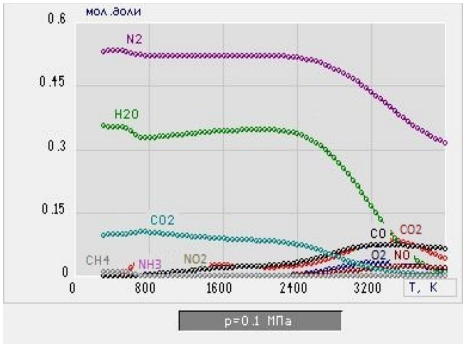
Существенное снижение энергозатрат на процесс плазменной обработки водно-солевых растворов (отходов) может быть достигнуто при их обработке в виде оптимальных по составу диспергированных горючих водно-солеорганических композиций [7].

В работе представлены результаты термодинамического моделирования процесса обработки в воздушной плазме водно-солевых отходов в виде аммиачно-хлоридных маточных растворов, имеющих следующий характерный состав (г/л): ВСО (NH_4NO_3 – 70-80; $Ca(NO_3)_2$ – 20; $CaCl_2$ – 5; NH_4Cl – 4; ПАВ – 0,2-0,3; U – менее 0,002; H_2O – остальное) [5].

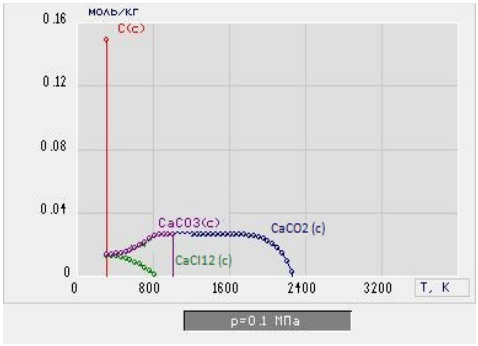
На первом этапе проведен расчет показателей горючести различных по составу водно-солеорганических композиций на основе ВСО и этанола (ацетона) и определена горючая композиция, имеющие низшую теплоту сгорания не менее 8,4 МДж/кг и обеспечивающая энергоэффективную плазменную обработку данных отходов: ВСОК (67 % ВСО : 37 % этанол).

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки ВСОК в воздушной плазме. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком диапазоне температур (300÷4000 К) и массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (10 %–90 %). Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA».

При этом, для каждой водно-органической композиции подбиралась такая минимальная массовая доля воздуха, которая обеспечивала полное окисление органического растворителя (ацетон, спирт). На рисунке 1 представлены характерные равновесные составы основных газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки ВСОК в воздушной плазме при массовой доле воздушного теплоносителя 74%.



а

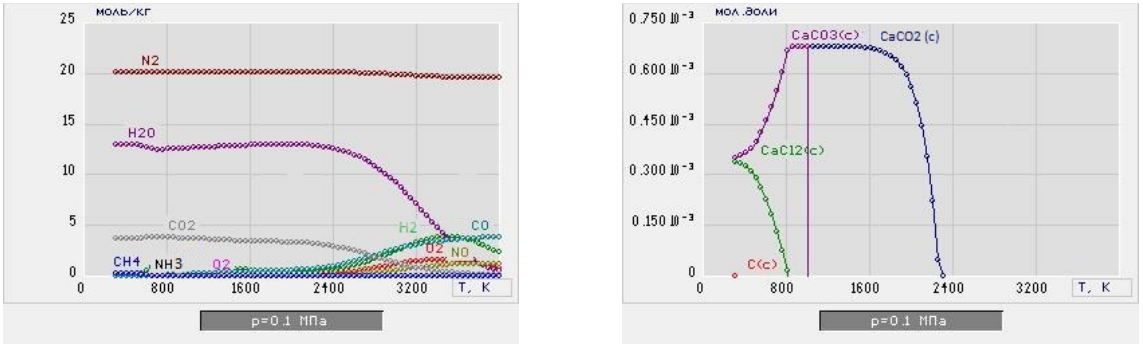


б

Рис. 1. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки водно-солевых отходов в виде ВСОК в воздушной плазме (26 % Воздух : 74% ВСОК)

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 74 % основными газообразными продуктами плазменной обработки данных отходов в виде ВСОК при температурах до 1500 К являются N_2, H_2O, и CO_2. При температурах до 800 К образуется значительное количество сажи С(с) в конденсированной фазе, а в интервале температур 800-1500 К основными продуктами в конденсированной фазе являются CaO(c) и $CaCO_3$,

На рисунках 2,а и 2,б представлены характерные равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов плазменной обработки отходов в виде ВСОК при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 75 %.



а б

Рис.2. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной обработки водно-солевых отходов в виде ВСОК в воздушной плазме (25 % Воздух : 75 % ВСОК)

Увеличение массовой доли воздушного теплоносителя с 74 % до 75 % не приводит к существенному изменению состава основных газообразных N_2, H_2O, и CO_2) и конденсированных продуктов (CaO(c) и $CaCO_3$), но приводит к почти полному исчезновению сажи C(c) в составе конденсированных продуктов.

Отсутствие сажи C(c) и незначительное количество CO, NO, NO_2 указывает на то, что процесс плазменной обработки ВСОК при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 75 % будет идти в экологически безопасном режиме.

Таким образом, на основе результатов термодинамического моделирования исследуемого процесса показано, что их обработка в виде оптимальных по составу ВСОК может обеспечить не только их одностадийную и энергоэффективную обработку в воздушной плазме, но и позволит многократно сократить объемы отходов.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке энергоэффективной технологии плазменной обработки различных радиационно-загрязненных водно-солевых отходов в виде горючих композиций, а также других жидких радиоактивных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пантелеев Ю.А., Александрук А.М., Никитина С.А., Макарова Т.П., Петров Е.Р., Богородицкий А.Б., Григорьева М.Г. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов. – Л.: Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина, 2007. – Т. XII. – С. 124–147.
2. Никифоров А.С., Кулиниченко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 512 с.
4. Туманов Ю.Н., Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 760 с.
5. Karengin A.G., Karengin A.A., Novoselov I.Yu., Tundeshev N.V.. Calculation and Optimization of Plasma Utilization Process of Inflammable Wastes after Spent Nuclear Fuel Recycling, Advanced Materials Research, Volume 1040 (2014) 433–436.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА $LiFeO_2$

Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко

Научный руководитель: зам. директора по научной работе ИНК, д.ф-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

INVESTIGATION THE INFLUENCE OF MECHANICALLY ACTIVATED OF INITIAL REAGENTS ON THE SOLID STATE SYNTHESIS OF LITHIUM FERRITE $LiFeO_2$

E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

Abstract. *In this paper, the influence of mechanical activation of Li_2CO_3-Fe_2O_3 initial reagents on the non-isothermal synthesis of $LiFeO_2$ lithium ferrite was studied by TG/DSC methods. The mechanical activation was carried out in AGO 2C planetary mill using steel vial and grinding balls for 60 minutes. It was shown that the preliminary mechanical activation of Li_2CO_3-Fe_2O_3 mixtures increases the activity of the solid-phase reaction system that enables to significantly reduce the temperature of the thermal synthesis of $LiFeO_2$ lithium ferrite.*

Введение. В последнее время литиевый феррит ($LiFeO_2$) привлек значительный интерес из-за своих возможных технологических применений, например, в качестве катодного материала в перезаряжаемых литиевых батареях, вследствие его более низкой токсичности и стоимости, относительно $LiNiO_2$ и $LiCoO_2$[1]. Технология твердофазного синтеза является основным методом получения материалов такого класса. Однако в классическом исполнении эффективность крайне неудовлетворительна, из-за недостаточной однородности химического состава исходных реакционных смесей. Известно, что механическая активация в высокоэнергетических шаровых мельницах является одним из способов приготовления порошковых материалов в высокодисперсном состоянии и с разупорядоченной структурой. Полученные таким образом порошки имеют высокую реакционную способность и позволяют получать конечные высокодисперсные продукты при меньших температурах и длительностях термической обработки[2]. При этом в литературе имеется мало сведений по получению литиевого феррита с применением механической обработки[3].

В данной работе приведены результаты исследований влияния механической активации исходных реагентов карбоната лития (Li_2CO_3) и оксида железа (α-Fe_2O_3) на процесс твердофазного синтеза $LiFeO_2$.

Методика эксперимента. В качестве исходных реагентов служили оксид железа Fe_2O_3 (марки ЧДА) и карбонат лития Li_2CO_3 (марки ХЧ). Соотношение исходных компонентов в реакционной смеси рассчитывали по уравнению:

$$Li_2CO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2LiFeO_2 + CO_2\uparrow$$

Механическая активация исходных реагентов проводилась в планетарной мельнице АГО-2С с использованием стаканов и шаров из нержавеющей стали в течение 60 минут. Ферритизующий обжиг, как исходных, так и механоактивированных реакционных смесей осуществлялся с помощью синхронного термического анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия) при неизотермическом режиме в температурном диапазоне (20-900) °С. Одновременно проводились термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) измерения исследуемых образцов.

Результаты эксперимента. На рисунке 1 представлен график ТГ/ДСК измерений немеханоактивированной смеси исходных реагентов Li_2CO_3 и α-Fe_2O_3 с молярным соотношением реагентов 1:1. Согласно дифференциальной ТГ кривой (ДТГ), можно выделить две стадии, которые характеризуются потерей веса с соответствующими эндотермическими пиками на ДСК кривой. Для первой стадии характерно основное изменение веса в диапазоне температур ~ (460-700)°С, при котором наблюдается широкий пик ДСК кривой при максимуме ~ 620 °С. Так как эта стадия отсутствует при отдельном нагревании Li2CO3, поэтому, ее появление в нагреваемой смеси Li_2CO_3-Fe_2O_3 обусловлено взаимодействием оксида железа и карбоната лития.

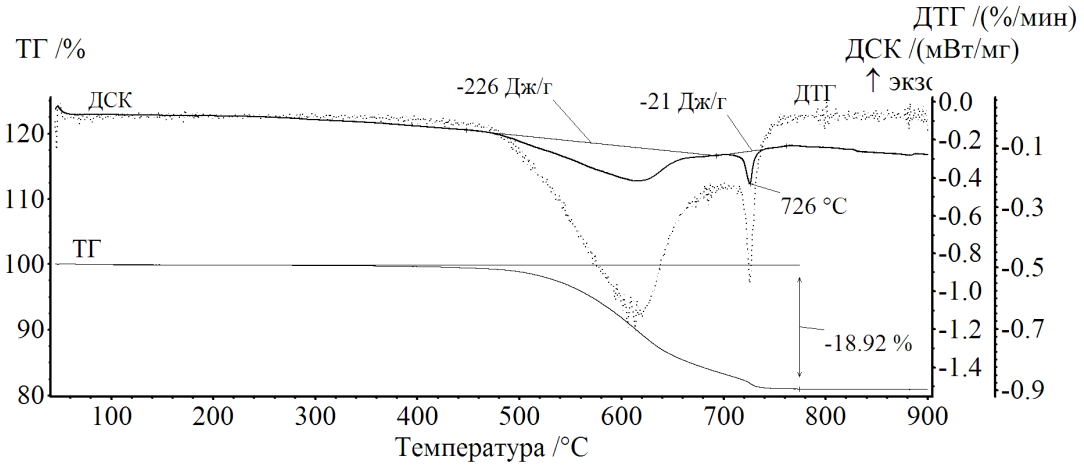


Рис. 1. Кривые ТГ/ДСК для немеханоактивированной реакционной смеси

Вторая стадия происходит при температурах выше ~ 700 °С, в которой скорость разложения карбоната лития резко возрастает. В данной области наблюдается острый эндотермический пик ДСК при ~ 726 °С. В соответствии с литературными данными данная область совпадает с температурой плавления Li_2CO_3, которая составляет ~730 °С. По завершении второй стадии масса образца стабилизируется. При этом, общая потеря веса соответствует расчетному количеству CO_2, которое должно выделиться при полном разложении Li_2CO_3 в исследуемой смеси.

На рисунке 2 представлены ТГ/ДСК кривые механоактивированной смеси исходных реагентов Li_2CO_3 и α-Fe_2O_3. Можно выделить, что для механоактивированной смеси характерна потеря массы в одну стадию, которой соответствует широкий эндотермический пик, на ДСК кривой при ~522 °С. Основная потеря массы происходит в более низком интервале температур ~(400-620) °С, нежели для немеханоактивированной смеси [4].

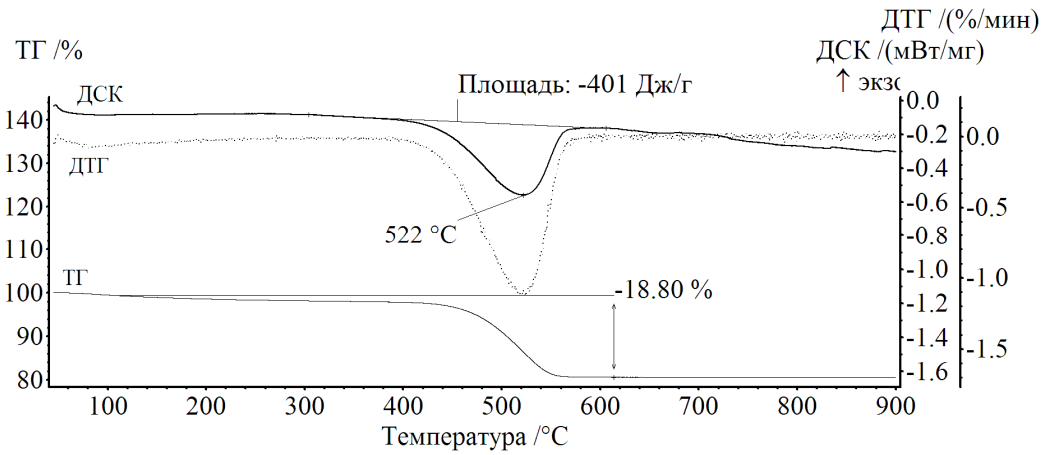


Рис. 2. Кривые ТГ/ДСК для механоактивированной реакционной смеси

Сравнивая полученные графики можно сделать вывод: независимо от способа подготовки реакционной смеси кривые ТГ обнаруживают размытый весовой спад, начинающийся с температуры ~450 °C для исходной смеси и ~400 °C – для механоактивированной смеси. Этим весовым спадам соответствуют эндотермические пики на кривых ДСК, которые хорошо коррелируют с зависимостями ДТГ. Указанные весовые изменения обусловлены взаимодействием оксида железа и карбоната лития и, как показывают данные по масс-спектрометрии, сопровождаются выделением углекислого газа с соответствующей потерей массы. Поскольку температура плавления Li_2CO_3 равна 730 °C, то это взаимодействие имеет диффузионный характер. Расчетное изменение веса образца за счет улетучивания CO_2 составляет ~18.8 масс.%, что согласуется с ТГ данными. Таким образом, механическая активация смеси исходных реагентов Li_2CO_3-Fe_2O значительно увеличивает реакционную активность твердофазной системы, что дает возможность существенно снизить температуру термического синтеза литиевого феррита $LiFeO_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakurai Y., Arai H., Okada S., Yamaki J. Low temperature synthesis and electrochemical characterization of $LiFeO_2$ cathodes. // J. Power Sources. – 1997. – 68. – pp. 711–715.
2. Berbenni V., Marini A., Matteazzi P., Ricceri R., Welham N. Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated Li2CO3-Fe_2O_3 mixtures. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – 23. – pp. 527–536.
3. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д, Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. –472 с.
4. Surzhikov A. P., Lysenko E. N., Vlasov V. A., Malyshev A.V., Nikolaev E.V. Thermal analysis study of solid-state synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrite from mechanically activated reagents // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – 122. – № 3. – pp. 1347–1353.

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА С ДОБАВКОЙ ZrO_2

С.А. Николаева, Е.Н. Лысенко

Научный руководитель: зам. директора по научной работе ИНК, д.ф-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: sal17@tpu.ru

DILATOMETRIC RESEARCH INTO THE SINTERING PROCESSES OF LITHIUM FERRITE WITH ADDITION OF ZrO_2

S.A. Nikolaeva, E.N. Lysenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia,Tomsk,Lenina, 30,634050,

E-mail: sal17@tpu.ru

Abstract. *By means of dilatometry method, mechanisms of the sintering of lithium ferrite $LiFe_5O_8$ with the addition of ZrO_2 (1 and 2 wt%) have been examined. The samples were prepared by standard ceramic technology. The zirconium dioxide was added to synthesized powder by mixing in planetary ball mill, and then the composite powders were sintered at temperatures of 1100°C. It was found that the addition of zirconium dioxide affect on sintering rate and density of the samples.*

Среди большого разнообразия ферритовых материалов для СВЧ, широкое распространение получил литиевый феррит (**$LiFe_5O_8$**). Ряд замещенных литиевых ферритов нашли применение в различных СВЧ и ВЧ устройствах благодаря высокой температуре Кюри (выше 600°С) и намагниченности насыщения (около 3600Гс) [1]. Важным параметром для таких ферритовых систем является высокое электрическое сопротивление ($\rho > 10^6$ Ом·см), обеспечивающее малые диэлектрические потери материала. Получение $LiFe_5O_8$ по стандартной керамической технологии ранее было широко изучено [2].

Ранее было показано [3], что ZrO_2 в небольших количествах можно использовать как эффективную добавку при изготовлении некоторых ферритовых материалов, которая заметно влияет на микроструктуру и магнитные свойства ферритов. Так было установлено, что введение ZrO_2 (не более 5% масс.) в состав ферритов увеличивает значения начальной магнитной проницаемости и уменьшает магнитные потери [4], а также приводит к улучшению механических свойств, например, прочность на изгиб, микротвердость, трещиностойкость. В [5] показано, что добавка диоксида циркония вносит изменения и в электропроводность литиевого феррита.

В данной работе методом дилатометрии проведено исследование кинетических закономерностей спекания литиевого феррита с содержанием добавки диоксида циркония ZrO_2 (1% и 2% по массе).

Литиевый феррит был приготовлен по стандартной керамической технологии. Оксид железа Fe_2O_3 и карбонат лития Li_2CO_3 использовались как исходные реагенты в соотношении 5:1. Порошки перед смешиванием проходили сушку в сушильном шкафу 3 часа при температуре 200°С. Перемешивание

приготовленной смеси проводили в течении 10 минут в шаровой планетарной мельнице. Синтез полученной смеси был проведен при температуре 800°С в течение 120 минут в стандартной лабораторной печи "HimLabo". Синтезированный порошок литиевого феррита разделили на три партии. Порошок литиевого феррита из первой партии оставили без добавок (образец 1). К синтезированному порошку из второй партии добавили ZrO_2 1% по массе (образец 2) и к порошку из третьей партии был добавлен ZrO_2 2% по массе (образец 3). Для того чтобы обеспечить равномерное распределение ZrO_2 во всем объеме порошка литиевого феррита было проведено перемешивание в шаровой планетарной мельнице при нагрузке 60g в течение 20 минут.

Полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 9 мм и толщиной 2,7 мм, масса таблетки составила 0,5 грамм. Холодное одностороннее прессование осуществлялось на гидравлическом прессе ПГр-10 при постоянном давлении 200МПа в течение трёх минут.

Уплотнение исследуемых образцов в процессе их нагрева с постоянной скоростью и последующей изотермической выдержкой исследовали методом дилатометрии с помощью высокочувствительного дилатометра DIL 402C. Нагревание до температуры спекания t = 1100°С осуществляли в воздушной среде со скоростью 10 град./мин. Время изотермической выдержки составило 120 минут. Плотность спеченной керамики определяли по геометрическим параметрам.

На рисунке 1 представлена дилатограмма спекания литиевого феррита с добавкой диоксида циркония ZrO_2 (1% и 2% по массе) при t = 1100°С в течение 120 минут. Прежде всего следует отметить, что спекание литиевого феррита носит многостадийный характер. Основной вклад в усадку образцов при их спекании вносят более высокотемпературные стадии, что согласуется с литературными данными [6]. Из рисунка видно, что заметное уплотнение феррита начинается при температуре выше 800°С. Кривые линейной усадки (1-3) показывают, что добавка диоксида циркония влияет на процесс спекания литиевого феррита. Из представленного графика видно, что процесс уплотнения происходит быстрее для образца 1 (кривая 1), т.е. для чистого литиевого феррита без добавок. С увеличением содержания ZrO_2 скорость спекания уменьшается, тем сильнее, чем больше концентрация введенной примеси (кривые 2 и 3).

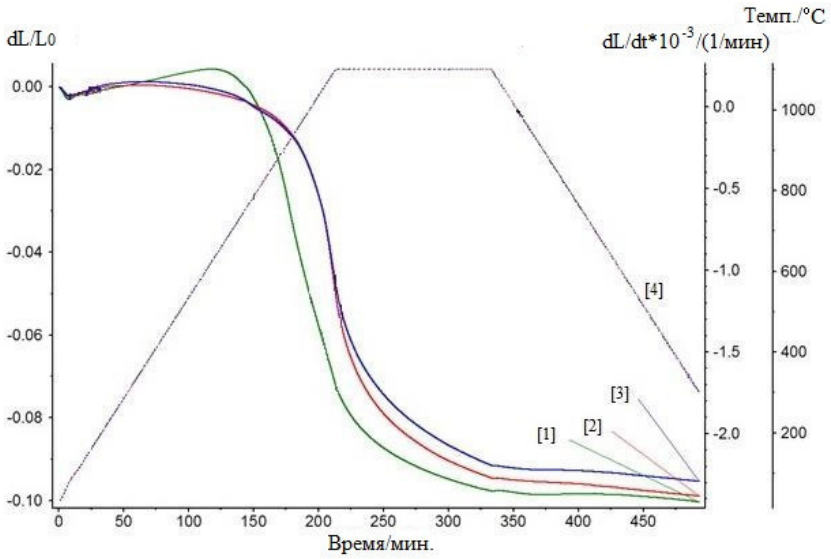


Рис. 1. Дилатограмма спекания литиевого феррита. Кривые линейной усадки (1-3): 1-образец 1; 2-образец 2; 3-образец 3. Температурный режим спекания - 4

Для исследуемых образцов была рассчитана плотность по геометрическим параметрам. В таблице 1 представлена плотность литиевого феррита. Для расчета плотности была использована формула: $\rho = \frac{m}{V}$, где $V = \pi r^2 h$.

Таблица 1

Плотность образцов литиевого феррита

Образец	Содержание ZrO_2, %	Плотность, г/см^3
1	0	4,06
2	1	4,03
3	2	3,85

Из представленных данных таблицы 1 видно, что наибольшим значением плотности обладает образец без добавки ZrO_2. Увеличение процентного содержания диоксида циркония в литиевом феррите ведет к снижению плотности образцов. Сравнивая полученные результаты, можно говорить о том, что добавка ZrO_2 влияет как на скорость спекания образцов, так и на их плотность.

Таким образом, результаты исследования показали, что данные по плотности исследуемых образцов согласуются с дилатометрическими измерениями, из которых следует уменьшение плотности образцов с увеличением добавки диоксида циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White G.O, Patton C.E. Magnetic properties of lithium ferrite microwave materials // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1978. V.9. – P. 299.
2. Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vasiljeva O.G., Pritulov A.M. Influence of mechanical activation of initial reagents on synthesis of lithium ferrite // Russian Physics Journal. – 2012. –V.6. – P.672–677.
3. Wang Sea-Fue, Yang Hsiao-Ching, Hsu Yung-Fu, Hsieh Chung-Kai. Effects of SnO_2,WO_3, and ZrO_2 addition on the magnetic and mechanical properties of NiCuZn ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V.374. – P. 381–387.
4. Sattar A.A., El-Sayed H.M., Agami W.R. and Ghani A.A. Magnetic Properties and Electrical Resistivity of Zr^{4+} Substituted Li-Zn Ferrite // American J. of Appl Sci. – 2007. – V.4. – P. 89–93
5. Lamonova S.A., Surzhikov A.P., Lysenko E.N. Electrical properties of lithium ferrite with addition of ZrO_2 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. V.110.
6. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А. Дилатометрические исследования процессов спекания композиционной керамики из ультрадисперсных порошков системы zro2(y)-al2o3 при различных температурно-временных режимах обжига // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – Т.16 – №4. С. 93–97.

СВС ПОРИСТОЙ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ. ВЛИЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕСС

А.В. Овчинников[1], Н.С. Пичугин[1]

Научный руководитель: к.т.н. А.С. Мазной[2]

[1]Томский научный центр СО РАН,

Россия, Томск, пр. Академический, 10/4

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, Томск, пр. Ленина, 36.

E-mail: maznoy_a@mail.ru

COMBUSTION SYNTHESIS OF POROUS SIALON CERAMICS. PROCESS INTENSIFICATION BY MEANS OF ADDING FLUORINE-CONTAINING AGENT.

A.V. Ovchinnikov[1], N.S. Pichugin[1]

Scientific Supervisor: PhD A.S. Maznoy[2]

[1] Tomsk Scientific Center SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskiy av., 10/4, 634055

[2] National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: maznoy_a@mail.ru

Abstract. *Intensification of combustion synthesis of porous sialon ceramics by means of adding fluorine-containing agent $Al_2SiO_4(F;OH)_2$ was investigated. It was found that adding of 1 % of the agent allows one to obtain porous sialon ceramics with the conversion rate close to 1. Moreover, the use of the agent makes it possible to perform the combustion synthesis of the samples which does not react in the self-sustaining regime at all other things being equal.*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез является перспективным методом синтеза азотсодержащей керамики [1]. Синтез сиалона происходит при распространении по порошковому образцу, размещённому в атмосфере азота, волны горения – узкой зоны, где локализуется экзотермическая реакция образования целевого продукта. Для этого порошковые смеси должны содержать компоненты, которые при взаимодействии с азотом выделяют тепло, обеспечивающее реализацию процесса синтеза – это алюминий и кремний. Ключевым условием получения продукта является усвоение реакционной шихтой необходимого количества азота. Для этого нужно либо сразу поместить в поры образца весь требуемый азот, что требует применения давлений уровня ГПа, либо при низких давлениях обеспечить постоянный приток новых порций газа к зоне реакции. Последний вариант называют фильтрационным режимом СВС либо фильтрационным горением. Классическим способом повышения степени азотирования продуктов СВС является разбавление шихты конечным продуктом реакции. Использование специальных добавок (фториды, хлориды, азиды и пр.) также позволяет увеличить степень азотирования продуктов синтеза [2]. Например, при разложении топазового концентрата $Al_2SiO_4(F;OH)_2$ в зоне прогрева волны СВС выделяется фтористый водород HF [3]. При температуре выше 1100 ^oC вероятно взаимодействие фтористого водорода с оксидом кремния с

образованием тетрафторида кремния SiF_4, который при взаимодействии с азотом образует нитрид кремния и интенсифицирует процесс азотирования через парогазовую фазу. В данной работе экспериментально исследовался влияние добавки топазового концентрата на процесс СВС пористой сиалоновой керамики, организованный в режиме принудительной фильтрации газового реагента.

Экспериментальные исследования проводились на примере порошковой системы, нормированной на получение β-сиалона со степенью замещения $z = 2$. Реакционные составы нормировались по формуле:

$$(100-\mu)\%(30{,}3\%SiO2+42.49\%Si+27.21\%Al)+ \mu\%Si4Al2O2N6+9\%Al \quad (1)$$

где μ – степень разбавления инертной добавкой. В качестве исходных реагентов использовались порошок алюминия марки АСД-4 (< 10 мкм, РусАл), кремний марки КР-1 (< 10 мкм) природный кварцевый песок (состав 98,15% SiO_2, 0,67%Al_2O_3, < 10 мкм), в качестве термически инертного разбавителя использовался порошок $Si_4Al_2O_2N_6$ ($z = 2$), которые изготавливался самостоятельно по схеме, описанной в [4].

Процедура синтеза в проточном реакторе организуется по методике, описанной в [5]. Использовались цилиндрические образцы массой 100 г, высота 100 мм, диаметр 40 мм, пористость 65%, начальное давление газа в реакторе P_0 = 870 кПа, начальный расход газа Q_0 = 0,26 г/с при организации спутной фильтрации.

На рисунке 1 представлены зависимости макрокинетических параметров горения от степени разбавления *м*; при μ > 55% в состав шихты вводился 1 % $Al_2SiO_4(FOH)_2$.

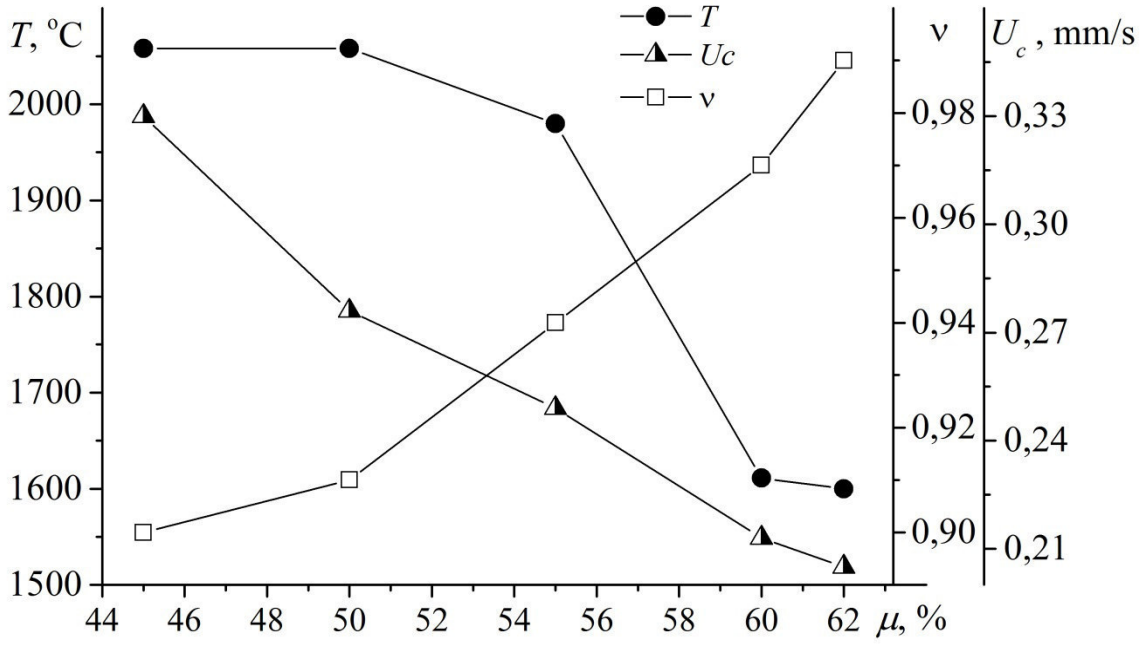


Рис. 1. Зависимости макрокинетических параметров горения (максимальная температура в волне СВС T_{max}, скорость горения U_C и степень азотирования ν) от степени разбавления μ. При μ >55% в состав шихты вводился 1 % $Al_2SiO_4(F;OH)_2$. Пористость образцов 65%, давление газа 870 кПа, расход газа 0,26 г/с при организации спутной фильтрации

Установлено, что максимальная температура синтеза с ростом значения μ до 55 % снижалась незначительно, а при значениях $\mu > 55$ % синтез не протекал. В структуре синтезированных материалов с $\mu = 45\%$ присутствуют усадочные трещины и полости, что свидетельствует о сплавлении реакционного вещества в высокотемпературной зоне волны СВС. По-видимому, это ограничивает степень азотирования данных составов из-за снижения реакционной способности вещества. Подобных изменений структуры на составах с $\mu > 55\%$ не наблюдалось. Данные составы характеризуются сохранением исходной поровой структуры реакционного образца в процессе синтеза.

Введение 1% топазового концентрата в образцы со степенью разбавления $\mu > 55\%$ позволило реализовать самораспространяющийся высокотемпературный синтез с достижением степени азотирования продуктов реакции $\nu = 0{,}99$ при степени разбавления $\mu = 62\%$. Недостижимость значения $\nu = 1$ связано с низкой реакционной способностью тонкого слоя на внешней поверхности образца, что связано с теплопотерями в стенки реактора. Расчёты показывают, что при толщине данного слоя в 0,5 мм, степень азотирования составит $\nu = 1$ для материала с $\mu = 62\%$. Согласно данным анализов, синтезированные материалы являются однофазными сиалонами расчётного состава.

Установлено, что добавка 1 % топазового концентрата позволяет получать пористые сиалоновые материалы со степень азотирования близкой к 1, причём использование добавок позволяет провести синтез составов, не реагирующих в автоволновом режиме при прочих равных условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (мол_а 14-03-31474)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnov K. L., Borovinskaya I. P. Combustion synthesis of sialon-based ceramic composites // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003 – V. 42. – pp. – 596–602.
2. Wilmański, A., Bućko, M.M., Pędzich, Z. Szczerba, J. Salt-Assisted SHS Synthesis of Aluminium Nitride Powders for Refractory Applications // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2014. – V. 2. – pp. – 26–31.
3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридосодержащих керамических материалов / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.И. Верещагин.- Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
4. Shahien M., Radwan M., Kirihara S., Miyamoto Y., Sakurai T. Combustion synthesis of single-phase beta-sialons (z=2-4) // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30. – № 9. – pp. 1925–1930.
5. Maznoy A. S., Kirdyashkin A. I., Gabbasov R. M. Combustion synthesis of porous oxynitride materials under conditions of forced filtration of reacting gas // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2016. – V. 95. – pp. 264–271.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЧИСТЫХ СПИНОВЫХ ФУНКЦИЙ В DFT РЕШЕНИЯХ С НАРУШЕННОЙ СПИНОВОЙ СИММЕТРИЕЙ В БАЗИСЕ ПАРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Д.А. Овчинников, С.Ф. Рузанкин, И.Л. Зильберберг
Научный руководитель: д.х.н. И.Л. Зильберберг
Новосибирский государственный университет,
Россия, г.Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090
E-mail: dima_ovchin@mail.ru

SPIN-PROJECTED FUNCTIONS IN THE BASIS OF PAIRED ORBITALS FOR BROKEN SYMMETRY DFT CALCULATIONS

D.A. Ovchinnikov, S.Ph. Ruzankin, I.L. Zilberberg
Scientific Supervisor: Dr. I.L. Zilberberg
Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogov str., 2, 630090
E-mail: dima_ovchin@mail.ru

Abstract. *Spontaneous symmetry breaking accounts for static electron correlation (for example in transition metal-oxides). It is important to take into consideration admixtures of higher spin components due to high spin contamination of BS calculation. Transformation of standard unrestricted orbitals to paired orbitals basis (Lowdin-Amas-Hall) allows to decompose unrestricted determinant into combination of restricted determinants each of which can be easily decomposed into spin eigenfunctions.*

Спонтанное нарушение спиновой симметрии (BS-DFT) в решениях уравнений Кона-Шэма отражает эффект сильной статической электронной корреляции (например, в случае антиферромагнитного связывания спинов), что широко используется в расчётах молекулярных магнетиков и комплексов, содержащих металл-бирадикалы типа [•M-O•] [1]. При интерпретации BS-решений возникает вопрос об оценке весов различных конфигураций и о степени влияния на результаты примесных состояний с более высоким спином, по построению присутствующих в детерминанте Кона-Шэма [2,3]. Для ответа на этот вопрос в представленной работе используется переход к базису парных орбиталей Лёвдина-Амоса-Холла [5]. Частично перекрывающиеся парные орбитали ($0 < \langle a|b\rangle < 1$) определяют как статические корреляционные эффекты, так и спиновую примесь. Разложение b-орбиталей по a-орбиталям позволяет представить неограниченное решение в виде комбинации ограниченных детерминантов (рисунок 1,2) [6,7]:

$$b_i = \gamma_i a_i + \bar{\gamma}_i \bar{a}_i,$$

$$\Psi^U = C^0 D^0 + \Sigma_{i=1}^{k} C_i^1 D_i^1 + \Sigma_{i<j}^{k-1} C_{ij}^2 D_{ij}^2 + \ldots + C^k D^k.$$

Здесь D – ограниченные детерминанты с увеличивающимся от 0 до k количеством частично перекрывающихся пар орбиталей $a\alpha$ и $a\beta$, C – коэффициенты разложения. Поскольку на практике число k оказывается небольшим, парный анализ решений становится простым и прозрачным [6,7]. Собственно спиновое проектирование применятся только к детерминантам D^m (m = 1,k) с существенным весом.

Выделив из D^m спиновые компоненты $\varphi_i(S=M_S)$, можно получить функцию чистого спинового состояния [8,9,10].

Описанная процедура применена для анализа оксильных [•Fe^{III}-O•] и феррильных состояний [Fe^{IV}=O] группы $[FeO]^{2+}$ в модельных гидроксокомплексах железа $FeO(OH)_2$ и $Fe_4O_4(OH)_3O$, рассмотренных на уровне UB3LYP/6-311++G(d,p) (таблица 1).

Более активное в активации C-H связей оксильное состояние проявляется только в BS-решениях с большой спиновой примесью и характеризуется большей длиной связи Fe-O и отрицательной малликеновской спиновой плотностью (ρ_s) на атоме кислорода. Для мономера BS-решение с $M_S = 2$ даёт вклады состояний [Fe^{IV}=O] и [•Fe^{III}-O•] (возникающих из детерминантов D^0 и D^1) около 21% и 66%, соответственно. Для тетрамера $Fe_4O_4(OH)_3O$ ($M_s = 19/2$) это 36% и 61%. Вес примесного состояния составляет 13% и 3%. Важным индикатором оксила является отрицательная спиновая поляризация оксо-центра: более высокая отрицательная ρ_s соответствует более высокому вкладу оксильного состояния. Таким образом, на описанных примерах показано, что BS-подход может быть эффективным средством описания высокореакционных металл-бирадикальных центров.

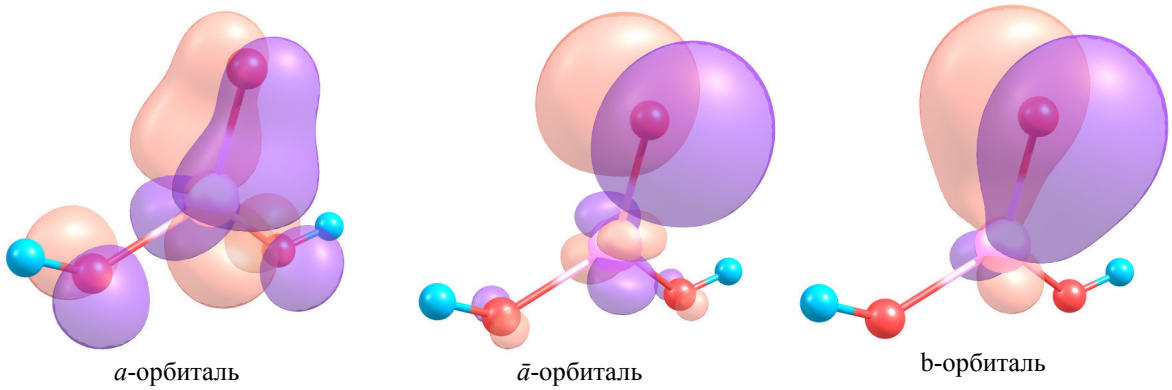


Рис. 1. Парные орбитали комплекса $FeO(OH)_2$

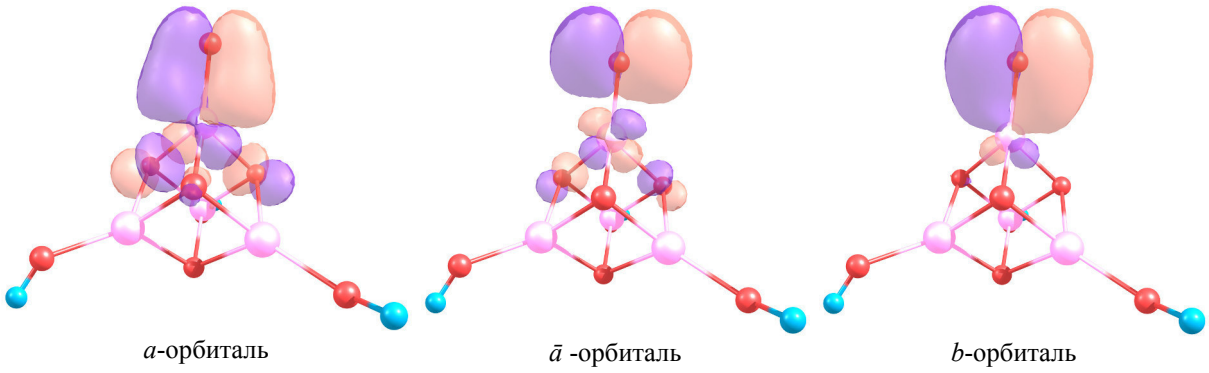


Рис. 2. Парные орбитали комплекса $Fe_4O_4(OH)_3O$

Таблица 1

Энергия, доля поляризованного состояния, спиновая примесь и спиновая плотность на атомах кислорода и железа для комплексов $FeO(OH)_2$ *и* $Fe_4O_4(OH)_3O$

		E, ккал/моль	W_p	$\langle S^2\rangle - S_z(S_z+1)$	$\rho_s(O)$	$\rho_s(Fe)$
$FeO(OH)_2$	Ferryl ($Fe_{IV}=O$)	0,00	0,030	0,045	0,587	3,128
	Oxyl ($Fe_{III}-O^{\bullet}$)	25,12	0,759	0,799	-0,670	4,100
$Fe_4O_4(OH)_3O$	Ferryl ($Fe_{IV}=O$)	0,00	0,081	0,128	0,377	3,281
	Oxyl ($Fe_{III}-O^{\bullet}$)	2,51	0,632	0,689	-0,471	3,900

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamaguchi, K., Shoji, M., Saito, Y., Isobe, H., Yamada, S., Nishihara, S., Kawakami, T., Kitagawa, Y., Yamanaka, S., & Okumura, M. Theory of chemical bonds in metalloenzymes - Manganese oxides clusters in the oxygen evolution center // AIP Conference Proceedings, – 2012. – № 1504. – P. 63–79.
2. Harriman, J.E. Natural Expansion of the First-Order Density Matrix for a Spin-Projected Single Determinant // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – № 40(10). – P. 2827–2839.
3. Ovchinnikov, A.A., & Labanowski, J.K. Simple spin correction of unrestricted density-functional calculation // Physical Revew. – 1996. – № 83(3). – P. 3946–3952.
4. Amos, A.T., & Hall, G.G. Single Determinant Wave Functions // Proceedings of the Royal Society. – 1961. – № 263. – P. 483–493.
5. Ruzankin, S.Ph., Lyskov, I., & Zilberberg, I.L. Net Spin and Polarization Components of the Spin Density for the Single Determinant in the Basis of Paired Orbitals // International Journal of Quantum Chemistry. – 2012. – №112. – P. 3052–3058.
6. Zilberberg, I.L., & Ruzankin, S.Ph. Expansion of the unrestricted determinant in the basis of paired orbitals // Chemical Physics Letters. – 2004. – № 394. – P. 165–170.
7. Zilberberg, I.L., Ruzankin, S.Ph., Malykhin, S., & Zhidomirov, G.M. Unrestricted density functional theory of the bonding between NO radical and ferrous ion. Chemical Physics Letters. – 2004. – № 394. – P. 392–396.
8. Pauncz, R. The construction of spin eigenfunctions: an exercise book. Springer Science+Business Media New York, 2000.
9. Pauncz, R. Spin eigenfunctions: construction and use. Plenum press New York and London, 1979.
10. Sasaki, F., & Ohno, K. Spin-Component Analysis of Single-Determinant Wavefunctions // Journal of Mathematical Physics. – 1963 – № 4(9). – P. 1140–1147.

VERBUNDKERAMIK AUF DER BASIS VON ALUMINIUMNITRID

A.S. Orechov

Wissenschaftsbeteuerin: Fr. Dr. E. Prokhorets

Politechnische universität Tomsk, Russland, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: alex.orekhov94@gmail.com

КОМПОЗИТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

А.С. Орехов

Научный руководитель: доцент, к.п.н., Е.К. Прохорец

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: alex.orekhov94@gmail.com

Аннотация. *Целью исследовательской работы является изучение алюмонитридной керамики и влияния химических добавок на свойства керамики. Такой материал обладает рядом уникальных свойств по сравнению с другими, применяемыми в микроэлектронике, поэтому исследования в этой области являются перспективными.*

Das Ziel des vorliegenden Artikels ist die Untersuchung der Aluminiumnitrid-Keramik und des Einflusses der chemischen Zusätze auf die Eigenschaften der Keramik.

Aluminiumnitrid ist eine thermodynamisch stabile Verbindung zwischen Aluminium und Stickstoff, welche somit zur Stoffklasse der Nitride gehört.

Diese Verbindung wurde 1862 von Briegler und Geuther entdeckt und im Jahre 1877 zum ersten Mal von Mallets synthetisch hergestellt. Allerdings erlangte Aluminiumnitriderst in den 1980er Jahren größere Bedeutung in der Keramiktechnologie. Die gegenwärtige Produktion wird auf ca. 200 t pro Jahr geschätzt, zeigt aber ein stetiges Wachstum.

Auf der Grundlage des Artikels von Fr. I. Rosner [1] wurden die wichtigsten physikalischen und chemischen Kenndaten von Aluminiumnitrid identifiziert. Diese Daten werden in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Kenndaten

Molare Masse	40,99g/mol
Kristallstruktur	hexagonal (hcp), Wurtzit
Gitterkonstante	a = 311,14 pm c = 497,92 pm
Aggregatzustand	fest
Dichte	3,09–3,26 g/cm^3
Schmelzpunkt	>2400 °C
Siedepunkt	Zersetzung (Sublimationspunkt: 2500 °C)
Spez. Wärme	800 J/(K*kg)
Elektrischer Widerstand (25 °C)	10^{15}μΩ*cm
Bildungsenthalpie ΔH_{298}	320,2 kJ/mol
Freie Enthalpie ΔG (25 °C- 627 °C)	(-324 - -352) kJ/mol
thermischer Ausdehnungskoefizient	4,4–5,3*10^{-6} 1/K
Wärmeleitfähigkeit	320 W/(m*K)

Aluminiumnitrid findet seine Verwendung in der Keramiktechnologie und bei Hochleistungsanwendungen in der Elektronikindustrie aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und hohen elektrischen Widerstandes. Aluminiumnitrid-Substrate und Komponenten z. B. in folgenden Anwendungsbereichen eingesetzt:

- Leistungselektronik (Elektromotoren);
- Mikroelektronik (Schaltungen, Sensoren, Hochfrequenztechnik);
- Seefunktechnik, Verteidigungssysteme;
- Laserdioden;
- Satellitentechnik (Telekommunikation, Forschungssatelliten);
- Umwelttechnik (Abgasanalyse).

Im Gegensatz zu anderen Verbindungen mit vergleichbaren elektrisch isolierenden, hochwärmeleitenden Eigenschaften wie BeO (toxisch) oder BNkub (Herstellung erfordert sehr hohe Drücke) ist es ungiftig und leichter herzustellen und wird deshalb bevorzugt verwendet [2].

In Abbildung 1 ist der schematische Fertigungsablauf zur Herstellung von Aluminiumnitrid-Keramiken dargestellt.

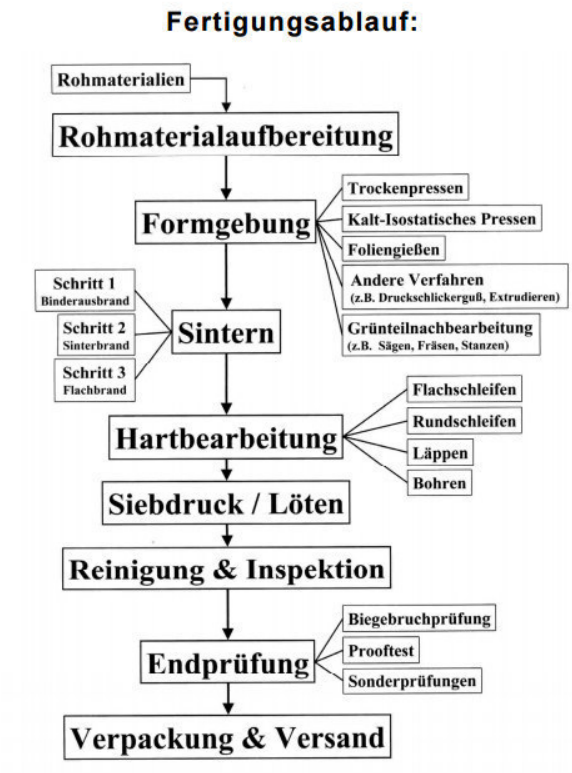


Abb.1. Herstellung von Aluminiumnitrid-Keramiken[2]

Die Aufbereitung des Pulvers zur Herstellung eines Aluminiumnitrid-Grünkörpers unterscheidet sich nicht von der Verarbeitung anderer keramischer Pulver. Gröbere oder agglomerierte Pulver werden gemahlen und dabei zugleich mit einem Sinter additiv vermischt.

Bei den trockenen Formgebungsverfahren kommen hauptsächlich das uniaxiale Trockenpressen und das kaltisostatische Pressen zum Einsatz. Sowohl durch axiales Pressen als auch durch isostatisches Pressen lassen sich Gründichten von 58–64 % der theoretischen Dichte erreichen. Aufgrund der besseren Grünkörperfestigkeit werden hierbei aufbereitete Pulver (Sprühgranulate) verwendet. Der Zusatz eines

Bindemittels ermöglicht auch die bessere Bearbeitung des Formkörpers im gepreßten Zustand. Die organischen Zusätze müssen vor dem eigentlichen Sintervorgang ausgebrannt werden. Zur Herstellung von dünnen Platten bis 1,5 mm Dicke ist das Foliengießen das optimale Verfahren. Die Technik des Foliengießens wird vor allem zur Herstellung keramischer Substrate genutzt. Die Standarddickeneines Substrates für Elektronikanwendungen betragen 0,635 mm bzw. 1 mm.

Aluminiumnitrid wird großtechnisch in graphit- odermetallbeheizten Öfen bei Temperaturen von 1600 bis 1900 °C unter Stickstoffatmosphäre gesintert. In einer Vorstufe werden die organischen Hilfsmittelausgebrannt. Dieser Prozeßschritt wird oft in einem separaten Ausbrandofen an Luft vor dem eigentlichen Sintern durchgeführt. Gebräuchlich sind auch anschließende Flachbrände bei etwas niedrigeren Temperaturen und kürzeren Sinterzeiten [3].

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigten sich mit der Reduzierung der notwendigen Sintertemperatur [4,5]. Vor allem wurden eine Vielzahl möglicher Additive getestet und bewertet. Leider geht mit der Senkung der Sintertemperatur durchandere Additive gleichzeitig eine starke Verringerung der Wärmeleitfähigkeit einher, so daß bisher kein adäquater Ersatz für Y_2O_3 gefunden wurde.

Nach dem Sintern können Aluminiumnitrid-Substrate nach einem Bürst- und Reinigungsprozeß im sog. "as fired"- Zustand direkt für anschließende Metallisierungsverfahren verwendet werden. Üblicherweise schließt sich jedoch eine Hartbearbeitung an (Läppen, Schleifen, Bohren, etc.), um durch plane, rückstandsfreie Oberflächen eine optimale Wärmeübertragung zwischen Halbleiter, Substrat und Wärmesenke zu garantieren [2].

Höhere Wärmeleitfähigkeiten sind erzielbar, wenn durch einen Temperprozeß die aus Oxiden bestehende Korngrenzenphase beseitigt wird. Die so hergestellten, einphasigen Werkstoffe zeichnen sich durch Transparenz und hohe Wärmeleitfähigkeit aus. Auf diese Weise konnten Aluminiumnitrid-Keramiken mit Wärmeleitfähigkeiten weit über 200 W/mK realisiert werden.

Aluminiumnitrid-Substrate, Kühler und Bauteile haben in den letzten Jahren vermehrt Einsatz in der Leistungsund Mikroelektronik gefunden.

Hiermit ziehen wir die Schlussfolgerungen: es wurden die wichtigsten physikalischen und chemischen Kenndaten von Aluminiumnitrid-Keramik studiert; der Einfluss der chemischen Zusätze auf die Eigenschaften der Keramik ist kurz beschrieben worden. Die Ergebnisse des Artikels können für die weitere Erforschungen in dieser Richtung von Bedeutung sein.

QUELLENVERZEICHNIS

1. Rosner I. Steckbrief AlN. Münster University of Applied Sciences.
2. Mussler B., Brunner D. (2001) Aluminiumnitridkeramik. Technische Keramische Werkstoffe (DKG).
3. Kollenberg. W. (2004) Technische Keramik: Grundlagen - Werkstoffe – Verfahrenstechnik.
4. Orechov A.S., Ditz A.A. (2014) Polutschenie komposizionnogo keramitscheskogo materiala na osnowe nitrida alyuminia metodom pressowania, Tomsk, 6 s.
5. Ditz A.A., Rewwa I.B., Pogrebenkov W.M., Kosolapov A.A., Orechov A.S. (2015) Wlijanie organitscheskoj swjaski na swojstwa granuljata i keramiki na osnowe nitrida alyuminija//Iswestija wysschich utschebnych sawedjenij, Tomsk, 6 s.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов
Научный руководитель: ст. науч.сотр., канд. хим. наук С.В. Кудряшов
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, пр-т Академический, 4, 634055
E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

OXYGEN-CONTAINING PRODUCTS PRODUCTION IN THE BARRIER DISCHARGE PLASMA AT EXAMPLE OF PROPYLENE OXIDE

A.N. Ocheredko, S.V. Kudryashov, A.Yu. Ryabov
Scientific Supervisor: sr. res. off., cand. chem. sc. S.V. Kudryashov
Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskiy av., 4, 634055
E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

Abstract. *The physicochemical regularities of the gaseous olefins oxidation process by oxygen on example of propylene with nonthermal barrier discharge plasma are investigated. In the conditions of effective products withdrawing from discharge reactor with octane vapors olefin oxides and carbonylic compounds are generated generally. Propylene oxide yield in the optimal conditions is comparable and in some cases is exceed modern thermocatalytic processes of propylene oxide production. More cheap reagents than oxygen and octane (air and water) are tested. Experimental regularities make plasmochemical methods usage for valuable oxygenates production possible.*

В настоящее время окись пропилена, широко применяемая в нефтехимическом синтезе для производства растворителей, ПАВ, спиртов, полиуретана, производится в основном гидропероксидным методом, который позволяет достигать 95–99% выхода окиси в присутствии катализатора [1]. Однако высокая стоимость как катализатора, так реагентов, а также зависимость экономической эффективности метода от рынка сбыта побочных продуктов, заставляет искать более дешёвые альтернативные способы производства окиси пропилена [1].

Наибольшее внимание привлекают газофазные процессы, т. к. являются более удобными. Так, использование кислорода и серебросодержащего катализатора, модифицированного различными добавками, позволяет достигать 14 % мас. конверсии пропилена и 34–53 % мас. селективности образования окиси пропилена. Использование воздуха в качестве окислителя, серебро- или золотосодержащих катализаторов приводит к образованию окиси пропилена с селективностью 18–30 % мас. при конверсии пропилена 1,5 – 12 % мас. [2–6].

Все перечисленные методы имеют ряд недостатков: необходимость стадий подготовки и регенерации катализаторов, использование высоких температур (150–400°C).

В настоящее время для получения химической продукции, упрочнения поверхности различных материалов, очистки воздуха от вредных примесей и т.д. исследуется возможность применения различных видов газовых разрядов. Их привлекательность заключается в высокой химической

активности неравновесной плазмы, что обусловлено образованием большого количества активных частиц (возбуждённых молекул, радикалов) в её объёме, которые способствуют преодолению энергетических барьеров реакций. В таких условиях реакции с большой энергией активации могут протекать селективно и с высокой скоростью при более низких температурах, без участия катализаторов.

Среди различных типов разряда привлекает внимание барьерный, который формируется между электродами, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком [7]. Барьерный разряд имеет низкие требования к составу сырья и позволяет обрабатывать его при атмосферном давлении и комнатной температуре в установках проточного типа. Однако практическая реализация методов синтеза ценных продуктов и обработки углеводородного сырья с использованием плазмохимии сдерживается недостатком данных по механизмам и кинетике плазмохимических реакций. В связи с этим целью данной работы явилось изучение закономерностей процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда на примере этилена, пропилена и бутилена.

Эксперименты по окислению газообразных олефинов в барьерном разряде проводились в стеклянном плазмохимическом реакторе коаксиальной конструкции. Конструкция реактора позволяла эффективно выводить продукты реакции из зоны действия разряда путём их растворения в плёнке октана (воды), стекающей в охлаждаемый приёмник. Плёнка образуется из подаваемых одновременно с газовой смесью в реактор паров, конденсирующихся на охлаждаемых стенках реактора.

Основными продуктами окисления олефинов в барьерном разряде являются соответствующие окиси, карбонильные и гидроксильные соединения (табл. 1).

Таблица 1

Состав продуктов окисления олефинов в барьерном разряде

Олефин	Продукты окисления	Селективность образования, % мас.
Этилен	Окись этилена	10,4
	Метанол	37,8
	Ацетальдегид	29,7
	Этанол	11,8
	Другие	10,3
Пропилен	Окись пропилена	45,0
	Метанол	8,3
	Ацетальдегид	9,7
	Ацетон	3,2
	Этанол	2,3
	Пропаналь	26,5
	Акролеин	1,7
	Аллиловый спирт	1,3
	Другие	2,0
Бутилен	Окись бутилена	40,8
	Метанол	7,2
	Ацетальдегид	7,3
	Этанол	2,8
	Ацетон	15,0
	Бутанон	22,8
	Другие	4,1

Продукты глубокого окисления и отложения на стенках реактора не обнаружены. Селективность образования окисей в ряду этилен – бутилен имеет тенденцию к росту. Изучение зависимости конверсии пропилена и селективности образования продуктов реакции от содержания кислорода в исходной смеси показало, что с ростом доли кислорода в смеси с пропиленом конверсия последнего возрастает. Селективность образования окиси пропилена увеличивается, селективность образования ацетона снижается, а пропаналя – практически не меняется. В оптимальных условиях (смесь 91 % об. кислорода и 9 % об. пропилена) выход окиси пропилена составил 45,0 % мас., пропаналя – 26,5 % мас., ацетона – 3,2 % мас., конверсия пропилена достигала 12,9 % мас. Следует отметить, что максимальный достигнутый выход окиси сопоставим с современными термокаталитическими процессами [2 – 6].

С целью изучения использования более дешёвого, чем кислород, окислителя было исследовано окисление пропилена воздухом. Показано, что набор продуктов окисления пропилена остаётся неизменным. Селективность образования окиси пропилена снижается с 45,0 до 22,7 % мас., ацетона – увеличивается с 3,2 до 21,8 % мас. Конверсия пропилена также снижается с 12,9 до 7,5 % мас.

Также с целью использования более доступного растворителя для вывода продуктов из зоны действия разряда было исследована возможность замены октана дистиллированной водой. В ходе экспериментальной работы было установлено, что, добавление воды в исходную газовую смесь не оказывает заметного влияния на электрические характеристики разряда. По сравнению с окислением в присутствии октана его замена водой к набору продуктов окисления пропилена добавляется только уксусная кислота в небольшом количестве (~ 6 % мас.), выход окиси пропилена снижается с 45 до 30 % мас., выход остальных продуктов окисления изменяется. Конверсия пропилена возрастает с 12,9 % мас. при использовании октана до 15,4 % мас. при использовании воды.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют обоснованно рассматривать плазмохимический способ получения окиси пропилена и других кислородсодержащих продуктов с использованием барьерного разряда как перспективный в практическом плане и альтернативный каталитическим метод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nijhuis A.T.et al. The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments // Industrial & engineering Chemistry. – 2006. – V. 45. – P. 3447–3459.
2. Jin G. et al Epoxidation of propylene by molecular oxygen over modified Ag-MoO3 catalyst // Catalysis letters. – 2003. – V. 87. – № 3–4. – P. 249–252.
3. Suo Z. et al Direct gas-phase epoxidation of proprylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst // Journal of natural gas chemistry. – 2008. – V. 17. – P. 184–190.
4. Patent 5698719 US, US Cl. 549/534. Oxirane production / A. M. Galfney et al .Заявл. 11.10.1996; Опубл.16.12.1997 – 4 p.
5. Luo, M. et al Epoxidation of propylene over Ag-CuCl catalysts using air as the oxidant // Catalysis letters – 2003. – Vol. 86. – P. 43–49.
6. Lu, J. et al Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant // Applied Catalysis A. – 2002. – Vol. 237. – P. 11–19.
7. Самойлович В. Г. и др. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.

УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК O_2 И CO_2

А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов
Научный руководитель: ст. науч.сотр., канд. хим. наук С.В. Кудряшов
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, пр-т Академический, 4, 634055
E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

HYDROGEN SULFIDE REMOVING IN THE BARRIER DISCHARGE IN ADDITION OF OXYGEN AND CARBON DIOXIDE

A.N. Ocheredko, S.V. Kudryashov, A.Yu. Ryabov
Scientific Supervisor: sr. res. off., cand. chem. sc. S.V. Kudryashov
Institute of petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskiy av., 4, 634055
E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

Abstract. *The processes of hydrogen sulfide removal from methane and LPG without additions and with addition of oxygen, carbon dioxide in a barrier discharge plasma are investigated. Maximum H_2S conversions in its mixtures with methane, LPG without additions are 92 and 58 vol.%. O_2, CO_2 additions increase H2S conversions to 97 vol. % (methane mixtures) and 64 and 100 vol. % (LPG mixtures) respectively. Gaseous reaction products are C_2-C_4-hydrocarbons, gaseous hydrogen. There are CO, CO_2, mercaptan in mixtures with additions of O_2.There are no mercaptan in CO_2-added mixtures. A polymer deposition on discharge reactor walls is inherent of the hydrogen removal process. Line and cyclic organic polysulfides among soluble polymer deposit component are detected. Reported experimental regularities make an elaboration of hydrogen sulfide removal from hydrocarbon gases in the barrier discharge plasma way possible which will be advantageous on small and medium oil and gas fields where common H_2S removal methods are not profitable.*

В 2014 г. в России добыто 64010,2 млрд. м^3, попутного нефтяного газа (ПНГ), доля сжигания которого в факельных установках составила в среднем 16% [1]. При сжигании факельных газовых выбросов теряется энергетический ресурс, ценное углеводородное сырье для получения широкого ряда нефтехимических продуктов, наносится негативное воздействие окружающей среде. Выбросы загрязняющих веществ на факельных установках нефтедобывающих предприятий составляют по экспертным оценкам более 10–12% от общего объема загрязнений в Российской Федерации. Литературные данные последних десятилетий показывают значительный интерес исследователей к плазмохимическим методам конверсии сероводорода при очистке газов, при получении серы, водорода [2–4] в различных видах газового разряда, в том числе барьерного.

Барьерный разряд реализуется при атмосферном давлении и комнатной температуре, а очистка не требует предварительной подготовки сырья, использования катализаторов и осуществляется в одну стадию при минимальной конверсии основного сырья. Предлагаемый способ очистки может показать свою экономическую эффективность для подготовки ПНГ на малых и средних месторождениях, на которых применение традиционных методов очистки газов [5, 6] будет экономически неэффективным.

В данной работе представлены результаты исследования процесса очистки смесей сероводорода и метана, пропан-бутановой смеси (ПБС) от сероводорода в плазме барьерного разряда без добавок, а также с добавками кислорода и углекислого газа Изучены зависимости конверсии сероводорода, углеводородов и энергозатрат на удаление сероводорода от содержания сероводорода в исходных газовых смесях.

Эксперименты проводились на установке с газоразрядным металлическим реактором с одним диэлектрическим барьером и стеклянным реактором с двумя диэлектрическими барьерами. Разряд в реакторах возбуждался высоковольтными импульсами напряжения, подаваемыми от генератора. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения и частота их повторения равнялись 9 кВ, 2000 Гц, активная мощность разряда –8,7 Вт. Объемная скорость подачи исходной смеси составляла 60 $см^3$/мин, начальное содержание сероводорода в исходной смеси было постоянным – 3 % об.

В результате экспериментов показано, что добавки газов приводят к росту конверсии сероводорода и в метане, и в ПБС. Для смесей сероводорода с метаном максимальная конверсия сероводорода составила 92,2 % об.

При добавлении 8 % об. кислорода конверсия сероводорода возрастает до 97,4 % об., а при добавлении 50 % об. CO_2 – до 96 % об., при этом энергозатраты на удаление сероводорода из метана возрастают с 52 кВт·ч/кг до 84 и 66 кВт·ч/кг для смесей метана с добавками кислорода и углекислого газа соответственно. При удалении сероводорода из ПБС конверсия ниже, чем для метана и составляет 57,7 % об. Однако при добавлении кислорода максимальная конверсия сероводорода достигается при концентрации кислорода уже 2 % об. и составляет 64,1 % об. В случае добавления CO_2 конверсия сероводорода 100 % наблюдается для смеси с добавкой 27 % об. углекислого газа.

Энергозатраты на удаление сероводорода из его смеси с ПБС выше, чем для метана, и составляют 165 кВт·ч/кг для ПБС без добавок, 198 кВт·ч/кг для смесей ПБС с добавкой кислорода и 108 кВт·ч/кг для смесей с добавкой углекислого газа.

В условиях барьерного разряда состав послереакционной газовой фазы представлен как в случае метана, так и ПБС в основном водородом, C_2-C_4 углеводородами и смесью $CO+CO_2$, в метане также был обнаружен метилмеркаптан.

Основными продуктами превращения сероводорода и углеводородов являются высокомолекулярные сероорганические соединения (полимер), оседающие на стенках реактора. Исследованы их ИК-спектры, элементный состав, хроматомасс-спектры экстрактов полимера на стенках реактора (на примере смесей с метаном), состав газовой фазы в реакторе. Показано, что депозиты, полученные как в атмосфере метана и ПБС, так и с добавками кислорода, воздуха и оксида углерода, имеют близкий элементный состав. Например, элементный состав депозита, полученный в атмосфере метана: C:H: S 26:58:16. При этом высокое содержание водорода в депозите позволяет отнести его к мягким полимерам из аморфного гидрогенизированного углерода (a-C:H), обладающими низкой плотностью [7].

Представление о динамике окисления депозита из смеси метан/ПБС-сероводород (3% об.), можно получить на основании изменения интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах образцов, записанных в разное время после их извлечения из реактора. Установлено, что с течением времени в спектре увеличивается интенсивность полос поглощения, характерных для гидроксильной, сульфокислотной, сульфоксидной, сульфонной групп. Это свидетельствует о значительном количестве

дефектов в молекулярной структуре депозита, преимущественно связанных с разрывом C-C и C-H-связей, которые стимулируют протекание реакций окисления на поверхности и, возможно, в его объеме. Это явление обычно для только что полученных a-C:H-материалов [7].

Независимо от способа получения депозита при очистке углеводородных газов от сероводорода, он хорошо растворяется в различных растворителях, и может быть легко удален со стенок реактора.

В экспериментах с добавлением кислородсодержащих газов получены серии экстрактов с использованием ацетона, бензола, н-гексана и спирта. Наибольшую растворимость депозит показал в ацетоне и бензоле, менее всего в спирте. Отметим, что для ацетона и бензола характерна экстракция полисульфидных соединений циклического и линейного строения, а для гексана – преимущественно линейного строения.

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа ацетоновых экстрактов депозита, полученного при удалении сероводорода из метана с добавлением углекислого газа и кислорода, показали, что с добавлением кислородсодержащих газов происходит образование сульфонов различного строения. Наблюдается снижение содержания полисульфидных соединений циклического строения для случая с углекислым газом и значительного уменьшения всех полисульфидных соединений циклического и линейного строения для случая с кислородом (воздухом).

Таким образом, показана высокая эффективность использования барьерного разряда для очистки углеводородных газов, протекающей практически без потери углеводородного сырья. Установка каскада реакторов позволит увеличить глубину удаления сероводорода, а незначительное увеличение энергозатрат на удаление сероводорода при добавлении газов компенсируется низкой конверсией углеводородного сырья. Полученные экспериментальные закономерности при исследовании процесса удаления сероводорода из углеводородных смесей позволяют говорить о возможности разработки базовой технологии удаления сероводорода в плазме барьерного разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минэнерго России: [сайт]. URL: http://minenergo.gov.ru/node/1215 (дата обращения:27.01.2016).
2. Кудряшов С.В. и др. Очистка метана от сероводорода в барьерном разряде // Химия высоких энергий. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 491–495.
3. Suhr H. et al. Desulfurization of thiophenes by radio-frequency plasma processing // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1981. – V. 1. – P. 179–182.
4. Sekine Y. et al. Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non-equilibrium electric discharge at ambient temperature // Chemical Engineering Science. – 2010. – V. 65. – № 1. – P.487–491.
5. Pandey R.A. et al. Desulfurization of Gaseous Fuels with Recovery of Elemental Sulfur: An Overview // Critical Reviews: Environmental Science Technologie. – 1999. – V. 29. – № 3. – P. 229–268.
6. Yildirim Ö. et al. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V.213. – P. 371–391.
7. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering: R: Reports. –2002. –V. 37. – P. 129–281.

АДСОРБЦИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ TiO_2

Ю.В. Папина

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: yvp3@tpu.ru

GLUTAMINE ADSORBTION ON TiO_2 NANOPARTICLES

J.V. Papina

Scientific adviser: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: yvp3@tpu.ru

Abstract. *Relevance of the work is to solve the problem of low aggregative stability of nanoparticles in aqueous suspensions by adding surfactants to aqueous suspensions of industrial nanoparticles. In experiment we use plasmachemical TiO_2 nanopowder (30-40 нм, 30 м^2/г) in aqueous suspension and glutamine as a stabilizer. Adsorption efficiency was evident by measuring transmittance change on the IR spectrum of glutamine dispersion medium (in range 1400,6 см$^{-1}$) after TiO_2 nanopowder incubation in a series of concentration at room temperature. It is shown that the surface of TiO2 nanopowder particles adsorb on average 25-30% regardless of the time of holding time and concentration of nanopowder.*

В силу повсеместного применения неорганических нанопорошков в медицине, косметической и фармацевтической промышленностях возрастает необходимость их изучения в условиях *in vivo* [1]. При этом биологическое тестирование наночастиц требует приготовления водных суспензий наночастиц со стабильными дисперсионными и электрокинетическими характеристиками. Однако, высокая реакционная способность, коагуляция и седиментация наночастиц создают трудности при их диспергировании и доставке в тест-организмы [2–3]. Среди методов диспергирования твердых частиц добавление поверхностно-активных веществ является наиболее эффективным, так как позволяет на все время эксперимента поддерживать дисперсность суспензий в золях со сложным составом [4].

Целью настоящей работы было определить влияние концентрации наночастиц и времени выдерживания на степень адсорбции низкомолекулярного ПАВ на поверхности промышленного нанопорошка TiO_2.

Объектом исследования выбран нанопорошок TiO_2 (*30–40 нм, 30 м^2/г),* полученный плазмохимическим методом (производитель: Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., США). В качестве ПАВ использовали глутаминовую кислоту ($C_5H_9NO_4$). В работе готовили суспензии (5 мл) с содержанием нанопорошка TiO_2 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 г на основе 2М водного раствора ПАВ, подщелоченном добавкой NaOH. Суспензии выдерживали при температуре 25 ºС в закрытой стеклянной емкости при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ММ-5 (скорость 700 об/мин) в течение 3 и 20 часов. Далее суспензии разделяли центрифугированием (центрифуга HETTICH EBA 20, скорость 6000 об/мин)

в течение 15 минут. Отобранные 2 мл центрифугата каждого образца исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Эксперимент проводили дважды.

Для количественной оценки степени адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц измеряли изменение коэффициента светопропускания с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 380 водных растворов ПАВ с разной концентрацией (рис. 1).

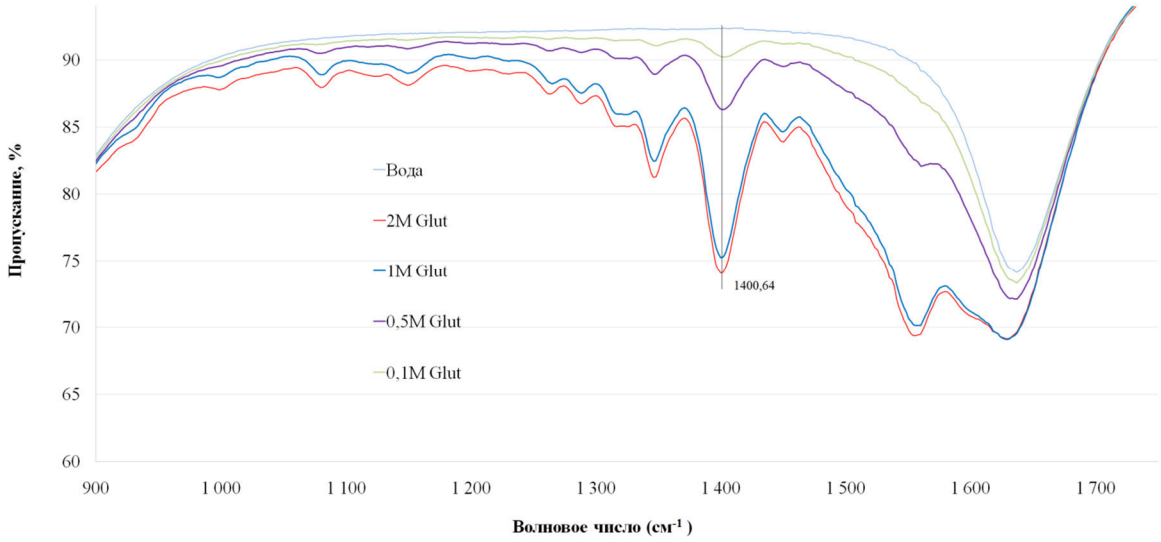
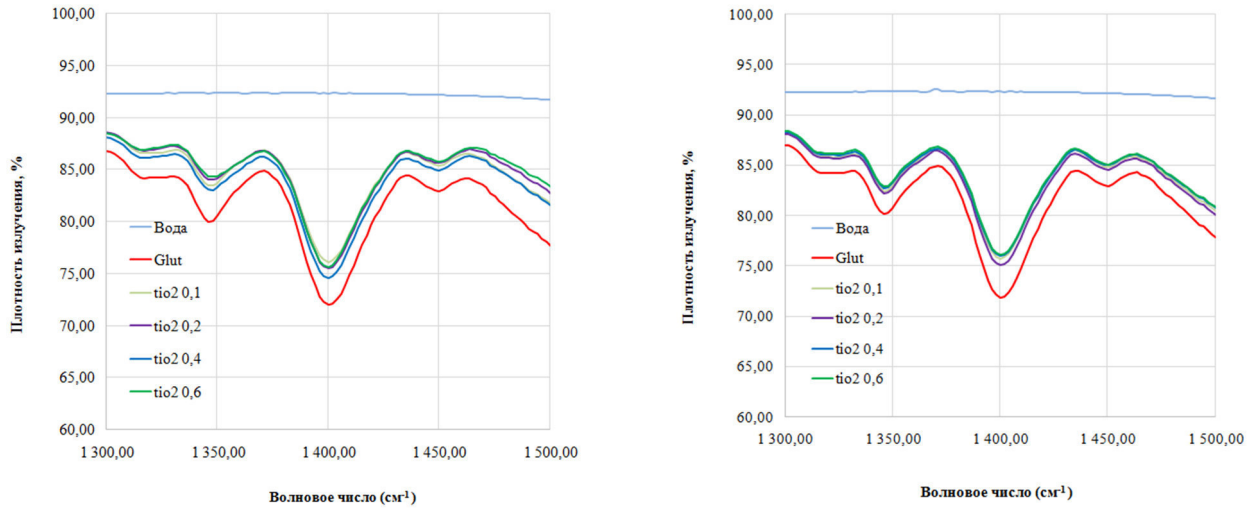


Рис. 1. ИК-спектры водных растворов глутаминовой кислоты

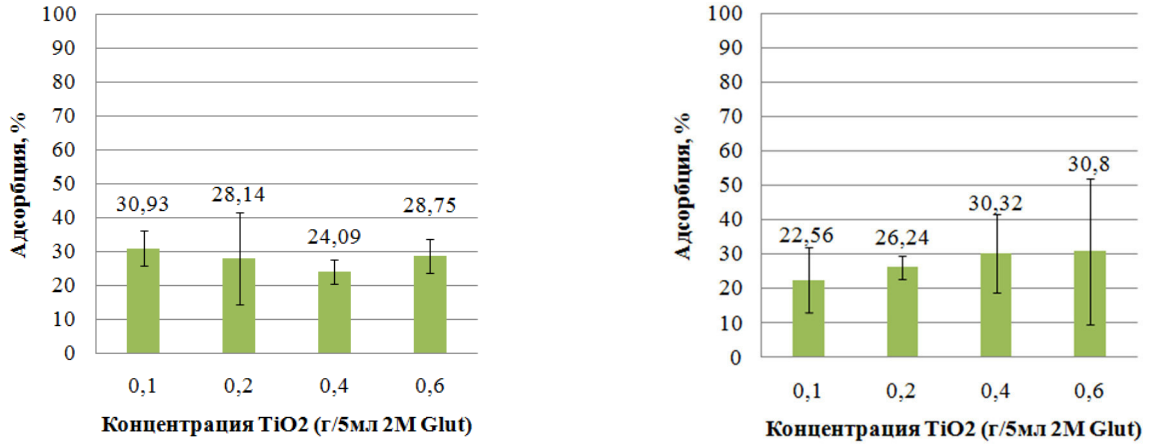
Полученные в ходе анализа спектры показали уменьшение пиков в области 1400,6 $см^{-1}$ (рис. 2), которые согласно [5] можно отнести к соответственно ρ(NH3) (маятниковое), τ(NH2) (крутильное) и ρ(NH3), δ(NH2) (ножничное) колебаниям функциональных групп. По значениям коэффициента пропускания для выбранного пика можно выявить изменение концентрации глутаминовой кислоты в водном растворе, отделенном от нанопорошка, а, следовательно, сделать выводы о протекании процесса адсорбции.



а *б*

Рис. 2. Участок ИК-спектра жидкой фазы суспензий нанопорошка TiO2 различных концентраций в сравнении со спектрами чистого 2М раствора глутаминовой кислоты (красная линия) и воды (голубая линия) после 3-часового (а) и 20-часового выдерживания (б)

По изменению концентрации ПАВ в центрифугате рассчитывали значения степени адсорбции (%).



а *б*

Рис.3. Изменение степени адсорбции глутаминовой кислоты на поверхности частиц нанопорошка TiO_2 в ряду концентраций после 3-часового (а) и 20-часового выдерживания (б)

Согласно экспериментальным данным увеличение концентрации порошка в 6 раз приводит к небольшому увеличению степени адсорбции глутаминовой кислоты: от 22 до 30 % после 20-часового выдерживания. Время выдерживания также незначительно сказывается на эффективности сорбции ПАВ на поверхности частиц. В дальнейшем необходимо провести дисперсионный анализ суспензий, чтобы показать, приводит ли такой способ диспергирования к стерической и электрокинетической стабилизации суспензий наночастиц TiO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jutaek N., Nayoun W. Surface engineering of inorganic nanoparticles for imaging and therapy // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2013. – № 65. – P. 622–648.
2. Handy R.D., von der Kammer F., Lead J.R., Hassellöv M., Owen R., Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles // Ecotoxicology. – 2008. – № 17(4). – P.287–314.
3. Boverhof D.R., David R.M. Nanomaterial characterization: considerations and needs for hazard assessment and safety evaluation // Analytical and bioanalytical chemistry . – 2010. – № 396(3). – P.953–961.
4. Farre M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – № 393. – P.81–95.
5. Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Дроздова Е.И. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – №4 – С.501–512.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД НА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

Е.А. Пахнутова, Д.В. Дубникова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Г. Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

SORPTION CONCENTRATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM WATER ENVIRONMENT CHELATES PACKING CHEMICALLY MODIFIED SILICA

E.A. Pakhnutova, D.V. Dubnikova

Scientific Supervisor: Ph., D. Yu.G. Slizhov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

***Abstract**. Sorbents based on silica Silohrom C-120 synthesized with covalently fixed layer acetylacetonate of copper. Sorption properties of chelate packing materials received and evaluated the analytical capabilities of their application for the rapid sorption concentration of volatile organic compounds from water bodies.*

Определение летучих органических соединений (ЛОС) при анализе объектов окружающей среды является важной задачей современной аналитической химии [1]. Проблема установления низких содержаний ЛОС в растворах сложного состава, в числе которых природные и производственные сточные воды, довольна сложна и трудно решаема даже с использованием современных инструментальных методов. Разделение и концентрирование органических компонентов растворов улучшает метрологические характеристики применяемых методов и существенно расширяет круг решаемых задач [2]. Одним из наиболее эффективных и распространенных методов концентрирования является динамическая сорбция [3] с применением различных типов адсорбентов [4].

Универсальными сорбентами для концентрирования являются химически модифицированные кремнеземы (ХМК), отличающиеся развитой удельной поверхностью и значительной пористостью, термической, механической и химической устойчивостью.

Объектом исследования в данной работе был выбран SiO_2 марки Силохром С-120, химически модифицированный ацетилацетонатом меди [5]. Параметры пористой структуры и термическая устойчивость исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м²/г	Объем пор, см³/г	Размер пор, нм	T_{max}, °С
Силохром С-120	112	1,08	38	-
Силохром С-120 + ацетилацетонат меди	99	0,81	33	290

Для оценки аналитических возможностей исследуемых сорбентов применяли метод динамического газоэкстракционного концентрирования. Для этого инертный газ-экстрагент – гелий пропускали через модельные водные растворы ЛОС (толуол, гексан, метанол, ацетон) с заданной концентрацией 20 мг/дм^3. Время экстракции варьировали в интервале 1-60 мин. Извлечение сконцентрированных органических веществ осуществляли методом термодесорбции, при этом концентратор помещали в испаритель газового хроматографа, прогретый до температуры 180°С. Исследования выполняли на газовом хроматографе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием насадочной колонки Хроматон-N-AW-DMCS + 15% Carbowax в изотермическом режиме при температуре 150°С.

С целью определения объемов удерживания V_R и объема до проскока V_B на полученных хроматограммах измеряли высоты пиков анализируемых веществ (h) и относили их к h_0 – высоте пиков, полученных при вводе в хроматографическую колонку модельных смесей аналитов заданной концентрации. Отношение h/h_0 в линейной области зависимости сигнала детектора от концентрации пропорционально отношению C/C_0, где C и C_0 – концентрации тестовых соединений на выходе из патрона-концентратора и на входе в него. Для расчета объемов строили выходные кривые удерживания в координатах $C/C_0 – V$, где V – объем газа-экстрагента гелия [6].

На рис. 1 представлены выходные кривые удерживания гексана, толуола, ацетона и метанола на исследуемых сорбентах.

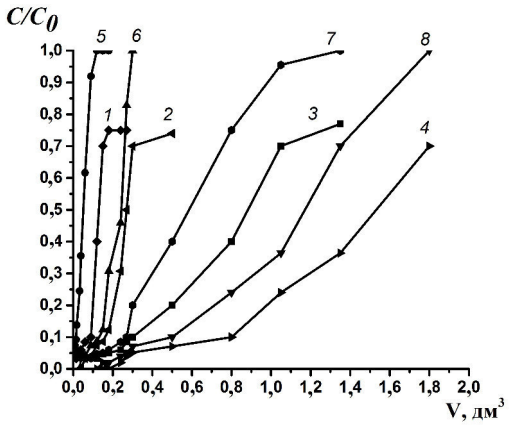


Рис. 1. Выходные кривые удерживания ЛОС на исследуемых сорбентах: а) Силохром С-120; б) Силохром С-120 + ацетилацетонат меди

Согласно полученным данным по параметрам удерживания анализируемых веществ, применение немодифицированного SiO_2 нецелесообразно для газовой экстракции, так как степень извлечения сконцентрированных компонентов не превышает 70%, что обусловлено развитой удельной поверхностью (табл. 1) и затруднением десорбции из мелких пор. Модифицирование поверхности Силохрома С-120 ацетилацетонатом меди приводит уменьшению площади удельной поверхности и пористости, что способствует более быстрому элюированию сорбатов и увеличению степени их извлечения до 100%.

Основным параметром, характеризующим динамическое сорбционное концентрирование, является коэффициент концентрирования *К (%),* который рассчитывали как отношение концентрации сорбата в сорбенте после проведения газовой экстракции к его концентрации в исходном растворе (рис. 2).

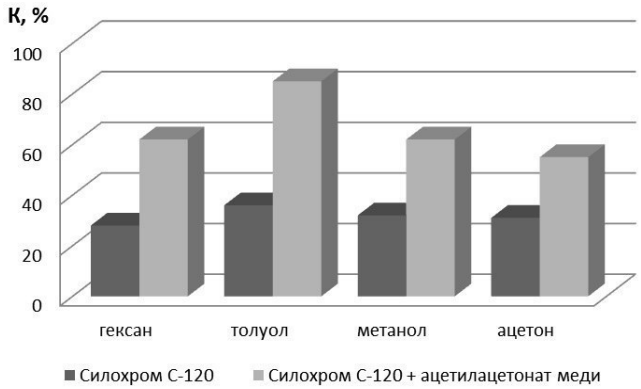


Рис. 2, Коэффициенты концентрирования ЛОС на исходном и модифицированном сорбенте

Нанесение хелатов металлов на поверхность кремнезема приводит к образованию активных центров, за счет которых идет сорбция. Согласно полученным данным наибольшими значениями *K* в отношении тестовых соединений обладает химически модифицированный ацетилацетонатом меди SiO_2 за счет, преимущественно, межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий с молекулами ацетона, образования водородных связей с метанолом, π-комплексообразования с толуолом и неспецифических взаимодействий с гексаном [5, 6].

Таким образом, химически модифицированный ацетилацетонатом меди Силохром С-120 может быть использован для экспрессного сорбционного концентрирования ЛОС из водных объектов.

Работа выполнена в рамках госзадания (№$_{госрег.}$ 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред // Успехи химии. – 1983. – Т.1. – № 7. – С. 1225–1245.
2. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Динамическое концентрирование органических веществ на неполярных сорбентах // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. – № 5. С. 454–479.
3. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и метод пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // Сорбционные и хроматографические процессы. –2004. – Т. 4. – № 1. – С. 5–28.
4. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Композиционные сорбенты для сорбционного и хроматографического концентрирования и выделения летучих органических веществ из водных и газовых сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 8. – С. 11–17.
5. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu. G. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – Is. 4. – P. 529–533.
6. Пахнутова Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Томск, 2015. – 26 с.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА НА АКТИВНОСТЬ Cr-Al КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА

Р.В. Петров, А.А. Зирка
Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: petrov@catalysis.ru

INFLUENCE OF CHROMIUM CONTENT ON ACTIVITY Cr-Al CATALYST FOR TETRACHLOROETHYLENE HYDROFLUORINATION

R.V. Petrov, A.A. Zirka
Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov
Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090
E-mail: petrov@catalysis.ru

Abstract. *The influence of chromium content on Cr_2O_3/Al_2O_3 catalyst activity of tetrachloroethylene hydrofluorination to pentafluoroethane is studied. Catalysts containing 15-95 wt % chromium oxide (on Cr_2O_3 basis) were prepared by the addition of a mixture of $CrCl_3$ and $AlCl_3$ solutions to a solution of ammonia. It is shown that catalytic activity linearly depends on the chromium content of the catalyst.*

В соответствии с Монреальским Протоколом по веществам, разрушающим озоновый слой, необходимо заменить озоноразрушающие хладоны на озонобезопасные – не содержащие атомов хлора в составе молекулы. Одним из перспективных хладонов этанового ряда, применяемых в качестве хладагента, газообразного стерилизующего агента и огнегасителя, является пентафторэтан CHF_2-CF_3 (хладон R-125) [1], который в промышленности получают газофазным гидрофторированием тетрахлорэтилена CCl_2=CCl_2. В отечественной промышленности для этой цели используют хроммагниевые катализаторы. Однако более эффективными катализаторами газофазного гидрофторирования хлорорганических соединений являются Cr-Al системы.

Целью работы являлось исследование влияния содержания хрома на кинетические закономерности гидрофторирования тетрахлорэтилена в пентафторэтан на Cr-Al системах.

Образцы Cr-Al прекурсора катализатора с содержанием Cr_2O_3 15%, 29%, 50%, 90%, 95% (масс.) были приготовлены методом соосаждения хлоридов хрома (III) и алюминия аммиаком. Исследуемые образцы, содержащие оксид хрома и алюминия, получали добавлением смеси растворов $CrCl_3$ и $AlCl_3$ к раствору аммиака при постоянной величине pH = 9, температуре и скорости добавления раствора смеси хлоридов хрома и алюминия. По окончании осаждения суспензию подвергали старению при тех же значениях pH и температуры, промывали дистиллированной водой, фильтровали, высушивали на воздухе и прокаливали при 420–450°C в токе азота. Удельная поверхность образцов прекурсора составляла 200-350 $м^2/г$, а активированного в реакционной среде катализатора ≈ 70 $м^2/г$.

Экспериментальные исследования каталитической активности Cr-Al систем в реакции гидрофторирования тетрахлорэтилена изучали в проточной установке с неподвижным слоем

катализатора. Жидкий фтористый водород под давлением азота выдавливался из емкости, установленной на весах, и по капилляру поступал термошкаф, нагретый до 120°C, где происходит испарение HF. Затем газообразный фтористый водород поступал в сатуратор, где насыщается ПХЭ. Степень насыщения регулировали температурой воды, подаваемой в рубашку сатуратора из термостата. Затем смесь реагентов поступала в U-образный реактор из никеля с катализатором фракции 0,25–0,5 мм, обогреваемый электропечью с обдувом. Затем реакционная смесь снова поступала в термошкаф и через регулирующий вентиль при атмосферном давлении поступала на поглотители, наполненные карбонатом щелочного металла, где непрореагировавший HF и образовавшийся в результате реакции HCl замещались на воду и углекислый газ. После поглотителей по ходу реакции отбирали газообразные пробы реакционной смеси, которые в режиме *on-line* поступали на анализ в хроматограф Цвет-500 с детектором по теплопроводности. В ходе эксперимента отбирали также пробы исходной реакционной смеси, пуская ее мимо реактора. Исследования для определения каталитической активности Cr-Al систем в процессе гидрофторирования тетрахлорэтилена проводили в следующих условиях: температура T = 370°C, давление P = 0,4 МПа, соотношение HF:ПХЭ = 11 и время контакта 1–15 секунд.

Активность катализатора оценивали по константе скорости расходования тетрахлорэтилена k, которая рассчитывалась по уравнению реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln\left(1 - X\right)$$

где k – константа скорости реакции первого порядка, 1/с; X – конверсия тетрахлорэтилена; τ – время контакта, с.

Анализ влияния внутридиффузионного торможения на процесс гидрофторирования тетрахлорэтилена на Cr-Al катализаторах проведен по методике, предложенной Вагнером [2, 3]:

$$F_S = \frac{d_z^2 \cdot k}{4 \cdot D_{eff}} < 1 \qquad (1)$$

где F_S – модифицированный модуль Тиле; D_{eff} – коэффициент эффективной диффузии реагента внутри зерна катализатора, м^2/с; d_z – диаметр частицы катализатора, м.

Для оценки влияния внешнедиффузионного торможения на скорость реакции на поверхности катализатора используется критерий, который показывает отношение скорости реакции на поверхности катализатора к скорости диффузии реагирующего вещества из газового или жидкостного потока к внешней поверхности частицы катализатора. Если концентрация реагирующего вещества в потоке отличается от концентрации на внешней поверхности не более чем на 5%:

$$c_0 - c_s < 0,05 \cdot c_0$$

то скорость реакции отличается не более чем на 5% от кинетической, тогда справедливо неравенство [2, 4]:

$$\frac{k \cdot d_z}{2 \cdot \beta} < 0,15 \qquad (2)$$

где c_0 – концентрация реагирующего вещества в потоке газа, моль/м^3; c_s – концентрация реагирующего вещества на внешней поверхности частицы катализатора, моль/м^3; r – скорость реакции в объеме частицы катализатора, моль/(м^3·с); β – коэффициент массообмена, м/с.

Коэффициент массообмена β, численное значение которого необходимо для расчета критерия влияния внешней диффузии по уравнению (2), определяли по зависимостям, рекомендованным в [5].

Расчеты по неравенствам (1, 2) показали, что модифицированный модуль Тиле F_S = 0,15, а левая часть неравенства (2) составляет 0,05, следовательно, экспериментальные исследования проведены в кинетической области.

Результаты проведенных экспериментов по определению каталитической активности Cr-Al систем приведены на рисунке 1. Активность катализатора в процессе гидрофторирования тетрахлорэтилена линейно зависит от содержания хрома в его прекурсоре, при этом величина удельной поверхности прекурсора не влияет ни на удельную поверхность, ни на каталитическую активность Cr-Al системы. Наибольшую активность показал образец, содержащий ~ 95% (масс.) Cr_2O_3, остальное Al_2O_3. Образец прекурсора, содержащий более 99% (масс.) Cr_2O_3, разрушился в процессе гидрофторирования тетрахлорэтилена.

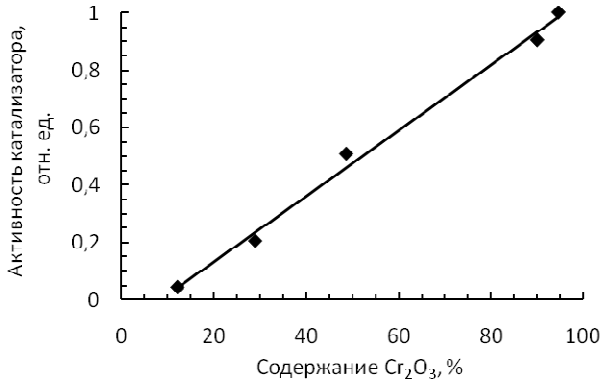


Рис. 1. Зависимость относительной каталитической активности Cr-Al системы при 370°C от содержания Cr_2O_3 в ее прекурсоре

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что каталитическая активность в процессе гидрофторирования тетрахлорэтилена в пентафторэтан линейно зависит от содержания хрома в прекурсоре катализатора, а наибольшую активность проявляет Cr-Al система с содержанием Cr_2O_3 ~ 95% (масс.).

Авторы выражают благодарность к.х.н. Симоновой Л.Г. за приготовление образцов и обсуждение результатов работы. Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ 15-08-04789-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manzer L.E. An overview of the commercial development of chlorofluorocarbon (CFC) alternatives // Catalysis Today. – 1992. – Vol. 13. – P. 13–22.
2. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1984. – 520 с.
3. Wagner C. // Z. Phys. Chem. A. – 1943. – Volume 1. – Issue 4. – P. 193–201.
4. Mears D.E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1971. – Volume 10. – Issue 4. – P. 541–547
5. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1979. – 176 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ХЛАДОНА R-125 НА Cr-Al КАТАЛИЗАТОРЕ

Р.В. Петров, А.А. Зирка
Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: petrov@catalysis.ru

KINETIC STUDY OF GAS-PHASE SYNTHESIS OF OZONE-NONDEPLETION CHLADON R-125 OVER A Cr-Al CATALYST

R.V. Petrov, A.A. Zirka
Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov
Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090
E-mail: petrov@catalysis.ru

Abstract. *Gas-phase hydrofluorination of perchloroethylene to pentafluoroethane (R-125) in the presence of chromium-aluminum catalyst at 0.4 MPa and temperatures 300–360°C is reported. On the base of the experimental data a kinetic model is developed.*

Хладоны (галогенсодержащие углеводороды) широко используются в качестве хладагентов, вспенивателей, аэрозольных препаратов, пропеллентов, чистящих средств и т.п. [1, 2]. Использование полностью фторированных углеводородов является актуальной задачей, поскольку в отличие от хлоруглеводородов они не оказывают разрушающего действия на озоновый слой. Одним из озонобезопасных хладонов является пентафторэтан (хладон-125), который получают газофазным взаимодействием перхлорэтилена (ПХЭ) с фтороводородом HF.

Целью данной работы было исследование кинетических закономерностей и разработка математической модели гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан на активном Cr-Al катализаторе, разработанном в ИК СО РАН.

Экспериментальные исследования по влиянию условий проведения процесса на скорость гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) и образования продуктов изучали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Фракцию катализатора 0,25-0,5 мм загружали в U-образный реактор из никеля, обогреваемый электропечью с обдувом, и подавали исходную смесь (HF + ПХЭ). По ходу реакции отбирали газообразные пробы реакционной смеси, которые в *on-line* режиме поступали на анализ в хроматограф Цвет-500 с детектором по теплопроводности.

Исследование влияние условий на глубину и скорость гидрофторирования ПХЭ в присутствии Cr-Al катализатора исследовали в следующих интервалах изменения параметров процесса: температура T = 300-360°C, давление 0,4 МПа, соотношение HF:ПХЭ = 11, время контакта 1–15 секунд. Степень превращения ПХЭ составляла не более 99%.

Брутто реакция получения пентафторэтана гидрофторированием тетрахлорэтилена записывается в следующем виде:

$$C_2Cl_4 + 5\ HF \rightarrow C_2HF_5 + 4\ HCl$$

Однако по литературным данным [3] протекание процесса гидрофторирования сопровождается образованием более широкого набора веществ. Продуктами реакции в условиях проведения экспериментов на Cr-Al катализаторе были следующие соединения: фтортрихлорэтилен $CFCl=CCl_2$ (хладон R-1111), дифтордихлорэтилен CFCl=CFCl (хладон R-1112), 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтан $CF_2Cl–CHCl_2$ (хладон R-122), 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтан $CHCl_2–CF_3$ (хладон R-123), 1,1,1,2-тетрафтор-2-хлорэтан $CF_3–CHFCl$ (хладон R-124), пентафторэтан $CHF_2–CF_3$ (хладон R-125), 1,1,1-трифтор-2-хлорэтан $CH_2Cl–CF_3$ (хладон R-133), 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан $CF_2Cl–CFCl_2$ (хладон R-113), 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан $CF_2Cl–CF_2Cl$ (хладон R-114), пентафторхлорэтан $CF_3–CF_2Cl$ (хладон R-115).

По данным экспериментальных исследований селективности по продуктам реакции зависят от температуры и величины конверсии перхлорэтилена (ПХЭ). При постоянной температуре с увеличением конверсии ПХЭ селективности по хладонам R-1111 и R-122 снижаются, а по R-1112, R-123, R-124, R-113, R-114 проходят через максимум и, следовательно, эти соединения являются промежуточными веществами. Селективности по R-125, R-115 и R-133 возрастают и, следовательно, хладоны R-125, R-115 и R-133 являются конечными продуктами синтеза. Наблюдаемые зависимости свидетельствуют в пользу того, что реакция гидрофторирования перхлорэтилена протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая может быть представлена в следующем виде:

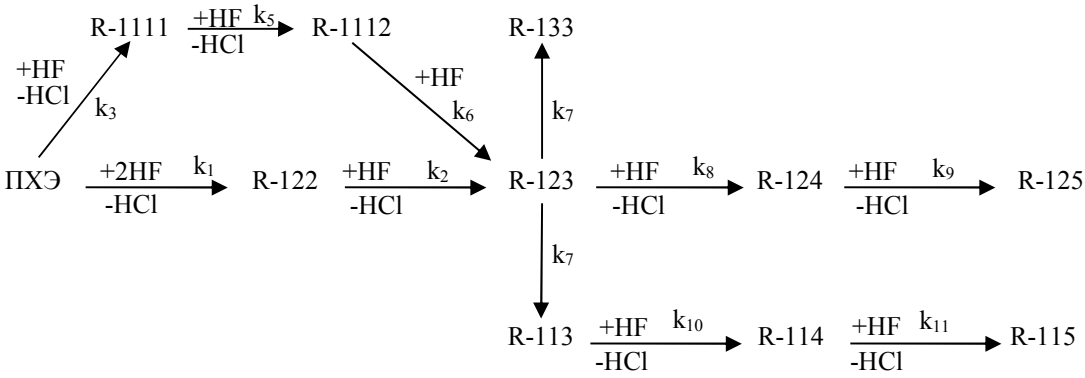


Рис. 1. Схема реакций гидрофторирования перхлорэтилена на Cr-Al катализаторе

Данная схема состоит из десяти реакций. Наряду с реакциями присоединения молекулы фтороводорода по двойной связи и последовательного замещения хлора на фтор, схема включает реакции образования побочных соединений R-133, R-113, R-114, R-115. Согласно схеме реакций (рис. 1), хладоны R-1111, R-1112, R-122, R-123 и R-124 являются предшественниками целевого продукта реакции – озонобезопасного хладона R-125.

Для описания экспериментальных данных использовалась модель изотермического реактора идеального вытеснения, учитывающая изменение объема газовой смеси в ходе реакций:

$$\begin{cases} \dfrac{dC_i}{d\tau} = \dfrac{F_i - C_i \cdot \sum F_i}{\alpha} \\ \dfrac{d\alpha}{d\tau} = \sum F_i \\ F_i = \sum_k^{N_r} \nu_{ki} \cdot r_k \end{cases}$$

Граничные условия:

$$\tau = 0: \alpha = 1, C_i = C_{0i}$$

где r_k – скорость k-ой реакции, 1/с; F_i – скорость расходования i-ого компонента, 1/с; C_i – мольная доля i-ого вещества; τ – время контакта, с; ν_{ki} – стехиометрический коэффициент i-ого вещества в k-ой реакции; α – отношение выходного объемного потока к входному.

Кинетические уравнения реакций гидрофторирования записывались в следующем виде:

$$r_k = k_k \cdot C_{Ri} \cdot C_{HF}$$

где k_k – константа скорости k-ой реакции, 1/с; C_{Ri} – мольная доля органического реагента, C_{HF} – концентрация HF.

Скорость реакции диспропорционирования описывалась уравнением следующего вида:

$$r = k \cdot C_{R-123}^2$$

Для определения численных значений кинетических констант скоростей реакций был использован метод минимизации суммы квадратов разностей между экспериментальными и расчетными данными по изменению концентраций реагентов в ходе реакции. На рисунке 2 представлено сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (точки) данных полученных для промежуточных веществ и целевого продукта (рис. 2a), а также побочных соединений (рис. 2b) при 340°C.

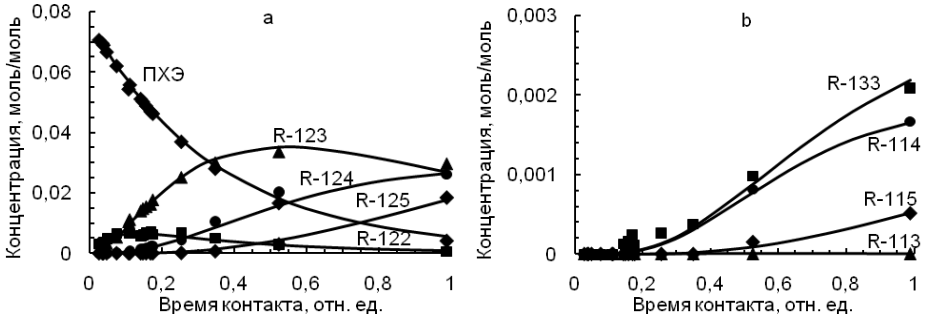


Рис. 2. Сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (точки) данных для промежуточных (a) и побочных (b) продуктов при 340°C

Таким образом, процесс синтеза хладона-125 на Cr-Al катализаторе протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая состоит из реакций, включающих, помимо присоединения молекулы фтороводорода по двойной связи и последовательного замещения хлора на фтор, реакцию диспропорционирования, вследствие которой образуются побочные продукты. Предложенная кинетическая модель адекватно описывает физико-химические закономерности процесса синтеза пентафторэтана газофазным гидрофторированием перхлорэтилена на Cr-Al катализаторе и позволяет прогнозировать состав промежуточных, целевого и побочных продуктов.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manzer L.E. An overview of the commercial development of chlorofluorocarbon (CFC) alternatives // Catalysis Today. – 1992. – Vol. 13. – P. 13–22.
2. Отчет маркетингового исследования «Рынок хладонов в России». – М., 2006. – 97 с.
3. Maximov B.N. Ozone relevant chladones in Russia // Fluorine notes. – 2002. – № 2. – P. 6–11.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ.

М.А. Петрова, С.В. Шумар
Научный руководитель: доцент кафедры аналитической химии, к.х.н. С.В. Шумар
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mariaanatolevnaa@gmail.com

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SILVER WITH A SOLID COMPOSITE ELECTRODE.

M.A. Petrova, S.V. Shumar
Scientific Supervisor: Docent of Department of Analytical Chemistry, S.V. Shumar
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050
E-mail: mariaanatolevnaa@gmail.com

Abstract. *The effectiveness of electrochemical analysis is define by presence of the most appropriate indicator system. One of the most rapidly develop areas in this field study and implementation in analysis of new sensor systems. In this paper investigated possibility of using solid composite electrode as a sensor for potentiometric determination silver ions. We studied and chosen to determine the optimum conditions for silver (reagents, pH, the composition of background electrolyte, the range of working concentration) by potentiometric titration using this sensor. Curves precipitation titration treated by linearization method. In comparison with conventional Ag-metallic electrode, SCE is universal and has a lower cost and the best performance.*

С каждым годом расширяется сфера использования серебра благодаря его особым физическим и химическим свойствам. Контроль над содержанием элемента в различных объектах возложен на физические и физико-химические методы анализа. Широкое применение в данной области находят инструментальные методы химического анализа благодаря высокой точности, чувствительности, простоте аппаратурного оформления. Эффективность использования каждого из методов электрохимического анализа определяется наличием подходящей индикаторной системы. Разработка и внедрение в серийный анализ новых индикаторных систем (сенсоров) ─ одно из перспективных направлений в аналитической химии.

Цель работы: изучить возможности использования твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения ионов серебра (I) методом потенциометрического титрования. Твердый углеродсодержащий композитный электрод (ТКЭ), изготовлен из полиэтиленового концентрата, содержащего 30% углерода, в условиях, позволяющих сохранить равномерное распределение и размер частиц в объеме электрода. Полифункциональные свойства ТКЭ позволяют использовать его в различных методах электрохимического анализа (кулонометрия, вольтамперометрия, потенциометрия и др.). Данный сенсор имеет длительное время жизни без обновления поверхности, низкую стоимость, обладает возможностью объемной и поверхностной модификацией как проводящей, так и изолирующей фазы [1]. Ранее была установлена принципиальная возможность его использования для

потенциометрического определения некоторых тяжелых металлов [2]. В данной работе исследовано поведение ТКЭ в качестве индикаторного и оптимизированы условия его применения для определения ионов серебра. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод. Потенциометрическое титрование проводилось на pH-метре/иономере ИТАН (Томьаналит г. Томск). Кривые потенциометрического титрования обрабатывали с помощью метода фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова, который позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физико-химические параметры системы. Данный способ позволяет выбирать любые участки на кривых титрования для нахождения точки эквивалентности, даже в случае отсутствия выраженных скачков потенциала. Метод разработан на кафедре аналитической химии ТГУ, вычислительный алгоритм реализован программой DIFT TITR [3]. В качестве потенциометрических титрантов применяли растворы хлорида натрия и диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК-Na).

$Ag^+ + ДДТК^- = AgДДТК\downarrow$

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$

Данные реагенты способны образовывать ($Ks_{AgCl} = 1{,}8\times10^{-10}$ М и $Ks_{AgДДТК} = 2{,}4\times10^{-20}$ М) малорастворимые осадки в широком диапазоне pH с ионами серебра (I).

Полученные экспериментальные данные, с использованием (ТКЭ) в качестве индикаторного электрода, сравнивали с результатами, измеренными на серебряном металлическом электроде (Ag-металл) при тех же условиях. В ходе проведённого эксперимента были обнаружены схожие закономерности. Кривые потенциометрического титрования имеют нисходящую форму, высокий скачек потенциала в области точки эквивалентности и хорошую воспроизводимость результатов. Изучены факторы, влияющие на высоту скачка потенциала кривой потенциометрического титрования ионов серебра(I). Установлено, что на величину скачка потенциала оказывает влияние кислотность среды, величина Ks образующегося осадка, концентрации потенциалопределяющего иона и состав фонового электролита. В качестве фоновых электролитов применяли растворы: нитрата калия, комплексона III, тартрата калия-натрия, а также ацетатные и ацетатно-аммиачные буферные растворы. Наиболее информативные кривые получены с использованием в качестве фонового электролита раствора нитрата калия с добавкой трилона Б. Раствор нитрата калия стабилизирует ионную силу и препятствует адсорбции ионов серебра(I), а добавка комплексона III позволяет устранить мешающее влияние побочных компонентов при анализе реальных объектов. Адсорбция на поверхности осадка молекул фонового электролита снижает уровень адсорбции ионов решетки, вследствие экранирующего эффекта. Титрование в присутствии буферных растворов позволяет предотвратить побочные реакции гидролиза ионов серебра(I). В сильно-кислых средах (pH<2) использование Ag-металл индикаторного электрода не рекомендовано, из-за возможного разрушения материала электрода. Титрование в сильно – щелочных средах ограничено для ТКЭ, что связано с функциональной особенностью электрода. Использование раствора хлорида натрия в качестве титранта для титрования сильно разбавленых растворов ограничено растворимостью осадка хлорида серебра. В результате проведенного исследования обнаружено, что титрование с раствором диэтилдитиокарбамата натрия позволяет на порядок снизить нижнюю границу определяемых содержаний серебра, в сравнении с использованием в качестве титранта раствора хлорида натрия. Данный реагент образует с ионами серебра (I) менее растворимый осадок, с более низким значением величины Ks. На кривых титрования наблюдается более высокий скачек потенциала, даже при

титровании сильно разбавленных растворов серебра и следовательно кривые титрования более информативны. Однако разбавление титруемых растворов приводит к уменьшению скачка потенциала в области точки эквивалентности и росту погрешности определения. В процессе титрования ДДТК-Na возникает окислительно-восстановительная пара окисленной и восстановленной форм реагента «дитиокарбамат-тиурамдисульфид» индикаторные электроды проявляют окислительно-восстановительные функции. Правильность определений оценена методом «введено-найдено». Нижняя граница определяемых содержаний серебра с погрешностью не превышающей 4% лежит в области $1{,}7\times10^{-4}$ М и $1{,}7\times10^{-5}$ М с использованием в качестве титрантов хлорида натрия и диэтилдитиокарбамата натрия соответственно. В результате проведенных исследований определены основные электродные характеристики (время измерения сигнала, воспроизводимость, линейность электродной функции, область концентраций в которой функционируют электроды). В таблице представлена сравнительная характеристика оптимальных условий потенциометрического определения ионов серебра раствором диэтилдитиокарбамата натрия с использованием ТКЭ и Ag-металлического электрода.

Таблица 1

Сравнительная характеристика оптимальных условий потенциометрического определения ионов серебра (I) раствором ДДТК-Na

Вид электрода	Диапазон рабочих концентраций, М	Время отклика электрода, с.	Диапазон линейности электродной функции, М	pH
Ag-металлический	$1{,}7\times10^{-2} – 1{,}7\times10^{-4}$	60	$3\times10^{-2} – 3\times10^{-7}$	3–10
ТКЭ	$1{,}7\times10^{-2} – 1{,}7\times10^{-5}$	60	$6\times10^{-2} – 6\times10^{-7}$	2–10

Как видно из таблицы новый полифункциональный сенсор обладает малым временем отклика электрода, что позволяет использовать его для потенциометрического титрования растворов Ag(I) в широком диапазоне рабочих концентраций. По сравнению с Ag-металлическим электродом твердый композитный электрод (ТКЭ) обладает высокой чувствительностью, универсальностью, низкой стоимостью и более широким диапазоном определяемых концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: Автореф. Диссертация на соискание научной степени. Доктор химических наук – Томск, 2012. – 12 с.
2. Кузьминаская Е.А., Шумар С.В. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использование твёрдых композитных электродов.// Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2015 – № 3–3.
3. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.С. Петрушин, И.С. Хисамутдинов, Д.О. Перевезенцева

Научный руководитель: доцент Д.О. Перевезенцева

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 97bkmz@mail.ru

THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES AT THE GRAPHITE ELECTRODE

M.S. Petrushin, I.S. Hisamutdinov, D.O. Perevezentseva

Scientific Supervisor: Assist.prof, *pH.D.* D.O. Perevezentseva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: : 97bkmz@mail.ru

Abstract. *It is shown that silver nanoparticles prepared with a molar ratio [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:1 in the absence of high molecular weight stabilizer have maximum electrochemical activity due to incomplete reduction of silver ions. This fact is confirmed by the UV spectroscopic data. Silver nanoparticles produced in excess reductant [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:5, are non-electrochemical active, which correlates with the UV spectroscopic data. The increase of the activity of the silver nanoparticles is observed by increasing the range of potential change. This effect may be caused by the formation of hydrogen peroxide having an activation ability. It is found the optimum conditions in which silver nanoparticles are most electrochemical activity.*

В последнее время возрос интерес исследователей к наночастицам коллоидного серебра (НЧ Ag), обусловленный их каталитической активностью, антибактериальными свойствами и возможностью использования в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров, достоинствами которых являются высокая чувствительность, селективность и низкая стоимость [1]. В тоже время системные исследования электрохимического поведения НЧ Ag на индикаторных электродах, их состояния в растворе не проводилось. Механизм их формирования до конца не выяснен. Целью этой работы является исследование особенностей электрохимического окисления и восстановления НЧ Ag на поверхности графитового электрода (ГЭ).

Золи серебра готовят методом химического восстановления $AgNO_3$ цитратом натрия, играющего одновременно роль восстановителя и стабилизатора при разном мольном соотношении реагентов $AgNO_3$: $Na_3C_6H_5O_7$ = 1:1, 1:3, 1:5. Полученную реакционную смесь нагревают и кипятят до появления характерной окраски (табл.1).

Для определения характеристик НЧ Ag использовали методы растровой электронной микроскопии (JSM-5500), спектрофотометрии (2800 UV/VIS Spectrophotometer), циклической вольтамперометрии (ТА-2, Томск) с трехэлектродной ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали ГЭ, в качестве вспомогательного и электрода сравнения хлорид-серебряные электроды при комнатной температуре.

Очистку поверхности ГЭ проводили сначала механически, затем электрохимически. Поверхность ГЭ модифицировали НЧ Ag из золя серебра при следующих потенциале и времени накопления $E_{нак}$ = –0.8 В, $t_{нак}$ = 300 с. Вольтамперометрические измерения проводили в следующих условиях: область изменения потенциалов E = –1.0 – +0.5 В; –1.0 – +1.0 В; –1.0 – +1.5 В, фоновые электролиты 0.1 М NaOH, 0.1 М фосфатный буфер (pH 6.86), 0.1 М $NaNO_3$. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Таблица 1

Условия получения золей серебра

№	Мольное соотношение $AgNO_3$:$Na_3C_6H_5O_7$	Время кипячения, мин	Окраска
1	1:1	20	желтая
2	1:3	20	Светло-желтая
3	1:5	40	желтая
4	1:1	40	коричневая
5	1:3	40	коричневая

Известно, что физико-химические свойства золей серебра определяются размерами частиц серебра, их формой, а, следовательно, зависят от мольного соотношения реагентов [Ag] и [$Na_3C_6H_5O_6$] при их получении.

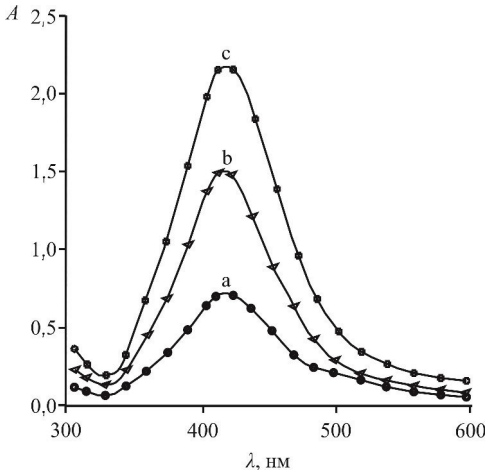


Рис.1 Оптические спектры НЧ Ag, полученные при мольном соотношении $AgNO_3$: $Na_3C_6H_5O_7$ = 1:1 -a, 1:3 –b, 1:5 – c

В оптических спектрах золей серебра (кривые a, b, c, рис. 1), полученных в разных условиях, наблюдаются характерные для НЧ Ag полосы поглощения с λ = 416 нм, что соответствует плазмонной полосе поглощения НЧ Ag [2]. Интенсивность поглощения в спектре золя серебра уменьшается в ряду: [Ag]:[$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:5 > 1:3 > 1:1. Это повышение интенсивности спектра связано с повышением

концентрации цитрата натрия, как следствие увеличением эффективности процесса восстановления и увеличения количества восстановленных ионов в НЧ Ag указанного размера.

Показано, что НЧ Ag, полученные при мольном соотношении реагентов [$AgNO_3$] : [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:5, практически не проявляет электрохимической активности на фоне 0,1 М NaOH (рис.2, кривая с), а активность НЧ Ag уменьшается в ряду при мольном соотношении [Ag] : [$Na_3C_6H_5O_7$]: 1:1 >1:3 > 1:5. Это связано с тем, что избыток цитрата натрия приводит к полному восстановлению ионов серебра из золя (1:5). Показано, что НЧ Ag, полученные при мольном соотношении [$AgNO_3$] : [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:1 электрохимически активны во всех исследуемых фоновых электролитах. Наиболее электрохимически активны в 0,1 М NaOH.

При увеличении диапазона развертки потенциала от –1.0 – +0,5 В –1,0 – 1,5 В наблюдается увеличение электрохимической активности всех исследуемых НЧ Ag, что возможно связано с образованием H_2O_2, обладающих активирующей способностью.

Таким образом, исследованы физико-химические свойства НЧ Ag. Показано, что в избытке цитрата натрия по отношению к серебру [$AgNO_3$] : [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:5 образуется большее количество НЧ Ag, о чем свидетельствует увеличение интенсивности спектра поглощения и уменьшение электрохимической активности этих частиц. При равном мольном соотношении реагентов [Ag]:[$Na_3C_6H_5O_7$] =1:1 интенсивность спектра поглощения меньше, следовательно, НЧ Ag образовалось меньше, и они обладает наибольшей электрохимической активностью, что связано с неполным восстановлением ионов серебра. Выбраны оптимальные условия, в которых НЧ Ag, полученные при мольном соотношении [$AgNO_3$] : [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:1, проявляют наибольшую электрохимическую активность 0,1 М NaOH, $t_{нак}$= 300 с, диапазон изменения потенциала от -1,0 до +1,5 В.

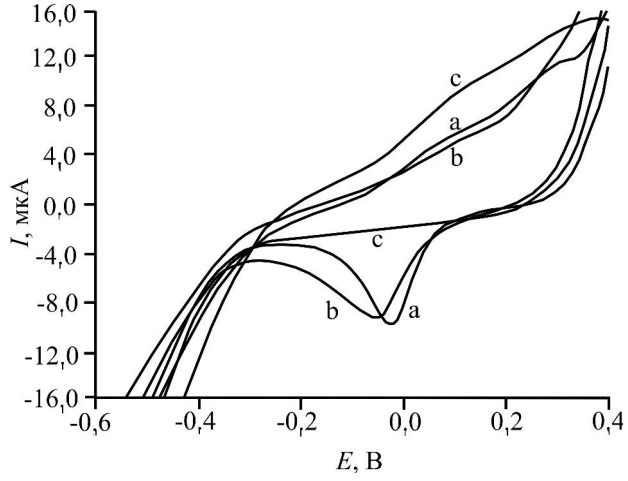


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы НЧ Ag, полученные при [$AgNO_3$] : [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:1 – a, 1:3 – b, 1:5 – c. Условия: 0,1 М NaOH, w = 100 мВ/с, $t_{нак}$ = 300 с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лесичкин Г.В. Наночастицы в электроанализе и биологии. // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62. – № 9. – С. 903–915.
2. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А. и др. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах. // Колл. Жур. – 2008. – Т.70. – С. 78–84.

THE RELAXATION OF THE CRUDE OILS AFTER ULTRASONIC IRRADIATION

A.V. Petukhova[1], R.V. Anufriev[2], G.I. Volkova[1,2]

Scientific supervisor: Associate professor, PhD. G.I. Volkova

[1]National Research Tomsk State University49, Ivanov street, 634050, Tomsk, Russia

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky avenue, 634021, Tomsk, Russia

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

РЕЛАКСАЦИЯ НЕФТЕЙ, ОБРАБОТАННЫХ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

А.В. Петухова[1], Р.В. Ануфриев[2], Г.И. Волкова[1,2],

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, 634050

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634021

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

Аннотация. *Выявлено, что изменение вязкостно-температурных характеристик нефтей после ультразвуковой обработки и процесс их релаксации зависят от состава нефтяной дисперсной системы. Релаксация вязкости и температуры застывания нефтей, обработанных в ультразвуковом поле большей интенсивности и при повышенной температуре, протекает медленнее.*

Depletion of the world's largest productive light crude oil fields has led to a change in the structure of proven oil reserves so: there is an increase of production of oil with a high content of high-normal structure of hydrocarbons, resins and asphaltenes. Waxy and highly waxy oil systems lose fluidity even at positive temperatures as a result of crystallization of paraffinic hydrocarbons [1]. In order to overcome the problems in the production and transportation of waxy oils, there are special techniques: thermal, mechanical, physical and chemical. At present the possibilities of using of ultrasonic treatment for the needs of the oil industry are been investigated quite extensively.

The basic physicochemical and chemical effects which occur in fluid under the action of acoustic fields are connected with the cavitation. A characteristic feature of ultrasonic cavitation is a local concentration with low average energy of the acoustic field in very small volumes and the result is a creation of local very high energy density [2].

The objective of this work is to study the effect of the component composition of oil disperse systems (ODS) and ultrasonic treatment parameters on the viscosity-temperature characteristics of the oil after removing the ultrasonic load.

The oil systems of various component composition whose characteristics are shown in table 1 was treated in an ultrasonic field with intensity at 6 and 10 W/cm^2 for each sample during the optimum treatment time. Samples of O1 and O4 oil are sonicated for 10 min, O2 - 25 min, O3 - 15 min. The treatment temperature is 20 °C and 35-40 °C.

Table 1

Characteristics of the crude oils

Crude oil	T_z, ˚C	Content, % wt.		
		Oil (including n-HC)	Silica gel resins	Asphaltenes
O1	+8	98.6 (10,1)	1,4	absent
O2	-24	81,6 (4.5)	12,5	5,9
O3	-6	71,1 (4,5)	25,7	3,2
O4	*-28*	*81,3 (2,2)*	*15, 4*	*3,3*

The ultrasonic treatment of the samples was carried out at two laboratory instruments. They are ultrasonic disintegrator type UD-20 (U1), ultrasonic generator TS-4000M (U2). The intensity of the ultrasound determined by a colorimetric method was 6 and 10 W/cm^2 for U1 and U2 respectively. The viscosity of the treated oils was determined at specified intervals on a rotary viscometer Brookfield DV-III ULTRA at a temperature of 20° C.

After the sonication for 10 minutes at intensity of 6 W/cm^2 and a temperature of 20° C the viscosity of oil O1 increased by 1.5 - 1.8 times in range of shear rates from 1 - 6 s^{-1}. After relaxation of the sample during 30-180 min viscosity of values is reduced and reached initial value (Fig.1).

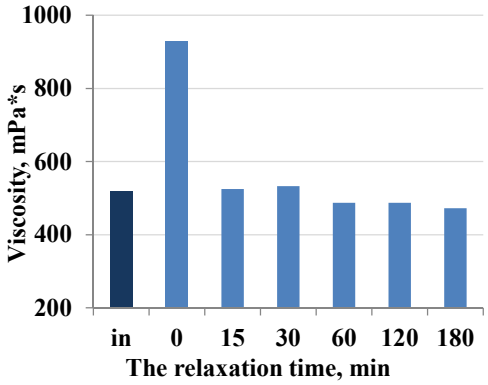


Fig.1. Relaxing oil O1 viscosity (shear rate 1,36 s^{-1}, temperature 20 °C)

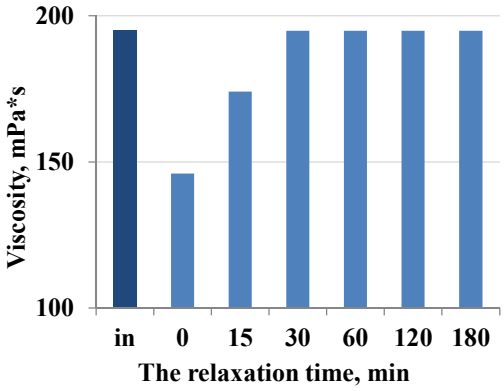


Fig.2. Relaxing oil O2 viscosity (shear rate 1,36 s^{-1}, temperature 20 °C)

The treatment of the oil O2 in the ultrasonic field of U1 during 25 min reduces the viscosity by 25%. After relaxation of the sample for 15 minutes the viscosity of the treated oil increases and after 30 minutes it reaches an initial value (Fig. 2).

Investigation of the effect of the ultrasonic field intensity on the viscosity of the relaxing oil and temperature of treatment was carried out on the example of oil O3. Sonication for 10 min at 6 W/cm^2 field intensity and at temperature 20 °C reduces viscosity of oil O3 by 15% but after three hour relaxation the viscosity values increased by 8%. In 1 day the oil is completely relaxes. By increasing the field of intensity to 10 W/cm^2 the viscosity of O3 oil decreased by 5% and depression of viscosity reached 20%. In 15 minute relaxation of the sample the viscosity increases and remains constant for 180 minutes (Tab. 2). The viscosity of the oil reaches the initial value in 1 day.

Table 2

Influence of the treatment conditions on the viscosity of the oil O3 relaxing

The treatment conditions		The relaxation time, min	Viscosity, mPa*s
I, W/cm²*	T, °C		
6	20	in	337
		0	290
		60	307
		180	315
10	20	in	337
		0	254
		60	270
		180	284
10	40–45	in	337
		0	225
		60	225
		180	232

I, W/cm²* – The intensity of the ultrasound irradiation, shear rate – 1,36 s^{-1}

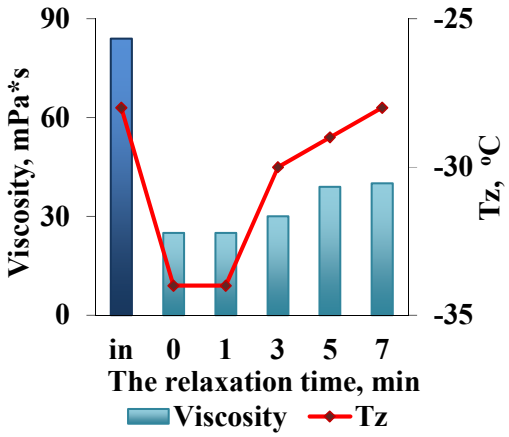


Fig. 3. Relaxation of the effective viscosity(shear rate 1,36 s^{-1}, temperature 20 °C) and pour point of the treated oil O3

The effectiveness of the sonication increases if it's accompanied by heating. In the absence of temperature control of a sample the sonication with intensity of 10 W/cm² for 10 minutes causes heating the sample to 35–40 ° C. As a result of the complex (ultrasonic and thermal) treating the viscosity of O3 oil decreased by 30% (Tab. 2). After relaxation of the sample for three hours the viscosity was almost constant and only in two days the viscosity reached initial value. Therefore, maximum decrease of viscosity and minimum relaxation rate of O3 oil is achieved via sonication with intensity of 10 W/cm² at a temperature of 35–40 °C.

The transition of excited O4 oil after removal of the ultrasonic load in the equilibrium state is carried out in time. Oil viscosity and value of pour point depression next day after sonication remained almost unchanged (Fig. 3). Subsequently, the viscosity-temperature characteristics of relaxing oil increases, but even in 7 days they did not reach the initial values.

Thus, a change in viscosity-temperature characteristics after the ultrasonic treatment and their relaxation process depend on the composition of oil. The transition of excited oil disperse systems after removing the ultrasonic load in the equilibrium state is carried out in time due to the formation of new or restoration of previous intermolecular bonds. The relaxation of oil's viscosity and pour point after sonication with higher intensity and at a higher temperature is slower.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00032).

REFERENCES

1. Mullakaev M.S., Volkova G.I., and Gradov O.M. (2015) Effect of Ultrasound on the Viscosity–Temperature Properties of Crude Oils of Various Compositions. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, no. 3, pp. 287–296.
2. Suslick K.S., Gawlenowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. (1983) Alkane Sonochemistry. Journal of Physical Chemistry, pp 2299–2301.

СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Н.В. Пигалева, Р.В. Левков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail:n.pigaleva.v@yandex.ru

PROPERTIES OF POROUS CERAMICS BASED ON AL_2O_3

N.V. Pigaleva, R.V. Levkov

Scientific supervisor: professor, Dr. of Sci. in Physics and Mathematics S.N. Kulkov

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

2/4, Akademichesky prospect, Tomsk, Russia, 634055

National Research Tomsk State University

36, Lenin prospect, Tomsk, Russia, 634055

E-mail:n.pigaleva.v@yandex.ru

Abstract. *In this work properties of the ceramics sintered based on Al_2O_3 powder with addition of pore agent were studied. The effect of mechanical activation time on pore volume was also investigated.*

Среди используемых материалов, керамические композитные системы оксида алюминия занимают особое место, благодаря коррозионной стойкости, устойчивости к воздействию химически-агрессивных сред и высокой прочности [1], что позволяет использовать их в производстве фильтров, мембран и носителей катализаторов. При этом эксплуатационные характеристики перечисленных выше заготовок определяются объемом порового пространства и иерархией поровой структуры материала.

Имеется большое количество технологических подходов, обеспечивающих необходимый объем порового пространства в керамических изделиях, однако наиболее предпочтительными методами эффективного управления объема порового пространства и геометрии пор является метод, основанный на использовании органических порообразователей [2]. При этом для увеличения насыпной плотности исходных порошков и последующего спекания проводят их механическую активацию [3]. Целью данной работы являлось исследование зависимости формирования порового пространства керамических образцов от механической активации и термической обработки порошка, из которого синтезированы образцы.

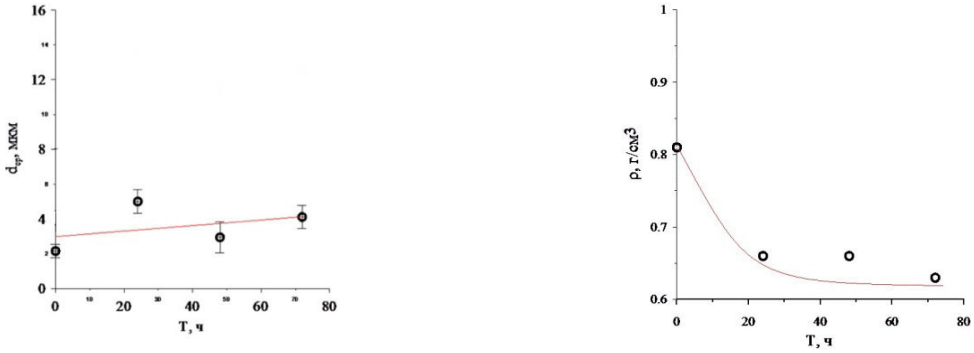
В качестве исследуемого порошка использовался оксид алюминия, полученный при отжиге порошка гидроксида алюминия модификации гиббсит. Порошок механически активировали в течение 24 часов. На рисунке 1 представлено РЭМ изображение порошка оксида алюминия, а также представлено распределение частиц порошка оксида алюминия по размерам. Средний размер частиц порошка составил = 11 мкм; дисперсия составила = 4,6 мкм, рисунок 1(б).



а б

Рис. 1. а) РЭМ изображения механически активированного порошка оксида алюминия; б) распределение частиц порошка оксида алюминия по размерам

Зависимость среднего размера частиц от времени механической активации представлена на рисунке 2 (а).



а б

Рис. 2. а) зависимость среднего размера частиц от времени механической активации, б) зависимость насыпной плотности от времени механической активации

Анализ зависимости насыпной плотности, от времени механической активации показал, что с увеличением времени механической активации плотность порошка снижается [4], это изменение связанно с тем, что насыпная плотность порошка напрямую зависит от размера частиц, рисунок 2 (б) [5].

Для исследования иерархии пор в керамике, спеченной из оксида алюминия с добавлением 5% порообразователя (полиэтилен), образцы исследовались на оптическом микроскопе. Поверхность пористого образца представлена на рисунке 3. На рисунке 3 (б) представлено распределение пор в образце по размерам. Средний размер пор, измеренный методом случайных секущих, составил 8 мкм, дисперсия по размерам - 7,1 мкм.



а б

Рис. 3. а) изображения поверхности керамики; б) распределение пор керамики по размерам порошка оксида алюминия, температура спекания 1600°С, 5% порообразователя (полиэтилен)

На рисунках 5, 6, представлены зависимости объема порового пространства в образцах от времени механической активации, спеченных при температуре 1400°C и 1500°C. Анализ зависимости порового пространства от времени механической активации показал, что с увеличением времени активации пористость уменьшается [6].

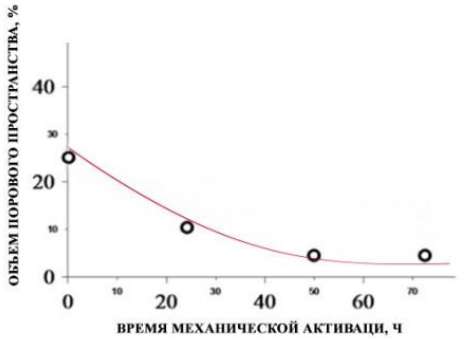


Рис. 5. Зависимость порового пространства от времени механической активации при температуре 1400°C

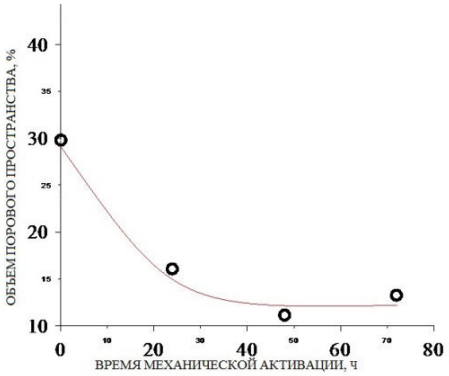


Рис. 6. Зависимость порового пространства от времени механической активации при температуре 1600°C

Выявлено, что максимальный объем порового пространства в керамике достигается температуре спекания 1600°C. Также, установлено, что увеличение времени механической активации приводит к увеличению среднего размера частиц. Показано, что с увеличением времени механической активации насыпная плотность порошка снижается. Установлено, что увеличение времени механической активации порошка до 72 часов приводит к уменьшению объема порового пространства в спеченной керамике. Насыщение происходит при 45-50 часов механической активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гузман И. А. Химическая технология керамики. – М.: Уч.пособие,2003. –496 с.
2. Балкевич В.Л. Техническая керамика. Уч.пособие - М.: Стройиздат, 1984 – 256 с.
3. Гаршин А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г. П. Зайцев и др. – М - Научтехлитиздат, 2002. – 381 с.
4. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография.- М.: Металлургия, 1970. – 376 с.
5. Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б. Разработка пористого проницаемого керамического материала и технологии фильтрующих элементов для свечевых фильтровальных аппаратов // Новые огнеупоры. 2009. № 1. С. 23−27.
6. Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б. Разработка керамического материала и технологии фильтрующих элементов для дисковых вакуумных фильтровальных установок, применяемых при обезвоживании концентратов руд черных и цветных металлов // Новые огнеупоры. 2009. № 3. С. 24−28.

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Т.Е. Пироженко

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент кафедры «Техническая физика» НИ ТПУ, А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tep2@tpu.ru

PLASM RECOVERY OF SPENT NUCLEAR FUEL REPROCESSING WASTES

T.E. Pirozhenko

Scientific Supervisor: Candidate of Physics and Mathematics sciences, assistant professor of "Technical Physics" department, A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: tep2@tpu.ru

Abstract. *The article shows results of research of combined plasm conversion waste of spent nuclear fuel recovery process in an air plasm. Optimal compositions and conditions to provide their energy-efficient recovery have been found out. Recommended conditions have been proved by experiment on model organic water compositions.*

Основой технологии переработки ОЯТ радиохимических заводов является ПУРЕКС-процесс, обеспечивающий высокую степень извлечения урана и плутония из ОЯТ при их экстракции из водно-хвостовых растворов трибутилфосфатом (ТБФ) с различными органическими разбавителями (керосин, гексахлорбутадиен и др.), которые с течением времени теряют свою эффективность и превращаются в горючие отходы переработки ОЯТ (ГОП ОЯТ) [1].

Оставшиеся после первого экстракционного цикла без урана и плутония отходы переработки ОЯТ (ОП ОЯТ) представляют собой слабоконцентрированные водносолевые растворы металлов, имеющие следующий модельный состав [2]: H_2O – 81,43%, HNO_3 – 18,0%, Fe – 0,07%, Mo – 0,10%, Nd – 0,11%, Y – 0,06%, Zr – 0,058%, Na – 0,04%, Ce – 0,039%, Cs – 0,036%, Co – 0,031%, Sr – 0,026% и др.

По действующей технологии ОП ОЯТ выпаривают, добавляют химические реагенты (силикаты, бораты и др.), остекловывают и захоранивают [1]. Эта технология многостадийна, требует химических реагентов и значительных энерго- и трудозатрат. Существенное снижение энергозатрат может быть достигнуто при совместной плазменной утилизации этих отходов в виде оптимальных по составу горючих водно-солеорганических композиций (ВСОК).

Расчет показателей горения водно-органических композиций на основе ГОП ОЯТ и ОП ОЯТ

Достаточное и полное сгорание горючих отходов в камерах с малыми потерями тепла наблюдается у отходов, имеющих низшую теплоту сгорания не менее 8,4 МДж/кг и адиабатическую температуру горения $T_{ад} \geq 1473$ К [3].

На рисунке 1 показано влияние содержания ТБФ и ОП ОЯТ) на адиабатическую температуру горения ВСОК «ГОП ОЯТ – ОП ОЯТ».

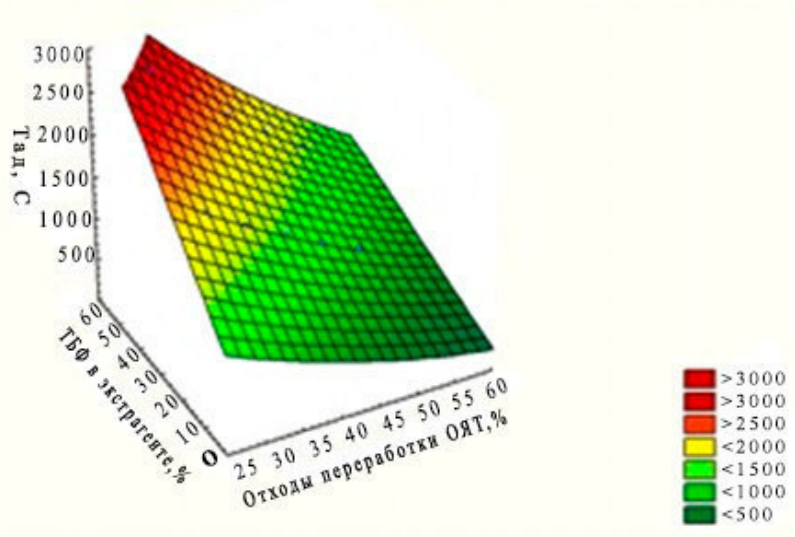


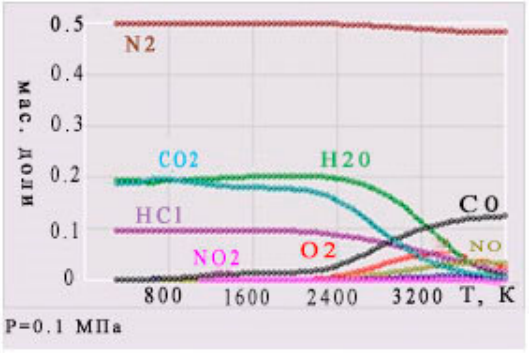
Рис. 1. Влияние содержания ТБФ и ОП ОЯТ на адиабатическую температуру горения ВСОК «ГОП ОЯТ – ОП ОЯТ»

С учетом полученных результатов может быть рекомендован для практической реализации следующий состав оптимальной горючей ВСОК: 50 % ГОП ОЯТ : 50 % ОП ОЯТ.

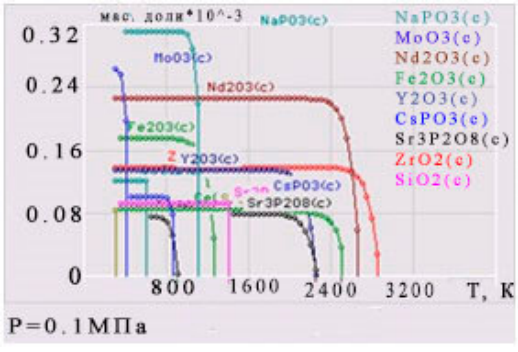
Расчет равновесных составов продуктов плазменной утилизации ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ

Для определения оптимальных режимов исследуемого процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов совместной плазменной утилизации ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ в воздушной плазме в виде ВОК.

На рисунке 2 представлены характерные равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов совместной плазменной утилизации ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ при массовой доле воздушного плазменного теплоносителя 65%.



а)



б)

Рис. 2. Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов совместной плазменной утилизации ГОП ОЯТ и ОП ОЯТ в воздушной плазме: (65% Воздух : 35% ВОК)

Из анализа графиков следует, что основными газообразными продуктами являются N_2, H_2O, и CO_2, а в конденсированной фазе - простые и сложные оксиды металлов. Отсутствие сажи С(с) и низкое содержание CO, NO, NO_2, указывают на экологически безопасный режим утилизации.

С учётом полученных результатов рекомендованы для практической реализации процесса в воздушной плазме следующие оптимальные режимы: состав ВСОК (50 % ГОП ОЯТ:50% ОП ОЯТ); массовое отношение фаз (65% Воздух : 35% ВСОК); температура (1500±100) К.

Оптимизация режимов работы плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона

На рисунке 3 представлена схема плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона, на котором были проведены исследования процесса плазменной утилизации данного отходов в воздушно-плазменном потоке в виде модельных диспергированных ВСОК.

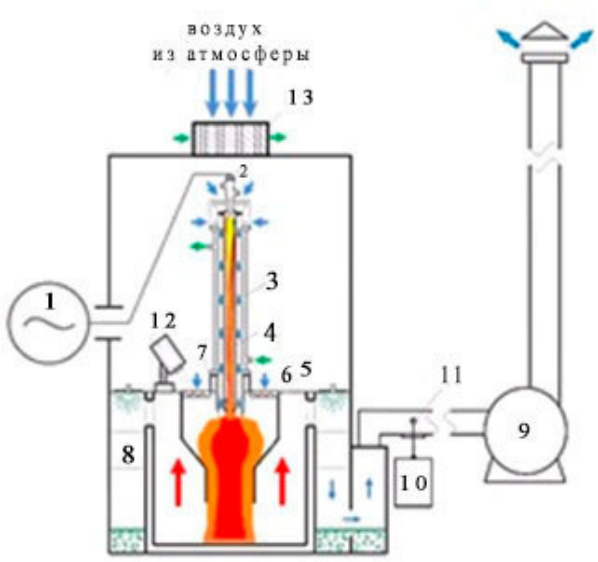


Рис. 3. Плазменный стенд на базе ВЧФ-плазмотрона

Плазменный стенд включает: высокочастотный генератор 1, электрод 2, ВЧФ-плазмотрон 3, ВЧФ-разряд 4, реактор 5, импеллер реактора 6, диспергатор 7, узел «мокрой» очистки 8, вытяжной вентилятор 9, газоанализатор 10 с пробоотборником 11, цифровой пирометр 12, калорифер 13.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии энергоэффективной плазменной утилизации ОП ОЯТ и ГОП ОЯТ, а также других отходов создаваемого российского замкнутого ЯТЦ в виде оптимальных по составу горючих ВСОК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007.
2. Пантелеев Ю.А., Александрук А.М., Никитина С.А., Макарова Т.П., Петров Е.Р., Богородицкий А.Б., Григорьева М.Г. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов. – Л.: Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина, – 2007. – Т. XII. – С. 124–147.
3. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ NI-AL ГОРЕЛОК

Н.С. Пичугин[1], А.В. Овчинников[1]

Научный руководитель: к.т.н. А.С. Мазной[2]

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2] Томский научный центр СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/4, 634055

E-mail: maznoy_a@mail.ru

POLLUTANT EMISSIONS OF CYLINDRICAL POROUS NI- AL BURNERS.

N.S. Pichugin[1], A.V. Ovchinnikov[1]

Scientific Supervisor: PhD. A.S. Maznoy[2]

[1] National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av., 36, 634050

[2] Tomsk scientific center SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskiy av., 10/4, 634055

E-mail: maznoy_a@mail.ru

***Abstract**. Pollutant emissions of a cylindrical porous Ni-Al burners operating in internal combustion mode was Investigated. It was found that the burner operating in the power load range 230-400 kW/m^2 for 1.27 excess air ratio shows the following characteristics: radiation efficiency 55-47 %, nitrogen oxides emissions no more than 40 mg/m^3, carbon monoxide emissions no more than 60 mg/m^3.*

Горение в пористых средах используется как эффективный метод сжигания газообразного топлива [1, 2]. Здесь горение газовой гомогенной смеси происходит внутри пористого тела - в порах. При этом тепло из зоны горения переносится по каркасу пористого материала навстречу потоку и нагревает газовую смесь исходных реагентов. По сравнению с открытыми пламёнами, пористые горелки характеризуются возможностью сжигания бедных смесей, широким диапазоном регулирования и повышенными удельными мощностями, лучшими параметрами экологичности. При горении газа внутри пористого тела, последнее нагревается и излучает с внешней поверхности энергию в инфракрасном диапазоне. Благодаря данному свойству пористые горелки находят применение в устройствах нагрева, сушки, спекания, отверждения веществ и пр. Ключевой характеристикой пористой излучающей горелки является радиационный КПД, который определятся как доля энергии, перешедшая в излучение. В работе [3] показано, что осесимметричные Ni-Al горелки могут эксплуатироваться во внутреннем режиме горения (пламя стабилизируется во внутренней полости пористой горелки), который характеризуется в большим лучистым КПД по сравнению с внешним режимом горения (пламя стабилизируется около внешней поверхности пористой горелки). При этом экологические характеристики пористой горелки, работающей во внутреннем режиме горения, остаются неизученными.

Исследовались пористые горелки, произведённые ООО «Синтез-СВ», г. Томск. Горелки представляют собой цилиндрическую основу высотой 52 мм с полусферической верхней частью. Внешние радиусы цилиндрической и полусферической частей одинаковы и составляют 24 мм, толщина

стенки 9 мм. Химический состав горелки Ni_3Al+NiAl, пористость горелки 60%, средний размер поровых каналов 390 мкм, средний размер структурных элементов пористого каркаса 550 мкм.

В открытый торец пористой горелки герметично вставлялся патрубок, с помощью которого горелка соединялась с экспериментальной установкой, схема которой приведена на Рис. 1 а. Измерение полного потока излучения от пористой горелки проводилось при помощи болометра ИМО-2Н (спектральный диапазон 0,33–10,6 мкм, чувствительность $2 \cdot 10^{-4}$ Вт/см^2, диапазон измерения до 0,65 Вт/см^2) по схеме, приведенной в [4]. Экологические характеристики исследовались при помощи газоанализатора Полар (Промэкоприбор). Пробоотборный щуп газоанализатора герметично устанавливался в кварцевую трубку, плотно прилегающую к поверхности пористой горелки, как видно на рисунке 1 б.

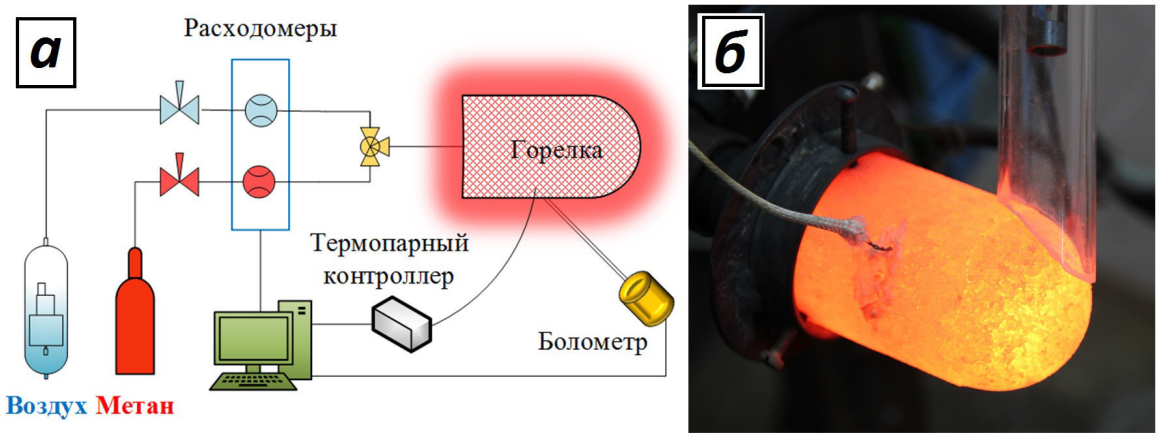


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Экспериментальные исследования проводились для метано-воздушных смесей с коэффициентами избытка воздуха λ = 1,05 и 1,27 в диапазоне тепловых нагрузок от 150 до 400 кВт/м^2. Стехиометрическим считали соотношение 1:9,7 метана к воздуху по объёму. На рисунке 2 приведены зависимости радиационного КПД, эмиссии CO и NO_X от тепловой нагрузки.

Видно, что эмиссия оксидов углерода для нагрузок выше 200 кВт/м^2 не зависит от коэффициента избытка воздуха λ, тогда как эмиссия оксидов азота существенно ниже для λ = 1,27. Согласно экологического стандарта Nordic Ecolabel, являющегося одним из самых строгих стандартов, газовые горелки должны удовлетворять следующим требованиям: эмиссия CO не выше 61 мг/м^3, эмиссия NO_X не выше 71 мг/м^3. В исследованном случае данные экологические уровни достигаются при тепловых нагрузках 230-400 кВт/м^2 при коэффициенте избытка воздуха λ = 1,27. При тепловой нагрузке 400 кВт/м^2 температура пористой горелки достигала 1100 ^{o}C, что является максимальной температурой эксплуатации используемого сплава. Лучистый КПД пористой горелки снижается с ростом тепловой нагрузки и тем выше, чем ближе состав газовой смеси к стехиометрии. При коэффициенте избытка воздуха λ = 1,27 максимальный радиационный КПД составляет 60% для тепловой нагрузки 150 кВт/м^2 соответственно.

Установлено, что пористые осе-симметричные горелки, функционирующие во внутреннем режиме горения при коэффициенте избытка воздуха λ = 1,27 в диапазоне тепловых нагрузок 230-400 кВт/м^2

характеризуются радиационным КПД 55–47 %, эмиссией оксидов азота не выше 40 мг/м^3, оксида углерода не выше 60 мг/м^3.

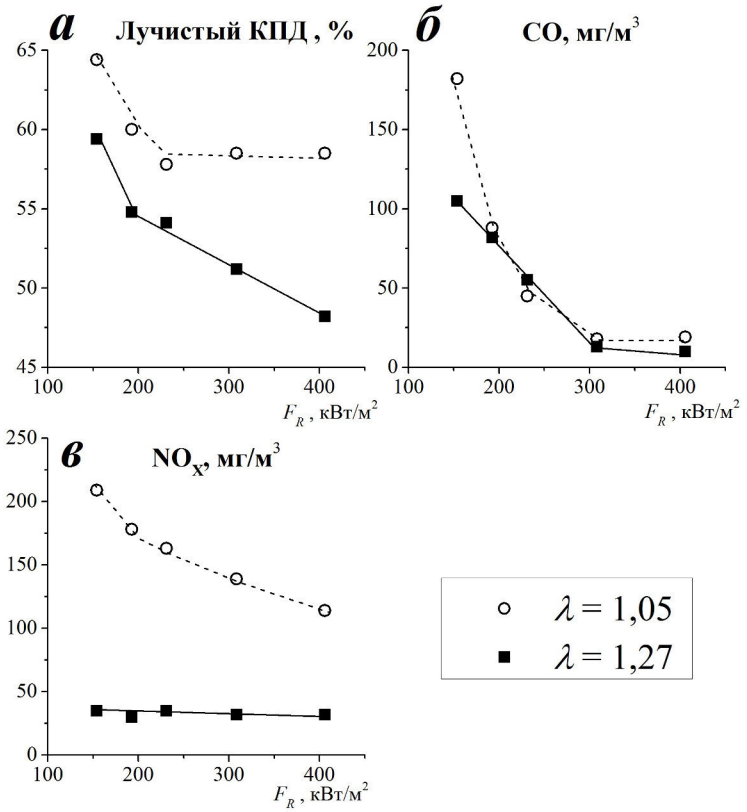


Рис. 2. Зависимости параметров лучистого КПД (часть а), эмиссии оксида углерода (часть б) и оксидов азота (часть в) от тепловой нагрузки для значений λ = 1,05 и λ = 1,27

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mujeebu M. AAbdullah., M. Z., Abu Bakar M. Z., Mohamad A. A., Muhad R. M. N., and Abdullah.M. K., Combustion in porous media and its applications - A comprehensive survey // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – P. 2287–2312.
2. Wood.S. and Harris.A.T., "Porous burners for lean-burn applications // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. – Vol. 34. – P. 667–684.
3. Fursenko.R., Odintsov.E., Maznoy.A, Guschin.A., Kirdyashkin.A, Minaev.S. Experimental Study of Temperature and Emissive Characteristics of Radiative Cylindrical Porous Burners // 10th Asia-Pacific Conference on Combustion (10th ASPACC). – Beijing, China, 2015. – P. 1–5.
4. Кирдяшкин А.И., Орловский В.М., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Гущин А.Н., Панарин В.А. Энергетические и спектральные характеристики излучения в процессе фильтрационного горения природного газа // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. – №5. – С. 37–41.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА И РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

А.А. Пичугина, С.А. Киселев, Д.А. Афанасьев
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.В. Цыро, профессор, д.х.н. Ф.Г. Унгер
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alina.com9@mail.ru

STUDY OF THE STRUCTURE GALLSTONES METHOD OF ELECTRON SPIN RESONANCE AND X-RAY DIFFRACTION

A.A. Pichugina, S.A. Kiselev, D.A. Afanasiev
Scientific Supervisor: Ph. D. L.V. Tsyro, Prof., Dr. F.G. Unger
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: alina.com9@mail.ru

Abstract. *Electron spin resonance methods and X-ray analysis of a study of gallstones and carbonate stone. Electron spin resonance method showed that a feature of all gallstones regardless of the composition is the presence of spin centers. ESR- spectrum of the pigment of the stone hard enough like a ESR- range of carbonate stones. Gallstones are a complex object of study, is formed under the influence of many factors affecting their composition and structure, as evidenced by X-ray diffraction data.*

Одной из наиболее распространенных болезней органов пищеварения во всем мире является формирование биоминеральных отложений в виде камней в желчном пузыре. Как полагают авторы работ [1, 2], при желчекаменной болезни важную роль в формировании камней играют микроэлементы. Желчные камни делятся на три типа в зависимости от состава, а именно холестериновый тип (состоят из холестерина), пигментный тип (состоят из билирубина и билирубината кальция) и смешанный тип (комбинация холестерина, карбоната кальция и билирубината кальция). Несмотря на многочисленные исследования [3-5], механизм формирования камней в желчном пузыре остается дискуссионным, что связано со сложным вещественным и элементным составом камней. Так в работе [6] автор попытался доказать, что бактериальные инфекции провоцируют гидролиз связанного билирубина, что увеличивает количество свободного билирубина, который способствует формированию желчных камней. После того как в 1982 г. было установлено, что сигнал электронного спинового резонанса (ЭСР) в желчных камнях напрямую зависит от содержания билирубина [7], было проведено множество исследований связанных с изучением радикальной составляющей желчных камней. В настоящее время известно, что свободные радикалы выступают в роли «центров» формирования ассоциативных комбинаций [8, 9]. Эти «центры» являются важным звеном в механизме формирования органоминеральных агрегатов. В связи с этим является актуальным изучение природы и механизма образования органоминеральных агрегатов.

ЭСР- спектры образцов были получены на спектрометре JOEL-FA200, при следующих условиях съемки: t = 25 °C, частота СВЧ-излучения ~ 9,4 ГГц, частота модуляции 100 кГц, чувствительность $7 \cdot 10^9$ spin / 0,1 мТл, максимальная развертка магнитного поля 500 мТл, ширина модуляции 1 мТл, время развертки поля 4 мин. Анализ образца проводился в кварцевой ампуле диаметром 5 мм. Рентгенофазовый анализ образцов желчных камней снимали на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с использованием $Cu_{K\alpha}$-излучения, в интервале 5–90° (2θ), с шагом сканирования 0,02° при скорости съемки 5 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных PDF-2 и программного обеспечения Shimadzu для количественного фазового анализа и оценки степени кристалличности.

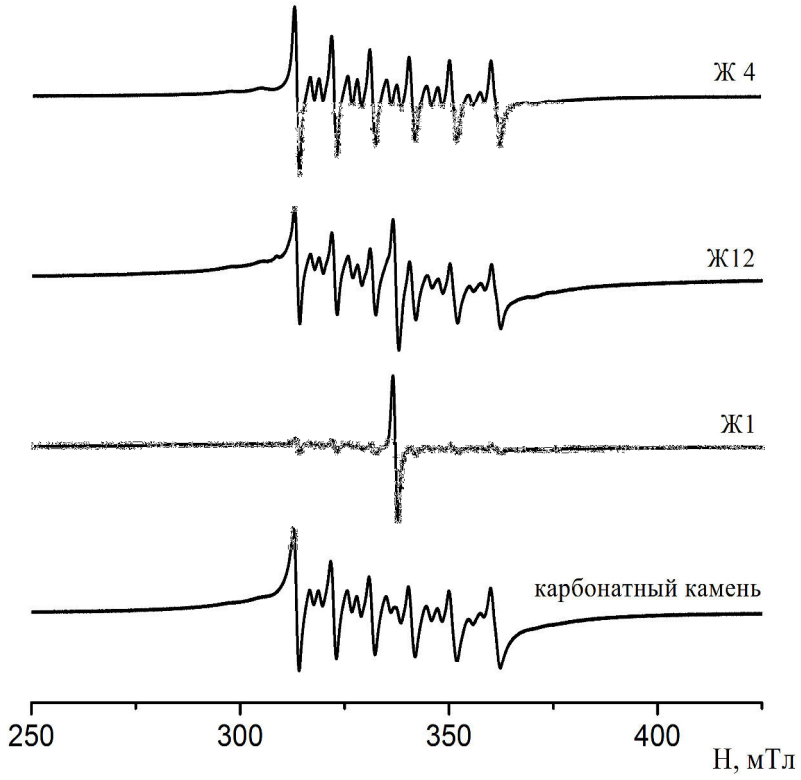


Рис.1. ЭСР- спектры образцов желчных камней и соли жесткости (Ж6)

На рисунке приведены ЭСР- спектры пигментной части желчных камней и карбонатного камня. Как видно, спектры близки по своей структуре. На первый взгляд может показаться, что спектр образца Ж1 выпадает из общей закономерности, но на самом деле это не так. Разница спектров связана с различной интенсивностью сигналов, прежде всего, центрального пика с g ~ 2,00. Он является самым интенсивным не только для образца Ж1, но и трех других образцов. Этот пик в соответствии с известными на сегодняшний день данными может быть отнесен к билирубину. На всех спектрах присутствует сигнал, состоящий из шести линий (секстет), что соответствует частице с ядерным спином 5/2. Полученные ЭСР- спектры желчных камней и карбонатного камня свидетельствуют о том, что секстетная линия является суперпозицией сигналов нескольких типов спиновых центров.

Проведенные исследования пигментной части желчных камней и карбонатного камня методом рентгенофазового анализа доказывают предположения, сделанные исследованием ЭСР- спектроскопии.

Как видно из данных таблицы, все образцы исследованных желчных камней и карбонатный камень состоят в основном из фазы кальцита состава $CaCO_3$ с присутствием в них неустойчивых форм карбоната кальция (арагонита и ватерита), кроме образца Ж4 (в нем преобладает фаза арагонита). Различие желчных камней и карбонатного камня состоит в том, что карбонатный камень на 93% состоит из устойчивой фазы кальцита и в меньшей степени содержит билирубин и полимеры билирубина.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового исследования

Образец	Степень кристалличности X, %	Фаза		
		Состав	Название	Доля, %
Ж12	42	$CaCO_3$	кальцит	50
		$CaCO_3$	ватерит	38
		$CaCO_3$	арагонит	12
Ж4	57	$CaCO_3$	кальцит	24
		$CaCO_3$	ватерит	29
		$CaCO_3$	арагонит	47
Карбонатный камень	75	$CaCO_3$	кальцит	93
		$CaCO_3$	ватерит	7
Ж1	89	$CaCO_3$	кальцит	88
		$CaCO_3$	ватерит	12
		$CaCO_3$	арагонит	11

Таким образом, проведенные исследования методами ЭСР и рентгенофазового анализа желчных камней, формирование которых происходит под действием различных факторов, свидетельствуют об их сложном составе. Показано, что ЭСР- спектры желчных камней и ЭСР- спектр карбонатного камня имеют одинаковый набор линий, отличающихся по ширине и положению, что характеризует наличие как минимум 2-х спиновых центров с ядерным спином 5/2 с разным окружением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rautray T.R., Vijayan V., Panigrahi S. Analysis of Indian pigment gallstones // Nuclear Instruments and Methods in Physics Researh B. – 2007. – V. 255. – P. 409–415.
2. Rautray T.R., Vijayan V., Panigrahi S. Analysis of Indian cholesterol gallstones by particle-induced X-ray emission and thermogravimetry-derivative thermogravimetry // Eur. J Gastroen. Hepat. – 2006. – V. 18. – P. 999–1003.
3. Lammert F., Sudfeld S., Busch N., Matern S. Cholesterol crystal binding of biliary immunoglobulin A: visualization by fluorescence light microscopy // World J Gastroenterol. – 2001. – V. 7. – P. 198–202.
4. Jiao X.Y., Shi J.S., Wang J.S., Yang Y.J., He P. Effects of radical cholecystecnomy on nutritional and immune status in patients with gallbladder carcinoma // World J Gastroenterol. -2000. – V. 6. – P. 501–507.
5. Lillian G. Dawes, David L. Nahrwold, Robert V. Rege. Supersaturation of Canine Gallbladder Bile With Calcium Bilirubinate During Formation of Pigment Gallstones // The American Journal of Surgery. – 1989.- V. 151. – P. 82–88.
6. Maki T. Pathogenesis of calcium bilirubinate gallstone: Role of E coli, β-glucoronidase and coagulation by inorganic ions, polyelectrolytes and agitation // Ann. Surg. – 1966. – V. 164. – P. 90–100.
7. Elek G., Rockenbauer A. The free radical signal of pigment gallstones // Klinische Wochenshrift. 1982. – V. 60. – P. 33–35.
8. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в квантовую химию: Курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 308 с.
9. Киселев С.А., Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Унгер Ф.Г., Соловьев М.М. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения желчных камней // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81. – № 1. – С. 141–145.

ФОТО И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)

Н.В. Понарин

Научный руководитель: канд. физ.- мат. наук Л.Г. Самсонова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

PHOTO- AND ELECTROLUMINESCENCE OF NEW TERNARY Eu(III) COMPLEXES

N.V. Ponarin

Scientific Supervisor: Ph.D. L.G. Samsonova

Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenina avenue, 36, 634050

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

Abstract. *Spectral and electroluminescence properties of new europium complexes based on fluorinated β-diketonates were investigated under photo- and electroexcitation.*

Изготовление полноцветных дисплеев на органических светоизлучающих диодах (OLED) требует чистого красного, зеленого и голубого излучения [1-3]. Именно по этому параметру комплексы европия с органическими лигандами, излучающие чистый красный цвет, очень привлекательны. Однако следует отметить, что до настоящего времени большинство комплексов слабоэффективны в поле приложенного напряжения. Одна из причин – слабые зарядо-транспортные свойства этих молекул. В связи с этим поиск новых структур комплексов продолжается. Так, перспективным является синтез комплексов европия на основе β-дикетонатов с различными вторыми лигандами.

В настоящей работе изучены комплексы европия на основе фторированных β-дикетонатов со вторыми лигандами такими, как 1,10 фенантролин (Phen), 2’2 дипиридин (Dipy) и трифенилфосфин оксид (TPPO). Структуры исследованных лигандов приведены на рис. 1. Спектральные и электролюминесцентные свойства были изучены в растворах хлороформа и пленках поливинилкарбазола (PVK). Спектры поглощения регистрировались на спектрофотметре "CM2203" ("SOLAR", Беларусь), спектры флуоресценции и фосфоресценции – на спектрофлуориметре "Carry Eclipse" ("Intertech Corporation"), в котором заложена возможность исследования долгоживущих состояний. Измерение характеристик электролюминесценции производили на стенде, состоящем из источника-анализатора напряжения KEITHLEY237 и волоконного спектрометра AvaSpec 2048. Одновременно измеряли вольт-амперные, вольт-яркостные зависимости и спектральный состав излучения.

Нами было изучено влияние длины фторированной алкильной цепи на эффективность фото- и электролюминесценции. В первом случае были изучены комплексы с первыми лигандами L1, L2, L3 с одинаковым вторым лигандом Phen (рис.2а). Из спектров поглощения и интенсивности излучения влияние длины фторированной цепи не обнаружено. Также были изучены комплексы со вторым лигандом Dipy и различными первыми лигандами (рис 2б). Здесь также не было обнаружено влияния

длины цепи на спектральные свойства комплексов. Излучение иона европия в режиме фосфоресценции, одинаковое для всех изученных комплексов, представляет собой набор узких полос в красной области (580, 596, 613, 650, 710 нм) (рис.2в). Спектральные свойства комплексов европия также изучены в пленках PVK (рис.3). Наиболее интересно то, что спектры возбуждения люминесценции пленок при регистрации на длине волны излучения европия 613 нм повторяют спектр поглощения PVK. Это связано с тем что, излучающие состояния иона металла хорошо заселяются с участием полимера, т.е. имеет место эффективный перенос энергии с PVK на комплекс европия. Механизм этого эффекта обсуждается. В табл.1 приведены времена жизни люминесценции комплексов. Данные вычислены из экспериментальных кривых затухания, имеющих во всех случаях моноэкспоненциальный характер. Стоит отметить, что времена жизни люминесценции изученных соединений в растворах относительно близки, за исключением комплекса $(L_2)_3EuTPPO$.

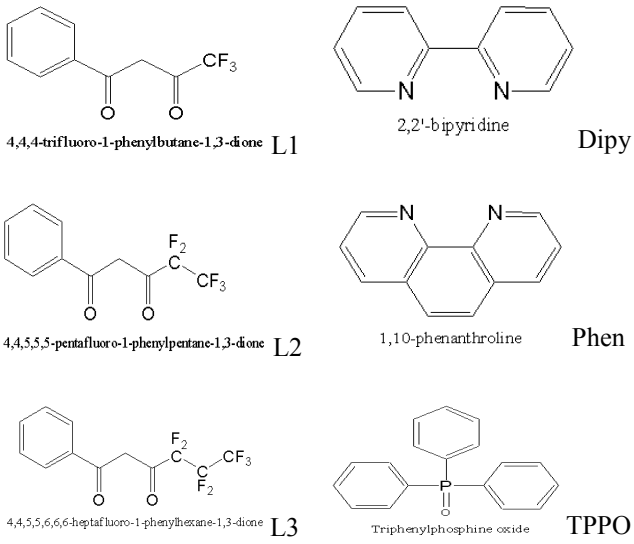


Рис.1. Структуры лигандов

а) б) в)

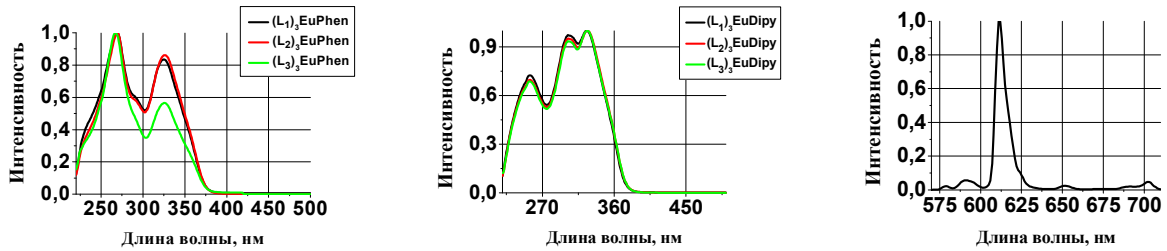


Рис.2. Спектры поглощения (а, б) и фотолюминесценции (в) в растворах хлороформа

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные свойства в растворах и пленках

Комплекс	Время жизни люминесценции		Интенсивность фотолюминесценции ($\lambda_{макс}$=613 нм) в PVK
	хлороформ, мс	пленка PVK, мс	
$(L_1)_3EuPhen$	0.74	0.74	1
$(L_1)_3EuDipy$	0.63	0.71	0,48
$(L_2)_3EuPhen$	0.69	0.69	0,77
$(L_2)_3EuDipy$	0.64	0.67	0,78
$(L_2)_3EuTPPO$	0.45	0.64	0,48
$(L_3)_3EuPhen$	0.74	0.72	0,73
$(L_3)_3EuDipy$	0.66	0.69	0,8

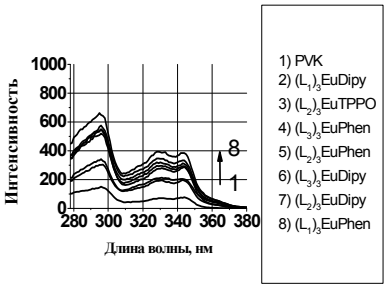


Рис.3. Спектры возбуждения люминесценции в пленках PVK

Исследована способность комплексов излучать в поле приложенного напряжения. Электролюминесцентные свойства изучены на основе эффективно излучающего комплекса $(L_1)_3$EuPhen в образцах, полученных методом центрифугирования раствора PVK с комплексом европия. Концентрация PVK в исходных растворах составляла 7 мг/мл, концентрация комплекса варьировалась в диапазоне 2-10 мас.%. Структура образцов приведена на рис.4. На рис. 5а и 5б приведены ВАХ-ВЯХ характеристики и спектр электролюминесценции, соответственно. Можно отметить, что характер излучения комплекса в PVK при фото- и электровозбуждении сохраняется. Вероятно заселение излучающего уровня иона европия $^5D_0$ при электровозбуждении происходит преимущественно через возбужденные состояния полимера, как и при фотовозбуждении.

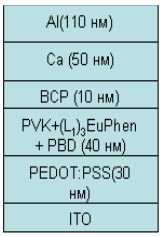
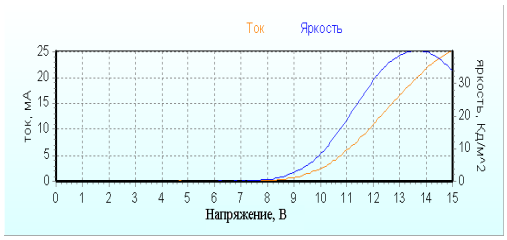
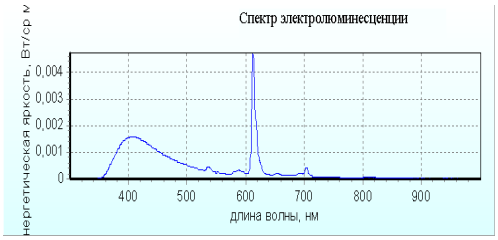


Рис.4 Структура образца



а)



б)

Рис.5. а) вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики; б) спектр электролюминесценции

Заключение. Исследованы спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции новых комплексов европия на основе фторированных β-дикетонатов в растворах хлороформа и пленках поливинилкарбазола. Наблюдается эффективный перенос энергии возбуждения с PVK на комплекс европия. Времена затухания излучения варьируются в пределах 0.4-0.8 мс, наблюдалась зависимость от природы второго лиганда и среды размещения (раствор хлороформа, пленка поливинилкарбазола). Не обнаружено влияния длины фторированной алкильной цепи на эффективность фото- и электролюминесценции. Электролюминесценция представляет собой набор узких полос, принадлежащих иону европия и широкую полосу, принадлежащую PVK. Соотношение полос менялось при изменении концентрации комплекса европия относительно полимера. Наибольшая яркость получена на пике излучения 613 нм.

Работа выполнена в рамках научного проекта (№ 8.2.44.2015), при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета в 2015 г.»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasuchika, H., Yuji, W., Shozo, Y. // JPhotochemrev. – 2004. – №. 5. – С.183–202.
2. Zhang, Y., Wang, L., Li, C., Zeng, W., Shi, H., Cao, Y.. Enhanced electroluminescent efficiency based on functionalized europium complexes in polymer light-emitting diodes // Chin.Phys.Lett. – 2007. – Т. 24, № 5. – С. 1376–1379.
3. Chen, F., Bian, Z., Huang, C. // Journal of rare earths. – 2009. – Т. 27. -– №. 3. – 345–355.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

М.В. Попов[1], Д.А. Першина[1], С.Е. Тонкодубов[1]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Кувшинов[2]

[1]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20, 630073

[2]Сочинский государственный университет,

Россия, г. Сочи, ул. Советская 26а, 354000

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

STUDY OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANE

M.V. Popov[1], D.A. Pershina[1], S.E. Tonkodubov[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Kuvshinov[2]

[1]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Pr. K. Marksa, 20, 630073

[2]Sochi State University, Russia, Sochi, Sovetskaya str., 26a, 354000

E-mail: popovmaxvik@gmail.com

***Abstract**. This paper presents technology of producing hydrogen and methane-hydrogen compositions by catalytic decomposition of light hydrocarbons. Set of nickel-containing catalysts were prepared according to various methods. Established that the most perspective method of synthesis catalysts was fusion of metal salts.*

Экологическая обстановка в ряде регионов страны, а также увеличение стоимости бензина для автотранспорта, способствует развитию рынка использования природного газа в качестве газомоторного топлива. Разработка технологии получения метано-водородной смеси (МВС) для ДВС и ЖКХ позволит в еще большей степени снизить вредные выбросы в атмосферу продуктов сгорания с одновременным увеличением КПД ДВС и, в целом, теплотворной способности газового топлива [1].

На сегодняшний день наиболее перспективным методом получения МВС является каталитическое разложения легких углеводородов, в частности метана, проходящее по реакции: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ [2–4]. Помимо водорода в ходе реализации процесса образуется ценный побочный продукт – нановолокнистый углерод (НВУ), который обладает уникальными физико-химическими свойствами, при этом может быть, например, сам использован в качестве восстановителя и карбидообразующего агента при синтезе тугоплавких твёрдых веществ (TiC, B_4C, Cr_3C_2, ZnC_2, VC), при этом карбиды получаются мелкодисперсными с минимальным количеством примесей (не более 1,5%) [5].

Среди используемых металлических катализаторов, Ni катализаторы были определены как наиболее эффективные для каталитического разложения метана [6, 7]. Для реализации этого процесса в промышленности необходимо получать катализатор с достаточно низкой себестоимостью, на которую непосредственно влияет способ его синтеза.

В данной работе были использованы различные методы синтеза катализаторов. Полученные образцы были исследованы с помощью ряда физико-химических методов анализа, а также в процессе

каталитического пиролиза метана. Катализаторы получены двумя разными способами: сплавление солей металлов и нанесение активного компонента на пористый носитель.

Катализатор, полученный методом сплавления солей металлов (ССМ). $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ кристаллогидраты использовались в качестве прекурсоров металлов. Кристаллогидраты солей вмешивались в стехиометрическом соотношении и медленно нагревались. С увеличением температуры соли начинали плавиться в собственной кристаллизационной воде до образования гомогенной смеси.

При повышении температуры до 400°С, производилось удаление окислов азота по реакциям:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

$$2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2 + O_2$$

На следующей стадии осуществлялась пропитка полученного порошка раствором тетраэтоксисилана в органическом растворителе. Полученную массу сушили при 100°С и прокаливали при температуре 400°С. Подготовленный катализатор восстанавливали в потоке водорода.

Катализатор, полученный методом нанесения активного компонента на пористый носитель (МН). В качестве пористого носителя использовали нановолокнистый углерод (НВУ). Пропиточный раствор готовили из солей $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и дистиллированной воды. В раствор присыпали подготовленный НВУ и перемешивали. После чего раствор нагревали и выпаривали. Полученную массу подвергали термической обработке в инертном газе. Полученный катализатор восстанавливали в потоке водорода. Катализатор, используемый в экспериментах просеивали до размера 100-150 мкм.

Полученные катализаторы исследовались с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Измерение поверхностных характеристик пористых материалов происходило на приборе Quantachrome NOVA 1000e.

Таблица 1

Структурные характеристики катализаторов

Образец	Удельная площадь поверхности, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Диаметр пор, нм
ССМ	132	0,13	3,9
МН	126	0,23	12,4

ССМ катализатор, обладает наибольшей из полученных удельной поверхностью 132 $м^2/г$, а диаметр пор его составил 3,8 нм, что наиболее близко подходит к диапазону микропор. Высокая удельная поверхность катализатора, а также наличие микропор значительно повышают активность катализатора за счет большого количества пор и свободного доступа газа к активным центрам на внутренней поверхности пор во всем объеме катализатора.

Рентгеновские исследования фазового состава образцов катализаторов проводились на дифрактометре ДРОН–3 с использованием CuKα излучения (длина волны λ=1,54 Å).

По рентгенографическим данным, в составе катализаторов установлено наличие кристаллических фаз NiO и Ni. Средний размер кристаллитов фазы никеля в среднем составляет 15–50 нм.

Элементный анализ образцов выполнен на энергодисперсионной приставке для электронного микроскопа "Oxford Instruments". Обработка спектров ЭДС производилась программой «INCA Energy».

Микрофотографии образцов были получены на микроскопе Hitachi-3400N, при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Для регистрации изображений использовались детектор вторичных электронов и детектор обратно-рассеяных электронов (режим «Compo»). На снимках сканирующего микроскопа было показано, что на оба образца ССМ и МН имели равномерное распределение активного компонента на носителе.

Каталитический пиролиз метана проводили на проточной каталитической установке Autoclave Engineers BTRS_Jn в трубчатом металлическом реакторе. Состав газообразных продуктов реакции анализировался с помощью хроматографической системы Хромос ГХ-1000е.

Как показали экспериментальные данные, что наибольшей конверсией обладает катализатор ССМ, по сравнению с катализатором МН. Начальное значение конверсии составило 45%, которое затем снижалось и в течение длительного времени оставалось стабильным на уровне 20%.

Таким образом, можно сделать вывод, что наилучшими характеристиками обладал катализатор, приготовленный с помощью метода сплавления солей металлов. Полученный катализатор показал высокое значение удельной площади поверхности 132 $м^2/г$, и размер пор, близкий к диапазону микропор равный 3,8 нм. Проведенные эксперименты по изучению активности никель-медного катализатора ССМ показали высокое значение конверсии метана на данном катализаторе около 45% в начальный момент времени. Также был подсчитан удельный выход водорода, который составил около 9 моль/$г_{кат}$.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69.2016.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кувшинов Г. Г., Попов М. В., Соловьев Е. А., Арзуманян А. И., Пешков Г. А. Нетрадиционный процесс получения водородосодержащих топливных смесей для двигателей внутреннего сгорания// Европейский исследователь. – 2012. – Вып.36. – № 12–1. – С.2102–2113.
2. Muradov N. Thermocatalytic CO_2-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels // Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, Florida Solar Energy Center. – 2002. – P. 1–19.
3. Popov M. V., Shinkarev V. V., Brezgin P. I., Solov'ev E. A., Kuvshinov G. G. Effect of pressure on the production of hydrogen and nanofilamentous carbon by the catalytic pyrolysis of methane on Ni-containing catalysts// Kinetics and Catalysis. – 2013. – Vol. 54. – iss. 4. – P. 481–486.
4. Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyanin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 119. – P. 677.
5. Крутский Ю. Л., Дюкова К. Д., Баннов А. Г., Соколов В. В., Пичугин А. Ю., Максимовский Е. А., Ухина А. В., Крутская Т. М., Попов М. В., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода// Перспективные материалы. – 2015. – № 3. – С. 55–62.
6. Reshetenko T. V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L., Ushakov V. A Carbon capacious Ni-Cu/Al_2O_3 catalysts for high-temperature methane decomposition// Applied Catalysis A: General. – 2003. – vol. 247. – P. 51–63.
7. Ammendola P., Chirone R., Lisi L., Ruoppolo G., Russo G. Copper catalysts for H_2 production via CH_4 decomposition// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – vol. 266. – P. 31–39.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С КАПРОЛАКТАМОМ И БЕТУЛИНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В.А. Попова[1], А.А. Бакибаев[2], И.Р. Долгов[1], Д.К. Джампеисов[1]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: valentina_popova.93@mail.ru

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF LACTIC ACID WITH CAPROLACTAM AND BETULIN UNDER THE CONDITIONS OF MICROWAVE IRRADIATION

V.A. Popova[1], A.A. Bakibaev[2], I.R. Dolgov[2], D.K. Dzhampeisov[2]

Scientific Supervisor: Docent., Candidate of Chemical Sciences. G.A. Guba

Tomsk Polytechnic University[1], Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Tomsk State University[2], Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: valentina_popova.93@mail.ru

***Abstract**. In this research was investigated the processes of copolymerization of lactic acid with caprolactam and betulin under the conditions of Microwave Irradiation (MWI).*

As a result of this work were determined that the copolymerization of lactic acid with betulin under the conditions of MWI leads to the formation of a product which has high solubility in toluene. Interaction of lactic acid with caprolactam under the conditions of MWI results to the formation of copolymer, which has the properties that are typical for polylactideas as well as for caprolactam.

Биоразлагаемые полимеры широко используются для контролируемой доставки лекарств, а также в качестве материала для имплантатов, тканевой инженерии и т.д. Использование полимолочной кислоты (ПМК) и ее сополимеров обусловлено, в первую очередь, такими уникальными свойствами, как превосходная биосовместимость и биологическая разлагаемость [1, 2].

Сополимеры капролактама и L-лактида имеют большую скорость деградации, хорошую проницаемость при доставке лекарств, обладают высокими термическими и механическими свойствами, и, следовательно, повышенной способностью к переработке. Недостатком является длительное время синтеза вышеуказанных сополимеров [1, 3].

В настоящее время исследования в области микроволнового синтеза органических соединений являются актуальными. Связано это с многократным сокращением времени протекания химической реакции (десятки, сотни, тысячи раз). Кроме того, микроволновой синтез является одной из основных тем в «зеленой химии» и дает преимущества по сравнению с обычным тепловым нагревом, поскольку позволяет исключить использование растворителей [4].

Целью настоящей работы является исследование процессов сополимеризации молочной кислоты (МК) с капролактамом (КП) и бетулином (БТ) в условиях микроволнового облучения (МВО).

Для сополимеризации олигомеров МК с бетулином и капролактамом в качестве катализатора использовали октоат олова, а в качестве сокатализатора – изоамиловый спирт. Реакцию проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом. Молекулярную массу сополимеров определяли методом вискозиметрии, при помощи капиллярного вискозиметра Убеллоде [5].

В таблице 1 представлены условия синтеза и молекулярная масса сополимеров ПМК с бетулином и капролактамом.

Таблица 1

Условия синтеза и физико-химические свойства сополимеров

№ п/п	Сополимер	Массовое соотношение исходных компонентов	Массовое соотношение СП/К/С	Условия реакции		Среднемасс. молекулярная масса M, [Da]
				Время, мин.	Мощность, W, Вт	
1	МК/КП	90/10	1000:3:3	10	200	1200
2	МК/КП	90/30	1000:3:3	15	280	1600
3	МК/КП	90/30	1000:3:3	20	360	4100
4	МК/БТ	90/10	1000:3:3	10	200	1000

МК – молочная кислота, СП – смесь олигомера МК и КП или смесь олигомера МК и БТ, К – катализатор, С – сокатализатор, СП/К/С – соотношение СП, катализатора и сокатализатора в массовых частях.

Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что реакция сополимеризации МК и КП более эффективно протекает при повышении мощности излучения.

В ИК-спектрах сополимера ПМК с капролактамом наблюдаются полосы поглощения C=O, характерные как для капролактама (1635 $см^{-1}$), так и для ПМК (1745 $см^{-1}$).

На основании данных ^{1}H ЯМР и ИК-спектроскопии предложена следующая схема реакции:

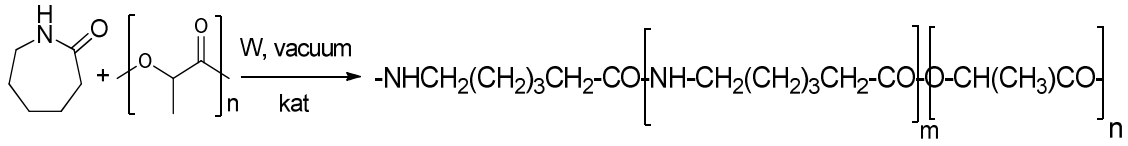


Рис. 1. Схема реакции сополимеризации МК и КП

В снятом ^{1}H ЯМР спектре сополимера ПМК с бетулином наблюдаются химические сдвиги в области 7–8 м.д., которые обусловлены гидроксильными группами бетулина. Сопоставление интенсивностей химических сдвигов $-CH_3$ и OH-групп бетулина показало, что они находятся в соотношении 1:54 (в исходном бетулине соотношение 1:9).

Синтезированное соединение бетулина с олигомером молочной кислоты полностью растворимо в толуоле при комнатной температуре, в то время как сам бетулин в данных условиях в толуоле не растворяется.

Полученные данные позволяют предположить, что реакция протекает по гидроксильным группам бетулина с образованием сополимера, представленного на рис. 2.

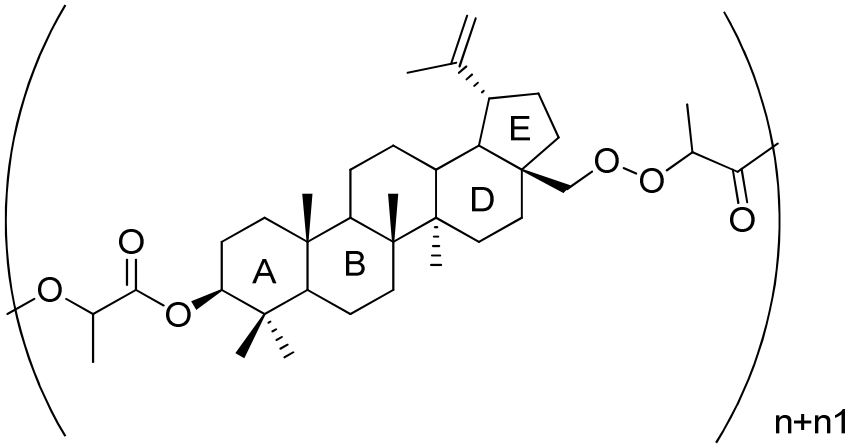


Рис. 2. Схема сополимера МК с бетулином

В результате проведенной работы установлено, что сополимеризация молочной кислоты с бетулином в условиях МВО приводит к образованию продукта, обладающего высокой растворимостью в толуоле. Реакция протекает по гидроксильным группам бетулина, что подтверждается результатами ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Взаимодействие молочной кислоты с капролактамом в условиях МВО приводит к образованию сополимера, обладающего свойствами, характерными как для полилактида, так и капролактама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guarino V., Causa F., Taddei P., di Foggia M. (2014). Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, no. 29, pp. 3662–3670.
2. Фомин В.А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // Пластические массы. – 2012. – №3. – С.56–64.
3. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry 15 (2015) pp. 97 – 102.
4. Frediani M., Giachi G., Rosi L., Frediani P. (2014). Synthesis and processing of biodegradable and bio-based polymers by microwave irradiation Microwave Heating. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, no. 29 pp 55–65.
5. Бондалетова Л.И., Сутягин В.М. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направления 550800, специальности 250500 – Томск: Изд. ТПУ, 2003. – 12 с.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF YTTRIUM OXIDE OBTAINED FROM THE YTTRIUM OXALATE

N.S. Radionov

Scientific Supervisors: Prof. T.S. Minakova; Head of laboratory S.A. Kuznetsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nikolaj-radionov@mail.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКСИДА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОКСАЛАТА ИТТРИЯ

Н.С. Радионов

Научные руководители: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова; доцент, зав. лаб., к.х.н С.А. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nikolaj-radionov@mail.ru

Аннотация. *Термическим разложением оксалата иттрия получен порошкообразный оксид иттрия кубической структуры. С использованием рентгенофазового, микрорентгеноспектрального, газо-адсорбционного анализов; а также методов ИК спектроскопии и pH-метрии установлен состав, структура оксида, морфология и свойства его поверхности. Показано образование плоских пластинок оксида иттрия агрегированных в «цветки» диаметром до 10–20 мкм. Полученный оксид имеет площадь удельной поверхности 21,62 м^2/г., диаметры пор 280 нм и представляет собой твердый электролит проявляющий слабые основные свойства по Льюису. Установлено, что при хранении Y_2O_3 в атмосфере воздуха на его поверхности образуется карбонат.*

Oxides doped with rare earth elements are of scientific interest and are widely used in the preparation of luminescent materials [1, 2]. Although that the luminescence is determined mainly by the nature of the rare-earth ions, the matrix through the crystal field effect on the position of the fluorescent lines highs. Extensive use of yttrium oxide as the matrix due to the formation of the solid solution is stable because yttrium ion is an electronic analog of ions of rare earths and their oxides crystallize in similar crystal structures. Luminescent materials yttrium oxide doped with various rare earth elements are obtained by the microwave, combustion, hydrothermal and precipitation methods. In the paper [3], the authors have shown the effect of the method of obtaining on the morphology and size of the resulting particles, and consequently, on the luminescence properties. This effect they found when comparing the fluorescent properties of Y_2O_3 doped Eu^{3+} ions obtained by different methods. Temperature and time regimes of forming the luminescent material, the surface properties and morphology of the oxide matrix also affect on the luminescent properties of materials. To detailed study the influence of the above parameters must be made extensive experimental groundwork. Thus, the aim of this work was to obtain Y_2O_3 from yttrium oxalate and study the properties and morphology of the oxide surface.

Yttrium oxide was obtained in two stages: precipitation of $Y_2(C_2O_4)_3$ and its calcination. The yttrium oxalate was precipitated from the aqueous solution $YCl_3 \cdot 6H_2O$ and $H_2C_2O_4$ in a molar ratio of 2:3 respectively. The resulting precipitate was filtered and washed by distilled water until neutral reaction to chloride ion. Then oxalate was dried at a temperature of 90 °C. According to gravimetric analysis composition of yttrium oxalate is

a crystalline hydrate $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$. Thermal decomposition of the crystalline oxalate was carried out at a temperature of 600 °C. The heating rate was 4 degrees per minute. Heating was continued for an hour. Temperature conditions of forming of the oxide were selected on the basis of published data [4]. The composition of the thermal decomposition product (oxide) was characterized by X-ray diffraction (XRD) on Rigaku Miniflex 600 diffractometer ($Cu_{K\alpha}$- radiation 2θ = 10 °-90 °, scan step 0,02 °, scan rate d of 10 °/min). JCPDS PDF data were used to index diffraction peaks, evaluate the crystallite size, and determine the quantitative phase composition of the samples. The size of coherently scattering domains (SCDc) was evaluated using the Scherrer`s equation. The specific surface area of the synthesized yttrium oxide powders was determined by BET analysis of low-temperature nitrogen sorption isotherms obtained using a TriStar II automatic gas adsorption analyzer. Surface morphology was investigation by scanning electron microscope on a Hitachi TM-3000 instrument operated at an acceleration voltage of 15 kV with surface charge elimination, using a QUANTAX 70 energy dispersive spectrometer system for elemental analysis. Acid-base properties of the surface of the yttrium oxide samples were investigated pH-meter "MultiTest". IR-spectra of samples yttrium oxide were performed using a spectrometer the Agilent Cary 630 Fourier frequencies 400-4000 cm^{-1}.

XRD results indicated that at a temperature of 600 °C from yttrium oxalate formed Y_2O_3 cubic structure with space group *Ia3* (Fig. 1) and the lattice parameters a = b = c = 10.61711 nm. The average size of the SCD in the oxide is 11.33 nm.

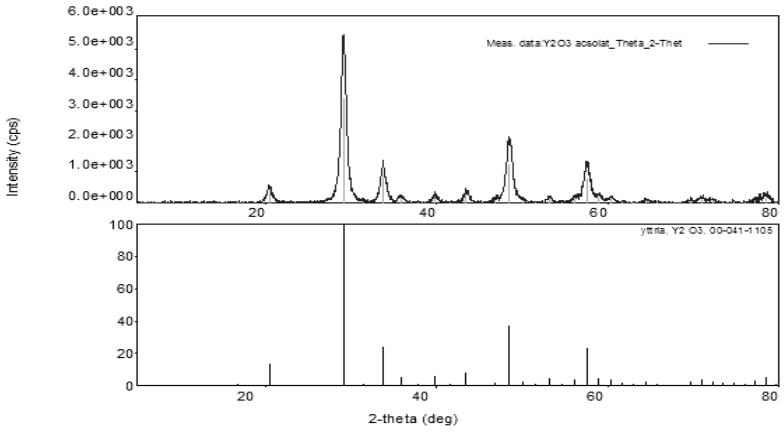


Fig. 1. XRD patterns of sample Y_2O_3

The morphology and particle size of the samples characterized by SEM, see Fig. 2. The yttrium oxide particles are flat plates. However, these plates are assembled in the form of agglomerates in the form of the flower, 10–20 microns in diameter and not more than 4 μm. This sample has a specific surface area of 21.62 m^2/g. The pore diameter is less than 280 nm, with up to $5 \cdot 10^{-3}$ to $1 \cdot 10^{-3}$ $cm^3/g \cdot nm$. The shape and position of the hysteresis loop on the curves of adsorption-desorption of a sample of yttrium oxide can be considered as mesoporous adsorbent of layered structure with inhomogeneous size and shape of the pores. As the results of qualitative and quantitative elemental analysis by scanning electron microscopy, in each point of the surface of samples Y_2O_3 contains yttrium – 22,7 at.%, oxygen – 47,6 at.%, carbon – 29,7 at.%.

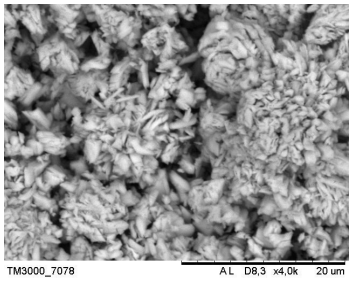


Fig. 2. SEM-microscopy of sample Y_2O_3

According to literature data the presence of carbon atoms on the surface of yttrium oxide may be due to sorption of carbon dioxide from the air, which can form with ion yttrium carbonate.IR spectrum of yttrium oxide samples reveals the presence of carbonate ions on the surface of the samples, see Fig. 3.

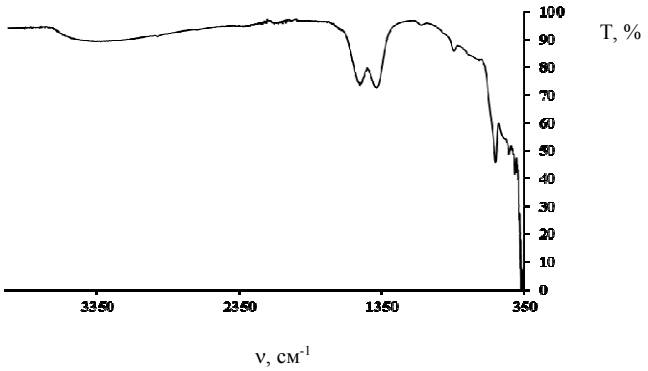


Fig. 3. IR spectrum of sample Y_2O_3

Absorption bands at 1489 cm^{-1}, 1367 cm^{-1}, are symmetric and antisymmetric valence vibrations of O–C–O bonds in the carbonate ion, respectively. The absorption band at 800 cm^{-1} (very low intensity) also points to the formation of carbonate ion, because it refers to non-planar deformation vibrations of the carbonate group. The absorption band is observed in the IR spectra at a frequency of 549 cm^{-1}, which may relate to valence vibrations of Y-O. The formation of carbonate ion requires access to oxygen on the surface yttrium oxide. That is why this solid electrolyte should be the basic properties as the Lewis Theory. This assumption is confirmed by the pH meter. Y_2O_3 is a Lewis base because oxide's aqueous suspension characterized pH = 7,55, that is indicating that the surface Y_2O_3 binds hydrogen ion from water.

REFERENCES

1. Linhui Gao, Guangfa Wang, Hongliang Zhu, Weijie Zhou, Guofu Ou. (2015) Hydrothermal synthesis of Y_2O_3 coated Y_2O_3:Eu^{3+} nanotubes for enhanced photoluminescence properties. Materials Research Bulletin, Vol. 70, pp. 876–880.
2. Muenchausen R.E. et al. (2007) Effects of Tb doping on the photoluminescence of Y_2O_3: Tb nanophosphors. J. Lumin. Elsevier, Vol. 126, № 2, pp. 838–842.
3. Lee S.H., Choi J.I., Kim Y.J. et.al. (2015) Comparison of luminescent properties of Y_2O_3:Eu^{3+} and $LaPO_4$:Ce^{3+}, Tb^{3+} phosphors prepared by various synthetic methods. Materials Characterization, Vol. 103, pp. 162–69.
4. Sharov, V.A., Bezdenezhnykh, G.V. Thermal decomposition of lanthanide, yttrium, and scandium oxalates and carbonates. Russian Chemical Reviews, Vol. 50, no. 7, pp. 630–635.

ELECTROSPUN POLY (ε-CAPROLACTONE) (PCL) NANOFIBERS FOR PARACETAMOL CONTROLLED RELEASE

A.A. Rakina

Scientific adviser: S.I. Tverdokhlebov , PhD

Language adviser: A.A. Panamaryova, PhD

Institute of High Technology Physics, Department of Nanomaterials and Nanotechnologies,

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: aar37@tpu.ru

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТОСПИННИНГА НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫХОДА ПАРАЦЕТАМОЛА

А.А. Ракина

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

Институт физики высоких технологий, кафедра Наноматериалов и нанотехнологий

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aar37@tpu.ru

Аннотация. *Методом электроспиннинга были сформированы биоразлагаемые полимерные матриксы на основе поликапролактона и нерастворимого в воде лекарственного препарата – парацетамола с процентным соотношением полимер – парацетамол 8, 16 и 32 масс.%. На основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии разработана методика оценки кинетики десорбции лекарственного средства в фосфатно-солевой буфер. Выход парацетамола (16 масс.%) из матрикса за 1 час достигает 97%. Показано, что увеличение концентрации парацетамола мало влияет на средний диаметр волокон, но ухудшает волокнообразующие свойства прядильного раствора.*

The targeted delivery and controlled release of poorly water-soluble drugs present great current interest in nanomaterial researches. The main reason for this is, on the one hand, the necessity of fast and safe release, which is highly important when used for such patients as children and elderly, and, on the other hand, the necessity of high dosage connected with poor water-solubility. Synthetic polymer biodegradable PCL nanofibers seem to be very promising nanomaterials for this application [1, 2, 3]. They have already demonstrated good results with incorporation of ibuprofen and carvedilol [4]. The aim of our research is to make experimental samples of electrospun PCL nanofibers for paracetamol and to determine their potential as a novel delivery system for poorly water-soluble drugs.

For the preparation of polymer solutions polycaprolactone (PCL) Mw~70,000–90,000 g/mol (Sigma–Aldrich, Germany) and hexafluoroisopropanol (HFIP) (Ekos-1, Russia) were used. The paracetamol was received from Shandong Xinhia Pharmaceurical, China. Phosphate buffer solution (pH=7.4) was prepared by mixing 200 ml of distilled water with 2 tablets of phosphate buffer powder (Biolot, Russia).

The PCL solution (7 wt.%) was prepared by dissolving 4,5 g of PCL granules in 59,8 g of HFIP. For the preparation of (2 wt/%, 8 wt%, 16 wt%, 32 wt% based on the dry weight of the polymer) paracetamol-loaded

PCL solutions previously dissolved in HFIP paracetamol powders were added to 4,5 g of PCL granules and then refilled with the rest of the solvent (at the total rate 59,8 g). Mixtures were left for 30 h at the room temperature in sealed glass containers until full homogenization.

Table 1

The process parameters optimized for preparation of electrospun paracetamol-loaded PCL nanofibers

Characteristics	Amount	Characteristics	Amount
Voltage, kV	20	Scaffold width, mm	70
Feed rate, ml/h	5	Needle diameter, mm	1,2 (18G)
Collector rotation speed, rpm	50	Distance between needle and collector, mm	150
Solution volume, ml	8	Frequency/interval of cleaning, min	10/0

Electrospinning of nanofibers was proceeding on NANON-01 (MECC CO., Japan) with a 200 mm diameter drum collector. The process parameters used in the current study are shown in Table 1.

The obtained scaffolds showed different adhesion to the collector that had been increasing with the increase of the drug amount. To remove drug-loaded scaffolds without damaging its structure isopropyl alcohol was used as a dampening agent. Then samples were placed into a custom made vacuum camera for 24 hours (5×10^{-3} Pa) to remove residual solvents.

To determine the average diameter of the nanofibers SEM images were used. Pieces of each polymer scaffold film were fixed onto metallic studs with a double-sided conductive tape. A thin gold film was sprayed onto samples in order to provide a contact of the material with the stub and to prevent the accumulation of a negative charge on the samples surface. The morphology of the sample was observed with a scanning electron microscope (Quanta 200 3D DualBeam, FEI Company, USA), using an accelerating voltage of 2000 kV and a LFD detector. 100 randomly selected nanofibers were measured using ImageJ 1.44p software (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA). According to the measurements, the average fiber diameter and its standard deviation (SD) were determined (Fig. 1).

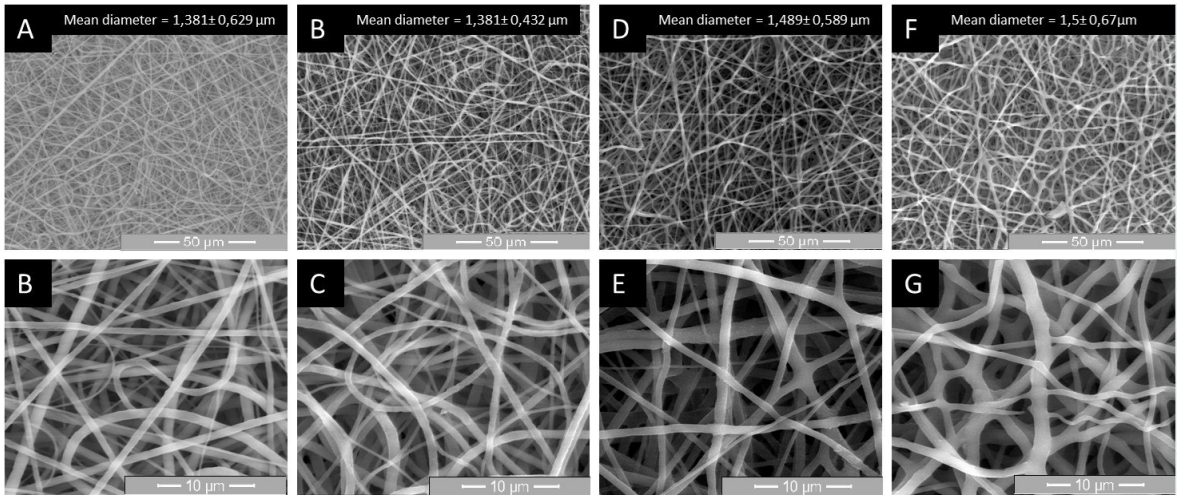


Fig. 1. SEM images of electrospun PCL nanofibers loaded with 8 wt.% (B,C), 16 wt.% (D (×1000),E (×20000)), 32 wt.% (F,G) ibuprofen (based on the weight of dry polymer) and control pure PCL nanofiber (A,B)

The electrospinning of PCL solutions under the chosen parameters (Table 1) enabled the preparation of randomly oriented fibers with the highly developed surface. Nanofibers with a very high paracetamol load were successfully prepared (Fig. 1 – F, G). A high drug load affects the morphology of scaffolds, as shown in Fig. 1 and reported also in [3,4]. SEM imaging of the prepared electrospun scaffolds with an incorporated drug revealed rounded, individual nanofibers with a smooth surface without visible crystals, what indicates full embedding of paracetamol into nanofibers. At the same time, there is an enhancing tendency to fusion between fibers with increasing amount of a loaded drug. This phenomenon also correlates with changing adhesion between a scaffold and a collector.

To do primal the analysis of the paracetamol dissolution rate a 16 wt. % mat was chosen. Four 35 mm^2 square samples were cut out from the mat and placed into four glass containers holding by a stainless steel carrier. Then 35 ml of phosphate buffer, pH 7.4, used as a dissolution medium, was added to each sample to fully cover its surface. The samples were stirred on a magnetic stirrer at the room temperature for two weeks. At the predetermined time points 200 µl of solution was withdrawn and replaced with fresh phosphate buffer. After centrifugation (3 min, 50000 rpm) the sample was analyzed by HPLC (Agilent 1200 Infinity, Agilent Technologies, USA). The paracetamol concentration was analyzed using a C18 column (5 µm, 500 mm × 50 mm; Milichrom, Russia) at 35 °C. The mobile phase consisted of acetonitrile and trifluoroacetic acid (TFA) in the ratio 90:10 (v/v). A constant flow rate of 0.2 ml/min was used and the drug was monitored using a diode array detector at 240 nm.

According to the obtained data a kinetic curve of paracetamol release was formed. The release from the PCL 16 wt/wt. % nanofiber scaffold was fast, reaching more than 97% of the total amount in the first hour.

The obtained results demonstrate that electrospinning can be used for the preparation of highly paracetamol-loaded PCL nanofibers. It is shown that incorporation of such poorly water-soluble drugs, as paracetamol in PCL nanofibrous material leads to their fast dissolution in pH-neutral medium. In conclusion, electrospinning is shown to be a promising approach to the delivery of poorly water-soluble drugs in order to control and enhance their release.

This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Federal Target Program (agreement # 14.578.21.0031, unique identifier RFMEFI57814X0031). We thank the TPU Centre of collective use for provided hardware.

REFERENCES

1. Coombes A. G. A. et al. (2004.) Precipitation casting of polycaprolactone for applications in tissue engineering and drug delivery. Biomaterials, Vol. 25, no. 2, pp. 315–325.
2. Luong-Van E. et al. (2006.) Controlled release of heparin from poly (ε-caprolactone) electrospun fibers. Biomaterials, Vol. 27, no. 9, pp. 2042–2050.
3. Potrč T. et al. (2015) Electrospun polycaprolactone nanofibers as a potential oromucosal delivery system for poorly water-soluble drugs. European Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 75, pp. 101–113.
4. Zamani M. et al. Controlled release of metronidazole benzoate from poly ε-caprolactone electrospun nanofibers for periodontal diseases. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2010, T. 75,no 2, C. 179–185.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ - ПУТЬ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ РЕАКЦИЙ

С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

UNSTEADY CATALYSIS - A WAY TO INCREASE THE EFFICIENCY OF A REACTIONS

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia,

E-mail: reshet@catalysis.ru

Abstract. *On the basis of the the simple kinetic model of a selective reaction that assumes two types of active sites, the performance of the dual-reactor system with the catalyst circulating between reactors under unsteady state conditions was analyzed theoretically. Main attention focuses on the analysis of the kinetic factors and technological parameters controlling catalyst unsteady state. It is shown, that the main parameters affecting the state of the catalyst are the temperature and the rate of catalyst circulation between the zones. The lecture presents the results of modeling of the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride in a fluidized-bed reactor was simulated. The mathematical model implies that reactor was divided into two zones by a height, and the catalyst was circulated between the zones. It is shown that the regulation of the unsteady state condition of the catalyst by means of its circulation between zones allows considerable increasing the yield of the target product.*

Экспериментальные и теоретические исследования последних десятилетий показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических реакций. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулировать реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это сделать невозможно, поскольку все стадии каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

В лекции рассмотрены кинетические схемы селективных реакций, включающих два типа активных центров, проведен анализ их протекания в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора и реакторе. Основное внимание уделено анализу кинетических факторов и технологических параметров, позволяющих управлять нестационарным состоянием катализатора, выделены основные типы кинетических моделей, в которых можно ожидать улучшение характеристик процесса при его проведении в нестационарных условиях.

На примере реакции окисления *о*-ксилола во фталевый ангидрид, приведены результаты математического моделирования реактора с псевдоожиженным слоем катализатора, разделенном по высоте слоя на две зоны с разной температурой. Показано, что целенаправленное регулирование нестационарного состояния катализатора посредством его циркуляции между зонами позволяет существенно увеличить выход целевого продукта.

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ МОНОМЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

К.В. Рубцов, А.А. Бакибаев
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

SYNTHESIS OF GLYOXYLIC ACID ETHYL ESTER AS A MONOMER FOR PREPARING OF BIODEGRADABLE POLYMERS

K.V. Rubtsov, A.A.Bakibaev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

***Abstract**. Relevance of the work is due to the practical value glyoxylic acid of ethyl ester as a component of fine organic synthesis and as a monomer in production of biodegradable polymers. High-molecular polyglyoxylates is a relatively new perspective biodegradable polymers for medical application. Ethyl glyoxylate was synthesized by two methods: esterification of glyoxylic acid with ~20% yield and synthesis from glyoxylic acid calcium salt with ~55 % yield. Product was purified by distillation at 130 °C under argon. Identification of ethyl glyoxylate was carried out by IR-spectroscopy.*

Этиловый эфир глиоксалевой кислоты или этилглиоксилат (ЭтГ) является бифункциональным соединением, содержащим сложноэфирную и альдегидную группировку в молекуле, что позволяет использовать его в качестве строительного блока в органическом синтезе [1]. Он, как и сама глиоксалевая кислота (ГК), широко используется в процессах получения лекарственных препаратов. Эфир не смешивается с водой, но растворяется в толуоле, спирте.

Одной из особенностей ЭтГ является его способность к быстрой олигомеризации, вследствие чего подвижная желтоватая жидкость с приятным «фруктовым» запахом постепенно становится вязкой и бесцветной [1]. Олигомер не способен к дальнейшему присоединению мономера с образованием полимера, но, тем не менее, из чистого мономерного ЭтГ можно получить высокомолекулярное соединение. Похожие явления наблюдаются у формальдегида и его олигомера - параформа.

Полимеры с высокой молекулярной массой на основе сложных эфиров ГК (полиглиоксилаты) представляют особый интерес, поскольку они являются биоразлагаемыми за счет гидролиза и при разложении образуют этиловый спирт и ГК [2,3]. В малых количествах ГК является безвредной для организма человека. Она входит в глиоксилатный цикл у растений, грибов и содержится в незрелых фруктах [4]. Полимеризация ЭтГ по карбонильной группе возможна как по катионному, так и по анионному механизму в зависимости от условий синтеза (Рис. 1). Важным условием протекания процесса является высокая чистота ЭтГ и нахождение его в мономерной форме.

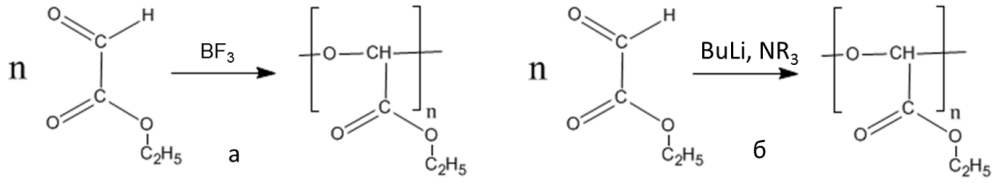


Рис. 1. Схема полимеризации ЭтГ по двум механизмам: а – по катионному, б – по анионному

Целью работы является получение ЭтГ различными способами как мономера для дальнейшего синтеза биополимеров, его очистка и идентификация.

1. Синтез ЭтГ прямой этерификацией

В круглодонную двугорлую колбу с обратным холодильником вносят 32.5 мл 50% водного раствора ГК и добавляют 30 мл этилового спирта (95,6% ректификат), а затем по каплям вносят 0.3 мл концентрированной серной кислоты и ведут синтез при температуре кипения и непрерывном перемешивании. Через 3 часа содержимое колбы охлаждают, приливают 25 мл дихлорметана. Затем смесь переносят в делительную воронку и, после расслаивания, отделяют водный слой, содержащий кислоты от органического слоя, который представляет собой смесь дихлорметана и ЭтГ.

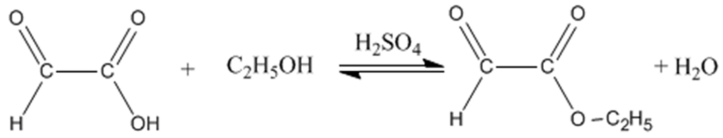


Рис. 2. Схема получения ЭтГ прямой этерификацией

Полученную смесь переносят в кубовую колбу ротационного испарителя и нагревают ее до 60 °С, отделяя дихлорметан (температура паров 40 °С). Очистку оставшегося ЭтГ проводили двумя методами, при этом вакуумная дистилляция при температурах 50-60 °С и давлениях 20-30 мм рт. ст. не протекала, что скорее всего связано с олигомеризацией эфира. Однако при значительном нагревании до 160 градусов и применении инертной атмосферы (аргон) эфир подвергался деполимеризации и перегонялся (температура паров 130 °С) с образованием подвижной желтоватой жидкости. Выход продукта составляет ~20 % от теоретического количества.

2. Синтез ЭтГ из кальциевой соли ГК (этерификация in situ)

Глиоксилат кальция получают из товарной ГК, нейтрализуя ее NaOH и добавляя к полученному раствору глиоксилата натрия раствор хлорида кальция с получением белого осадка. Навеску массой 15 г помещают в круглодонную колбу и добавляют к ней 45 мл этилового спирта. Далее 6 мл концентрированной серной кислоты (эквимольное количество) добавляют к глиоксилату кальция. Для предотвращения разогрева смеси, колбу помещают в ледяную баню. Колбу затем помещают в ротационный испаритель и перемешивают в течение 1 часа при температуре 30 °С. Образующийся $CaSO_4$ отделяют с помощью вакуумного фильтрования и промывают 90 мл этилового спирта. Этот метод можно назвать этерификацией in situ, поскольку ГК, выделяется из ее кальциевой соли и сразу же вступает во взаимодействие с этиловым спиртом.

Очистку проводят, как и в первом случае, перегонкой в инертной атмосфере. Выход продукта ~55 % от теоретического количества.

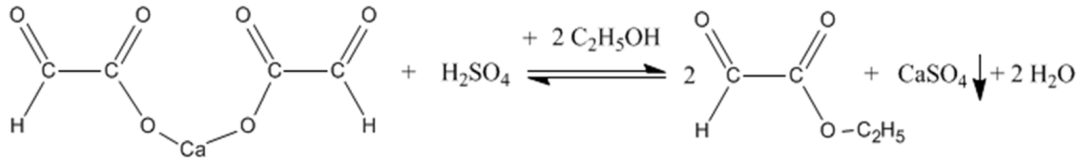


Рис. 3. Схема получения ЭтГ из глиоксилата кальция

Различие в выходах по двум методам можно объяснить меньшим количеством воды во втором случае, так как из кальциевой соли выделяется безводная ГК, и часть воды может забирать сульфат кальция, что позволяет сдвинуть равновесие в сторону продуктов реакции.

Идентификацию ЭтГ проводили методом ИК-спектроскопии (Рис. 4). Полосы в области 1100 и 1200 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии группировки С-О-С, а присутствие полосы в области 2200 $см^{-1}$ вместе с полосой в области 1740 $см^{-1}$ говорит о наличии альдегидной группировки в полученном соединении.

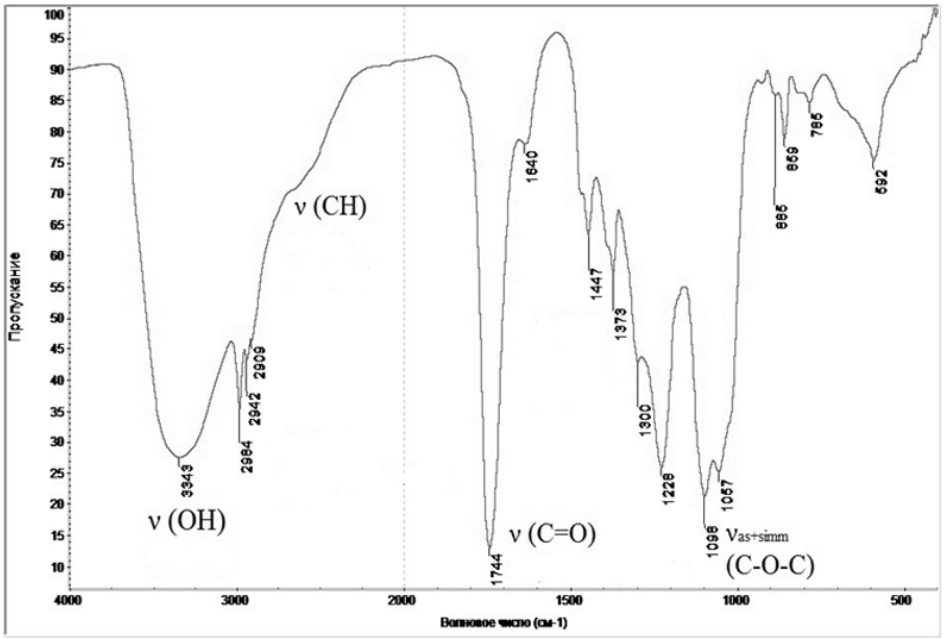


Рис. 4. ИК-спектр синтезированного ЭтГ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hook J.M. A Simple and Efficient Synthesis of Ethyl and Methyl Glyoxylate // Synthetic Communications. – 1984. – Vol. 14, Is.1 – P. 83–87
2. B. Belloncle, C. Bunel, L. Menu-Bouaouiche, O. Lesouhaitier, F. Burel. Study of the Degradation of Poly(ethyl glyoxylate): Biodegradation, Toxicity and Ecotoxicity Assays // Journal of Polymers and the Environment. – 2012. – Vol. 20. – P. 726–731
3. Fan B., Trant J.F., Wong A.D., Gillies E.R. Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immolative Polymers from Readily Accessible Monomers // Journal of the American Chemical Society. - 2014. – Vol. 136. – P. 10116–10123
4. Mattioda G., Christidis Y. Glyoxylic acid. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – V.17. – P.89–92.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

К.А. Рыжинская[1], И.Н. Лапин[2]

Научный руководитель: к.х.н. А.В. Шабалина[2]

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

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

E-mail: kab16@tpu.ru

DETECTION OF GOLD CONTENT IN GOLDEN NANOPARTICLES DISPERSIONS IN WATER VIA VOLTAMMETRY

K.A. Ryzhinskaya[1], I.N. Lapin[2]

Scientific Supervisor: Ph.D. A.V. Shabalina[2]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kab16@tpu.ru

Abstract. *In the present work we suggested a simple and quick method for determining the content of gold in form of nanoparticles by applying a certain amount of liquid sample (1 drop) on the surface of a glassy carbon electrode, and subsequent obtaining of cyclic voltammogram (from 0 to +1.3 V, 30 mV/s). It was found that the area under the anodic peak of gold electro-oxidation at +1.2 V linearly depends on the gold content in the dispersion of nanoparticles.*

Наночастицы золота получили широкое применение благодаря своим уникальным свойствам, они имеют большие перспективы для использования в медицине [1], промышленности, научных исследованиях. Однако наноразмерные объекты могут быть токсичными [2, 3]. Вследствие этого существует необходимость количественного контроля наночастиц золота с целью отслеживания и устранения возможных загрязнений окружающей среды, а также для контроля технологических процессов при их производстве и использовании.

В настоящий момент существует множество работ по определению наночастиц золота, в основу которых легли их оптические свойства [4]. Однако оптические методы определения имеют ряд недостатков, таких как их сложность применения к окрашенным или мутным водным средам, неспецифичность отклика и другие. Наиболее экспрессным, простыми и недорогими методами количественного определения наночастиц золота являются электрохимические. Известны способы [5, 6] электрохимического определения наночастиц золота с использованием фрагментов ДНК или РНК или других органических соединений для связывания частиц перед их определением. Однако подобные методы сложны, трудоемки и имеют высокую стоимость.

Целью данной работы явилась разработка простого, достаточно быстрого и недорогого способа количественного определения наночастиц золота в водных средах. Измерения проводились на потенциостате-гальваностате P-8nano с трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторного электрода

использовали стеклоуглеродный электрод. В качестве модельных образцов использовались водные дисперсии наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции [7], с содержанием частиц в диапазоне концентраций от 0,002 – 0,1 г/л. В ходе работы нами были опробованы следующие способы нанесения исследуемого образца, содержащего наночастицы золота, на поверхность электрода: выдерживание индикаторного электрода в жидком образце в течение 10 минут; электро-химическое накопление наночастиц золота на поверхности электрода; нанесение определенного объема образца на поверхность электрода с помощью микропипетки с последующим высушиванием.

Было установлено, что пик анодного электро-окисления наночастиц золота, независимо от способа нанесения, лежит в области +1,2 В (рисунок 1). Было выявлено, что данный пик пропорционален концентрации наночастиц в модельных дисперсиях только при нанесении жидкого образца на поверхность электрода с использованием микропипетки.

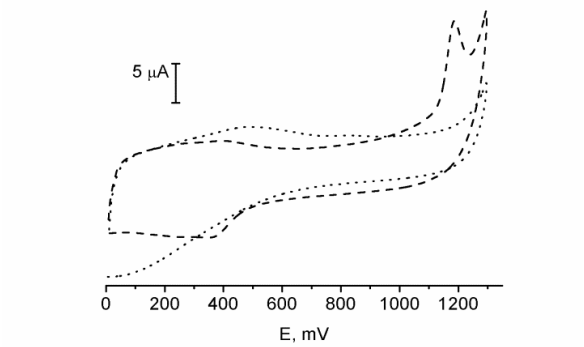


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма электрода с нанесенным образцом в сравнении с вольтамперограммой фонового раствора

Далее проводились работы по оптимизации условий проведения анализа и определению метрологических характеристик предлагаемого метода. Нанесение определенного объема образца с использованием микропипетки на поверхность индикаторного электрода проводилось после предварительной подготовки его поверхности. Объем нанесенного образца рассчитывается в зависимости от предполагаемой концентрации наночастиц золота в образце. В работе использовались образцы, концентрацией от 0,002 – 0,1 г/л, поэтому объем аликвоты составлял от 30 до 50 мкл (приблизительно равно 1 капле водного раствора). После нанесения образца поверхность индикаторного электрода высушивалась при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Индикаторный электрод с нанесенными наночастицами золота вносился в электрохимическую ячейку, содержащую фоновый электролит (0,1 М соляная кислота). Далее проводилось получение циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от 0 до +1,3 В, со скоростью 30 мВ/с. По площади под пиком электро-окисления в области +1,2 В проводился дальнейший расчет содержания золота в образце с использованием полученного ранее уравнения градуировочной зависимости. Градуировочная зависимость строилась с использованием эталонных растворов, нанесенных на электрод в соответствии с описанным способом, и имела линейный характер в двух поддиапазонах концентраций: от 0,002 до 0,030 г/л, вкл. и от 0,031 до 0,1 г/л, вкл.

Было установлено, что после трех последовательно идущих вольтамперометрических циклов, наночастицы золота полностью удаляются с поверхности индикаторного электрода, делая поверхность

пригодной для нанесения свежей порции образца (рисунок 2). То есть, нет необходимости в дополнительной очистке поверхности электрода перед проведением дальнейших анализов.

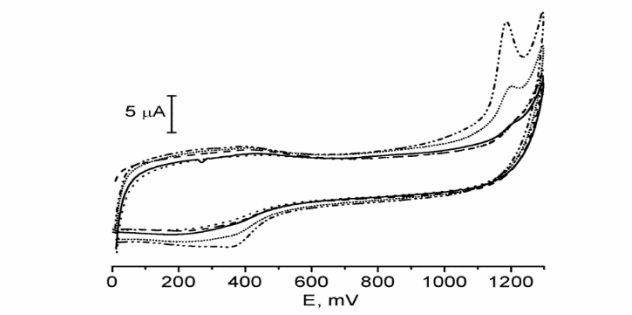


Рис.2. Три последовательно снятых вольтамперограммы в сравнении с вольтамперограммой фонового раствора

В ходе исследований было выявлено, что перемешивание фонового электролита в течение длительного времени перед анализом не приводит к снижению или ухудшению сигнала наночастиц золота на поверхности индикаторного электрода, что говорит о прочном закреплении наночастиц на поверхности. Также не было выявлено мешающего влияния различных компонентов пробы (этиловый спирт, некоторые неорганические соли, др.) на появление и измерение сигнала наночастиц золота, нанесенных на поверхность индикаторного электрода.

В ходе исследований было установлено, что показатель точности предлагаемого метода (P=0,95), составляет 2,2 % для диапазона от 0,002 до 0,030 г/л вкл и 1,3% для диапазона от 0,031 до 0,1 г/л.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Задание №2014/223, код проекта № 1347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J.-L., Gu M. Gold-nanoparticle-enhanced cancer photothermal therapy // IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. – 2010. – V. 16, No 4. – P. 989–996.
2. Vega-Villa K.R., Takemoto J.K., Yбcez J.A., Remsberg C.M., Forrest M.L., Davies N.M. Clinical toxicities of nanocarrier systems // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2008. – V. 60, No 8. –P. 929–938.
3. Stone V., Johnston H., Clift M.J. Air pollution, ultrafine and nanoparticle toxicology: cellular and molecular interactions // IEEE Trans. Nanobiosci. – 2007. – V. 6, No 4. –P. 331–340.
4. Пат. WO2005033674 EP1664736 G01N15/06. Detection of nanoparticles / D. Hoffman. Заявлено 13.09.2004; Опубл. 07.06.2006.
5. Пат. KR 101185703. A detection method of gold nanoparticles using oligonucleotide comprising guanine / J.H. Kim. Опубл.24.06.2011.
6. Пат. WO2013088127 GB2511982 G01N15/06. Labelled nanoparticles and methods for their modification and detection / Y.G. Zhou, N.V. Rees, R.G. Compton. Заявлено 12.12.2011; Опубл. 11.12.2012.
7. Светличный В.А., Изаак Т.И., Бабкина О.В., Шабалина А.В. Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера // Известия высших учебных заведений: Физика. – 2009. – № 12. – С. 110–115.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Н.С. Рыжова [1], Ю.В. Лоскутова[2]

Научные руководители – доцент, к.т.н. Е.В.Попок[1], с.н.с., к.х.н. Ю.В. Лоскутова[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050

e-mail: NadezhdaRyzhova73@mail.ru

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, Томск, проспект Академический, 4, 634021

e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

EFFECT OF TREATMENT PHYSICAL-CHEMICAL CONDITIONS ON KINETICS OF HIGH-PARAFFIN CRUDE OIL SEDIMENTATION

N.S. Ryzhova[1], Y.V. Loskutova[2]

Scientific Supervisors: Associated professor, Cand. Sc. {Engineering} E.V.Popok, Senior research associate, Cand. Sc. {Chemistry} Y.V. Loskutova[2]

[1]Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina Avenue, 634050, Tomsk, Russia

e-mail: NadezhdaRyzhova73@mail.ru

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky Avenue, 634055, Tomsk, Russia

e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

***Abstract**. A research study of effect caused by temperature factor, additives and magnetic field on kinectics of sedimentation and pour point of high-paraffin low-resin oil demonstrated that treatment with additives entails decrease in amount of formed oil sludge, variation of sedimentation rate and kinetics, however, joint effect of additive and magnetic field provides no synergistic effect.*

В процессе добычи и транспортировки нефти под действием внешних факторов на поверхности оборудования выделяются и сорбируются асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). Количество и состав АСПО определяются в первую очередь дисперсной фазой нефти и внешними условиями: температурой, давлением и гидродинамическими факторами. [1, 2]. Введение в эксплуатацию на территории Западной Сибири и, в частности, в Томской области, новых нефтегазоконденсатных месторождений, нефти которых отличаются невысокой долей смолисто-асфальтеновых компонентов и высокими температурами застывания за счет повышенного содержания парафинов, требует применение дополнительных мер и новых технологий, обеспечивающих их бесперебойную добычу и транспортировку.

В легкой маловязкой нефти Ондатрового месторождения (Томская область) отсутствуют асфальтены и содержится 1,5 % мас. смол. Однако повышенное содержание парафинов (6 %мас.) и высокая температура застывания приводят к резкому возрастанию вязкости с понижением температуры, что вызывает проблемы при транспорте.

Целью исследования являлось исследование особенностей кинетики осадкообразования высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения после обработки постоянным магнитным полем и присадкой комплексного действия.

Кинетику осадкообразования нефтяных отложений изучали методом «холодного стержня» в динамическом режиме при температуре поверхность/нефть – 0/25 °С. Осадки выделяли из охлажденной и термостатированной (1 ч при 0 °С) нефти. В качестве добавки использовали присадку D04 (концентрация в нефти 0,05 %мас.). Магнитную обработку (МО) проводили в проточном режиме при комнатной температуре на устройстве МАЖ (индукция 0,4-0,6 Т), магнитная система которого состоит из 6 кольцевых постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B.

В исходной нефти 50 % осадка формируется в течение первых 30 минут, что составляет порядка 1,1 % от массы образца (таблица). Обработка нефти присадкой приводит к снижению количества осадка более чем в 10 раз.

Таблица 1

Изменение во времени количества АСПО в нефти после различных видов воздействия

Образец нефти	Изменение количества АСПО во времени, г / 100г				
	5 мин	10 мин	15 мин	30 мин	60 мин
исх	0,59	0,69	0,87	1,1	2,1
D04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,25
МО	0,54	0,63	0,71	1,0	1,74
МО+D04	0,06	0,07	0,08	0,2	0,54
D04+МО	0,50	0,55	0,65	0,7	0,80

В течение 10 мин после МО количество АСПО снижается всего на 9 %мас., в дальнейшем эффективность МО возрастает до 18 %мас. Добавка в магнитообработанную нефть присадки D04 в течение 15 мин нивелирует воздействие МО. Далее в течение 30-60 мин наблюдается значительный рост интенсивности осадкообразования. Динамика осадкообразования в обработанной присадкой нефти с последующей МО, напротив, в течение 15 мин близка к динамике образования осадка в магнитообработанной нефти. После чего в течение 30-60 мин интенсивность образования АСПО снижается.

Воздействие магнитного поля на нефть приводит к переориентации спинов парамагнитных центров, что нарушает в первую очередь оболочку сложной структурной единицы и влечет за собой изменение реологических свойств. При МО высокопарафинистых малосмолистых нефтей основные процессы структурообразования протекают в надмолекулярной структуре и характеризуются разрушением и/или образованием новой кристаллической решетки [3].

Изменение структуры осадка подтверждают данные микроскопических исследований (рисунок 1).

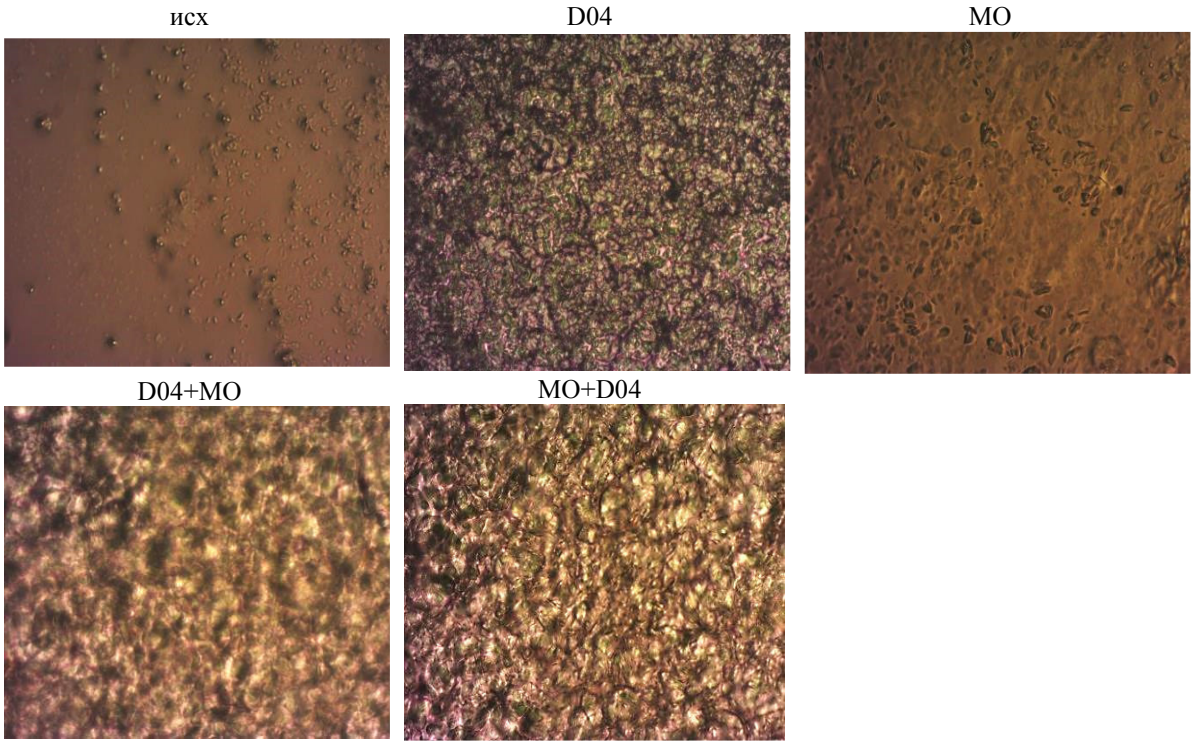


Рис. 1. Микрофотографии осадков, выделенных из нефти через 30 мин после обработки

Согласно данным микроскопии в структуре исходного осадка присутствуют мелкие сферические образования. После добавки D04 или МО в структуре осадка формируются парафиновые агрегаты пластинчатой структуры размером 20 – 25 мкм. С увеличением периода отбора образца изменяется структура агрегатов, переходя из четко выраженной пластинчатой дендритной в смешанную дендритно-сферолитную. При дальнейшем увеличении времени до 60 минут в осадке происходит рост числа и размеров структур кристаллитов, как сферической, так и дендритной формы. Осадок нефти после комплексной обработки также имеет сложную структуру, в которой присутствуют сферические и пластинчатые агрегаты.

Так как присадка является реагентом комплексного действия, было изучено влияние D04 на температуру застывания нефти. Установлено, что добавка в нефть присадки D04 позволяет понизить температуру застывания Тз на 6,8 °С. При обработке ондатровой нефти магнитным полем и при комплексной обработке наблюдается незначительными изменениями Тз на 2 – 3 °С.

Таким образом, совместная обработка магнитным полем и присадкой не приводит к дополнительному снижению, как количества образующегося нефтяного осадка, так и температуры застывания высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 237 с.
2. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – М.: Недра, 1977. – 260 с.
3. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Писарева С.И. Влияние магнитного поля на парамагнитные, антиоксидантные и вязкостные характеристики ряда нефтей // Нефтехимия. – 2008. – Т.48. – №1. –С.50–54.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ СИНТЕЗА

А.Е. Рябиков[1], Л.Н. Скворцова[1], М.В. Шерстобоева[1]

Научный руководитель: ВНС, д.т.н Л.Н. Чухломина[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет

[2]Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: aer000093@mail.ru

PHOTOCATALYTIC DISCOLORATION OF DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF CERAMIC-METAL COMPOSITES OBTAINED BY SELF-PROPAGATING SYNTHESIS

A.E. Ryabikov[1], L.N. Skvortsova[1], M.V. Sherstoboeva[1]

Scientific Supervisor: Doctor of Engineering Science. L.N. Chukhlomina[2]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Department of Structural Macrokinetics of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

E-mail: aer000093@mail.ru

Abstract. *The activity of the composite materials has been investigated in the process of decolorization of dye solution in the presence of the activating reagents (H2O2 and H2C2O4) forming photoactive Raff-Phenton and ferrioxalate systems. The highest rate of decolorization (90-98%) has been achieved using boron nitride based composite due to the combination of photo-adsorption and photo-oxidation. The high activity of the composites based on silicon, chromium and sialon nitrides was observed only in the presence of H2C2O4 because of the formation of photoactive oxalic complex of Fe(II) and Cr(III) in a solution. The dye degradation has been confirmed by scanning spectrophotometry.*

Современные красители устойчивы к воздействию агрессивных факторов окружающей среды. Попадая со сточными водами в объекты окружающей среды, красители угнетают жизнедеятельность экосистем и отрицательно влияют на процессы самоочищения водоемов. Поэтому цветность является одним из основных нормируемых параметров сточных вод.

Для деколоризации сточных вод применяют различные методы: химическая коагуляция, адсорбция на активированном угле, биодеградация и др. Тем не менее, большинство красителей не поддается химическому или биологическому уничтожению. Эффективным средством деградации красителей являются передовые окислительные процессы (AOPs) с использованием высокоактивных гидроксильных радикалов [1]. Для очистки сточных вод от органических загрязнителей широко используют фотоактивные процессы с участием железа: реагент Фентона/УФ, ферриоксалат/УФ. В гомогенном катализе в таких системах, как правило, необходимо удаление железа. Нами показано [2], что Fe-содержащие композиты на основе нитридов кремния и бора перспективны для деструкции органических загрязнителей в условиях УФ излучения. Эффективность связана с созданием в растворе

фотокаталитических систем (Фентона, ферриоксалатная) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа.

В работе исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов на основе нитридов бора, кремния, хрома и сиалона методами pH-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета, их фотокаталитическая активность в процессах деколоризации красителей (метиловый оранжевый (МО), метиленовый синий (МС), тимоловый синий (ТС) и бромтимоловый синий (БТС)). Композиты получены методом самораспространяющегося синтеза (СВС) в ТНЦ СО РАН. Содержание красителей контролировали методом СФ. Степень деколоризации (R,%) оценивали по убыли красителя из раствора.

Поскольку pH влияет на состояние кислотно-основных красителей в растворе, следовательно, может влиять и на их оптические свойства. В связи с этим методом сканирующей спектрофотометрии (СФ-56, Россия) изучены спектральные характеристики красителей в интервале pH 2–10 и выбраны оптимальные условия их количественного определения (табл. 1).

Таблица 1

Оптимальные условия аналитического контроля красителей методом СФ

Краситель	λ, нм	Область pH
Метиловый оранжевый	462	6–10
Метиленовый синий	661	2–10
Бромтимоловый синий	435	4–6
Тимоловый синий	596	8–10

Одной из важных стадий гетерогенного катализа является адсорбция участников процесса, которая зависит от реакционной способности поверхности твёрдых материалов. Участие активных центров поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях отражает её кислотно-основные свойства. Информативным инструментом для изучения кислотно-основных свойств поверхности являются методы pH-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета. На рис. 1 представлены кривые изменения значений pH водной суспензии исследуемых образцов во времени.

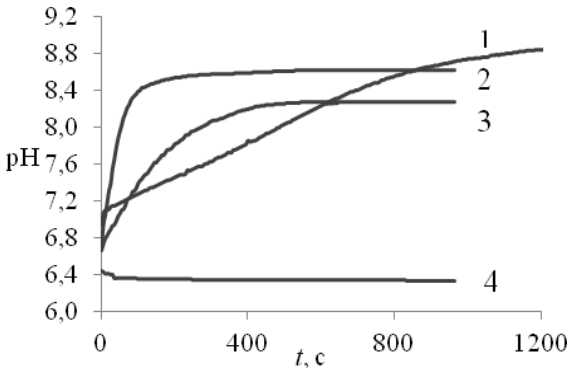


Рис. 1. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий: 1 – Сиалон, 2 – Б 155, 3 – ФС 45-N, 4 – CrN

Увеличение значений pH суспензий во времени для всех композитов, за исключением нитрида хрома, указывает на то, что на поверхности преобладают основные центры Льюиса. На спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) индикаторов Гаммета сиалона и композитов на основе BN и SixNy присутствуют интенсивные полосы адсорбции индикаторов-оснований с pKa = –0,29, что

свидетельствует о преобладании на их поверхности льюисовских основных центров и согласуется с данными pH-метрических исследований.

В табл. 2 представлены результаты оценки фотокаталитической активности композитов в различных условиях в процессе деколоризации красителей. Большая степень обесцвечивания растворов наблюдается в присутствии образцов на основе нитрида бора, что может быть связано с большей адсорбционной активностью поверхности. Кроме того, согласно [3], нитрид бора является широкозонным полупроводником и в условиях УФ излучения способен проявлять оптические свойства. Наиболее эффективной для очистки сточных вод от красителей является ферриоксалатная система ($УФ/H_2C_2O_4$). Высокая степень деградации красителей в присутствии композита CrN с добавкой $H_2C_2O_4$ может быть связана с образованием фотоактивного комплекса $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Таблица 2

Результаты деколоризации растворов красителей в присутствии композитов

($c_{МС}$ 5 мг/л; $c_{МО}$ 10 мг/л; $c_{БТС}$ 10 мг/л; $c_{ТС}$ 100 мг/л; m_{kt} 200 мг; $v_{р\text{-}ра}$ 20 мл; $\tau_{(УФ)}$ 20 мин)

Образец	УФ				$УФ/H_2O_2$				$УФ/H_2C_2O_4$			
	МС	МО	БТС	ТС	МС	МО	БТС	ТС	МС	МО	БТС	ТС
Б156	92	90	76	47	91	96	60	32	96	97	88	67
Б35	97	32	27	40	90	83	55	27	98	95	85	44
SiAlON	35	7	26	~0	27	13	29	0	95	89	60	30
ФС75-N	26	2	~0	~0	37	2	27	25	93	39	30	8
ФС65-N	27	20	~0	32	56	8	–	17	70	92	–	–
ФС45-N	49	39	30	12	76	35	50	12	60	82	75	12
CrN	39	2	15	10	35	12	31	14	92	94	86	41

Таким образом, металлокерамические композиты на основе нитридов бора, кремния, хрома и сиалона перспективны для деколоризации сточных вод, содержащих красители. Наибольшая активность композитов на основе нитрида бора связана не только с действием гидроксил-радикалов, образующихся в растворе в условиях фотокаталитических систем, но и с активностью керамической матрицы, в состав которой входят полупроводниковые соединения.

Данное научное исследование выполнено при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R. UV/H202 degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study // J. of Advanced Oxidation Technologies. – 1997. – V. 2. – №. 3. – P. 442–448.
2. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Batalova V.N., Wu J.J. Catalytic Oxidation of Phenol in the Prestnce of Iron-containing Composites Based on Silikon and Boron Nitrides // Russian J. Appl. Chemistry. – 2012. – V. 85. – № 1. – P. 2021–2025.
3. Гарибов А.А., Гасанов Н.Г., Мехрабова М.А. Фотолиз H_2O и CO_2 на поверхности графитоподобного нитрида бора //Физика и астрономия. – 2005. – № 5. – С. 149–151.

РОЛЬ ДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ ПРОГРЕВЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО MoO_3

М.В. Сивак, А.Н. Стрелецкий, И.В. Колбанев
Научный руководитель: д.х.н. А.Н. Стрелецкий
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
Москва, ул. Косыгина, 4, 119991
E-mail: chayok1988@gmail.com

ROLE OF DEFECTS IN THE PROCESS OF OXYGEN RELEASE DURING HEATING OF MECHANICALLY ACTIVATED MoO_3

M.V. Sivak, A.N. Streletskii, I.V. Kolbanev
Scientific Supervisor: Dr. A.N. Streletskii
Semenov Institute of Chemical Physics, Russia, Moscow, Kosygin str., 4, 119991
E-mail: chayok1988@gmail.com

Abstract.. *The object of this research is to study mechanically activated MoO_3. Activation was carried out in a vibratory mill. There are two stages of mechanical activation of MoO_3: destruction and friction. On the stage of destruction the particle size decreases to 60 nm, the specific surface area increases up to 30 m^2/g, size of the CSR reduces to 18 nm. During the second stage (friction) the specific surface area does not increase, and deformation of the material and value of microstrain grow. Friction induces phase transition from equilibrium orthorhombic to metastable monoclinic phase: α-MoO_3→ MoO_3-Ⅱ. The concentration of paramagnetic centers increases on the both stages. We have shown that thermal destruction (release of oxygen) of mechanically activated MoO3 arises when temperature increases above 230 °C. This process occurs simultaneously with the defects annealing. It is suggested that oxygen is released as the result of strained $Mo(O_2)$-O-$Mo(O_2)$ bonds breaking. Probably, this effect leads to the initiation of chemical reactions in the Al/MoO_3 nanocomposites. We used different methods such as Raman scattering, X-ray diffraction, ESR, adsorption/desorption procedure and DSC to identify the morphological changes, defect structure evolution and thermal destruction of mechanically activated MoO_3 during heating.*

Одним из способов создания наноразмерных состояний является метод механической активации (МА) [1, 2]. Особенностью наноразмерных состояний, приготовленных при приложении механических ударных воздействий и разрушении частиц материалов при комнатной температуре, является сохранение в наночастицах высокой концентрации различных сверхравновесных дефектов. Интерес к термической устойчивости дефектной структуры и процессам, протекающим при их гибели, обусловлен, в частности, участием этих дефектов в различных химических превращениях.

Известно, что методом МА можно существенно улучшить свойства энергонасыщенных композитов металл (Mg, Al, Si)/твердый окислитель (например, MoO_3) [3, 4], в частности увеличить скорости горения энергонасыщенных составов [5, 6]. Несмотря на большое количество публикаций в этом направлении, физические причины ускорения превращений под влиянием МА остаются неясными. Из общих

соображений можно полагать, что определенную роль в ускорении превращений могут играть дефекты в твердом окислителе, образующиеся при МА.

В первой части данной работе показано, что при механической активации MoO_3 можно выделить две стадии. На начальной стадии процесса происходит раскол частиц MoO_3. При этом, размеры частиц MoO_3 уменьшаются до 60 нм, удельная поверхность возрастает по до 30 $м^2/г$, размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются до 18 нм, накапливаются микроискажения и парамагнитные центры Mo^{5+}, происходит уширение и сдвиг линий комбинационного рассеивания. При дозах выше 1 кДж/г основным процессом является трение частиц и их агрегирование, сопровождающееся некоторым уменьшением удельной поверхности и ростом размера частиц. На стадии трения реализуется фазовый переход MoO_3 из орторомбической модификации в моноклинную. Он сопровождается накоплением микроискажений решетки в той же плоскости, формированием деформированных и ослабленных мостиковых связей Mo–O–Mo и существенным ростом концентрации радикалов Mo^{5+}. Максимальная суммарная концентрация парамагнитных центров составляет 10^{18} $г^{-1}$.

Во второй части работы проанализированы закономерности термической релаксации дефектов в MoO_3 различной размерности - внешней поверхности частиц, поверхности зерен (ОКР), микроискажений, точечных дефектов, образовавшихся при МА, а также структурных переходов, инициированных МА. Кроме того, обнаружено и начато исследование процесса термической деструкции механически активированного MoO_3 с выделением кислорода. Факт «потери» решеточного кислорода из MoO_3 подтверждается как выделением газов, так и частичным восстановлением при прогреве MoO_3 до Mo_4O_{11}. Это явление, по-видимому, принципиально важно для понимания природы влияния механической активации на ускорение химических превращений в энергонасыщенных композитах Me/MoO_3, когда выделяющийся из оксида кислород инициирует взаимодействие с металлом. Основные результаты суммированы в таблице 1.

Таблица 1

Сравнение количества молекул выделившихся газов и температурного диапазона его выделения при прогреве активированных образцов MoO_3 (строка 1) с «концентрациями» и условиями гибели различных дефектов на стадиях раскола и трения (строки 2-5), а также температурные диапазоны протекания фазовых переходов (строки 6,7). Первая цифра соответствует минимальной, а вторая - максимальной температуре

		ΔT, °C	Стадия раскола	Стадия трения
1	Выделение газа при прогреве, молекул/г	230–450	$1{,}9\cdot10^{19}$	$7{,}4\cdot10^{19}$
2	Концентрация ПМЦ, спин/г	20–250	$4\cdot10^{17}$–$17\cdot10^{17}$	$13\cdot10^{17}$–$19\cdot10^{17}$
		250–450	$17\cdot10^{17}$–$0{,}3\cdot10^{17}$	$19*10^{17}$–$3{,}8\cdot10^{17}$
3	Микроискажения ε, %	20–250	0,07 (const)	0,11–0,07
		250–450	0,07–0,02	0,07–0,04
		450–600	-	0,04–0,02
4	Удельная поверхность S, $м^2/г$	250–450	17–1	9 (const)
5	Размеры ОКР, А	20–350	~250	~250
		350–450	250–600	250–600
		450–600	-	600–2300
6	Формирование фазы Mo_4O_{11}	450	нет	есть
		550	есть	есть
7	Фазовый переход MoO_3 (моноклин.→орторомб.)	450–550	-	есть

В ней, для двух стадий механической активации (раскола – столбец 3 и трения – столбец 4), произведено сопоставление данных по выделению газов при прогреве МА MoO3 (строка 1) с процессами трансформации и термической гибели различных дефектов (ПМЦ, микроискажений, размеров ОКР, удельной поверхности), образовавшихся при МА (строки 2–5). Во втором столбце приведены температурные интервалы, в которых происходят описываемые процессы. В таблице, также, приведены температурные диапазоны протекания фазовых превращений (строки 6, 7).

Механическая активация MoO_3, приводит к уменьшению размеров частиц и зерен (ОКР), а также к образованию различных структурных дефектов (микроискажений и ПМЦ). Это приводит к тому, что во время прогрева МА MoO_3, начиная с 230 ^oC, параллельно с гибелью накопленных при МА дефектов, происходит выделению кислорода из образца. Вероятно, именно этот эффект обуславливает инициирование химических превращений в механически активированных энергонасыщенных нанокомпозитах на основе MoO_3 и Al.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ-13-03-01124 и РФФИ-16-03-00178) и программы П-16 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Borunova A.B., and Butyagin P.Yu. Chapter 11. Formation Mechanisms, Structure and Reactivity of “Mechanochemical” Nanocomposites. - In “Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry”, Ed. F.Delogu and G.Mulas, Transworld Research Network 37/661(2) Fort P.O. Kerala, India, 2010. pp. 192–210.
2. Болдырев В.В. и др., Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под. ред. Аввакумова. Е.Г. - Новосибирск: СО РАН, 2009. – 343 с.
3. Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Стрелецкий А.Н.,Колбанев А.Н., Гогуля М.Ф., Фортов В.Е. О возможности детонации в механоактивированном композите алюминий-фторопласт // Химическая физика. - 2004. – Т. 23. – № 9. – С. 85–88.
4. Williams R.A., Schoenitz M., Ermoline A., Dreizin E. Low-temperature exothermic reactions in fully-dense Al/MoO_3 nanocomposite powders // Thermochimica Acta. – 2014. – V. 594. – pp. 1–10.
5. Долгобородов А.Ю., Стрелецкий А.Н.,Махов М.Н., Теселкин В.А., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А., Фортов В.Е. Перспективные энергетические материалы на основе наноразмерных частиц кремния и твердых окислителей // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 8. – С. 37–44.
6. Долгобородов. А.Ю. Механоактивированные энергетические композиты окислитель-горючее // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т.51. – № 1. – С. 102–116.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ МЕТАБОЛИТОВ В ГАЗОВЫХ БИОПРОБАХ БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЁГКИХ

В.И. Скоморощенко, О.В. Пенкова, Д.А. Кузьмин
Научный руководитель: д.ф-м.н. Ю.В. Кистенев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: skomoroshchenko@mail.ru

IDENTIFICATION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF VOLATILE METABOLITES IN GAS BIOASSAY LUNG CANCER PATIENTS

V.I. Skomoroshchenko, O.V. Penkova, D.A. Kuzmin
Scientific Supervisor: Dr. Y.V. Kistenev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: skomoroshchenko@mail.ru

***Abstract**. In this research covers the questions of application analysis of metabolomic profiles for screening diagnosis of cancer. The central idea of metabolomics is to identify the specific biomarkers in bioassaies. The biomarkers include volatile organic compounds — metabolites isolated from exhaled air. Main methods of separation and identification of volatile organic compounds (gas chromatography, mass spectrometry) applied in metabolomics, are reviewed. The method of solid phase microextraction, used for sample preparation, is described. In this research presents some results of research aimed at the detection biomarkers of lung cancer. The presented approach adds to early diagnosis of lung cancer.*

Достижения генетики и молекулярной биологии последних десятилетий открывают в перспективе принципиально новые возможности в диагностике и лечении злокачественных новообразований [1]. Одним из них является метаболомика - область науки, изучающая конечные и промежуточные продукты обмена веществ в биологической системе, будь то клетка, орган или организм в целом [2]. Последние исследования показали, что метаболомика может выявить специфические признаки болезни, так называемые биомаркеры. Существует потенциальная возможность использования летучих биомаркеров для диагностики различных патологических состояний бронхо-легочной системы на ранней стадии [3].

Рак лёгких (РЛ) дает основной вклад в смертность от онкологических заболеваний. Это обусловлено тем, что 84% случаев диагностируется на поздних стадиях [4]. Выдыхаемый пациентом воздух содержит летучие органические метаболиты, которые могут использоваться в качестве потенциальных биомаркеров рака легких [5].

Целью настоящей работы является разработка и оптимизация методики количественного определения летучих метаболитов в выдыхаемом воздухе, которые могут быть ассоциированы с раком легкого.

Для решения этой задачи применен комплекс, состоящий из газового хроматографа Finnigan Trace GS и масс-спектрометра Finnigan Trace DSQ. Этот метод позволяет определить летучие органические соединения (ЛОС) в выдыхаемом воздухе. Следует отметить, что уровень концентрации летучих

соединений в воздухе очень мал. Следовательно, используемый аналитический метод должен включать в себя этап концентрирования. Альтернативой этим методам является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ). Принцип метода основан на сорбции ЛОС на кварцевых волокнах, покрытых неподвижной жидкой фазой (НЖФ), с последующей десорбцией аналитов непосредственно в устройстве для ввода проб газового хроматографа [5]. Наиболее селективным для определения ЛОС в выдыхаемом воздухе больного с раком легкого оказалось гибридное волокно – Карбоксен/ Полидиметилсилоксан.

Высокая эффективность использования покрытия на основе 85 мкм Карбоксен/ Полидиметилсилоксан объясняется его структурой и большой площадью поверхности. Данное покрытие обеспечивает высокую селективность концентрирования летучих органических соединений. Кроме того, оно отличается высокой химической и термической стойкостью в течение длительного времени [6].

Отбор газовых биопроб пациентов осуществлялся с помощью пробоотборника Bio-VOC breath sampler. Концентрирование летучих органических соединений осуществляли из пробоотборника путем погружения иглы шприца для ТФМЭ в анализируемый воздух. Для полноты извлечения вещества время адсорбции составляло 30 минут при комнатной температуре.

Подобраны следующие оптимальные условия анализа: способ ионизации - электронный удар; колонка - Supel-QTM PLOT (производитель Supelco), 30м×0,32мм; температура испарителя – 200ºС; температура интерфейса - 200ºС; температура термостата – 40°С в течение 1 мин, увеличение температуры до 250 °С со скоростью 10 °С/мин; газ-носитель – гелий (марка «60»); диапазон сканирования масс 50–650 а.е.м.

Обработку полученных данных проводили в программе Qual Browser программного обеспечения Xcalibur. Для идентификации летучих органических соединений полученные спектры веществ в анализируемой пробе сравнивали со спектрами веществ в библиотеке масс-спектров NIST MS Search 2.0.

На рисунке 1, в качестве примера, приведена хроматограмма анализа выдыхаемого воздуха больного раком легких. Были идентифицированы следующие соединения: метанол, этанол, ацетонитрил, ацетон, метиленхлорид, пентан, этилацетат, гексан, бензол, хлоропропиленоксид, N-этилформамид, октан, толуол, бутилацетат, хлорбензол, о-ксилол, декан.

Для количественного определения содержания летучих метаболитов в пробах выдыхаемого воздуха проводили градуировку. Для приготовления градуировочных смесей использовали государственные стандартные образцы (ГСО) следующих веществ: метанол, этанол, ацетонитрил, ацетон, этилацетат, гексан, бензол, толуол, о-ксилол.

Калибровочные постоянные для измерений находили исходя из функции линейной зависимости концентрации целевого вещества от полученной интенсивности сигнала (площади пика) этого вещества на хроматограмме (метод абсолютной калибровки). Полученную зависимость отношения концентрации целевого вещества от площади хроматографического пика методом линейного регрессионного анализа интерполируют уравнением прямой:

$$C = a \cdot S + b ,$$

где C - концентрация целевого вещества в газовой смеси, ppm, S - интенсивность сигнала (площадь пика), мВ·с, a, b – коэффициенты градуировочной прямой.

Полученные данные о составе и количественном содержании летучих метаболитов будут использованы для разработки классифицирующих правил скрининговой диагностики рака легких.

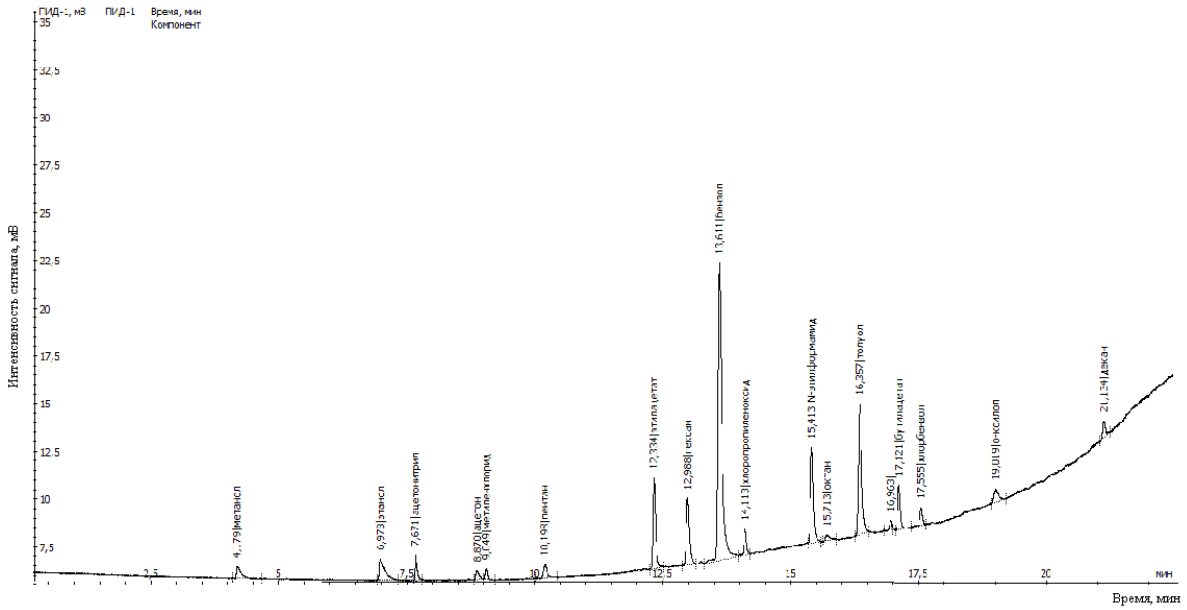


Рис. 1. Пример хроматограммы анализа выдыхаемого воздуха больного раком легких

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП ИР, контракт №14.578.21.0082 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI57814X0082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silva C.L., Passos M., Camara J.S. Investigation ofurinary volatile organic metabolites as potential cancer biomarkers by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography-mass spectrometry // Brit. J. Cancer. —2011. — v. 105. — P. 1894–1904.
2. Jordan K.W., Nordenstam J., Lauwers G.Y. et al. Metabolomic characterization of human rectal adenocarcinomawith intact tissue magnetic resonance spectroscopy // Dis. Colon & Rectum. — 2009. — Vol. 52. - v. 3. — P. 520–525.
3. Daviss B. Growing pains for metabolomics // The Scientist. — 2005. — Vol. 19, N 8. — P. 25–28.
4. Yao H., Current I.R. Current concepts on the role of inflammation in COPD and lung cancer // Current Opinion in Pharmacology. -2009. -v.9. -P.375–383.
5. Зайцев В.Н. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69. - № 8. - С. 1–14
6. Wercinski Sue Ann Solid Phase Microextraction: A practical guide/ Sue Ann Wercinski. – New York, 1999. – 257 p.

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛИБДАТОВ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕРАХ

Е.В. Солтыс, Х.Х. Уразов, Т.С. Харламова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.С. Харламова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: evgenia.soltys@mail.ru

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF COPPER MOLYBDATES UNDER DIFFERENT REDOX ATMOSPHERES

E.V. Soltys, Kh.Kh. Urazov, T.S. Kharlamova
Scientific Supervisor: As. Prof., Dr. T.S. Kharlamova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: evgenia.soltys@mail.ru

Abstract. *The present work is devoted to the study of phase and structural transformations of molybdates $CuMoO_4$ and $Cu_3Mo_2O_9$ under different redox atmospheres. In the case of $Cu_3Mo_2O_9$ sample, a stepwise reduction was observed, which includes a reduction of Cu^{2+} to Cu^{+} accompanied by phase and structure transformations of the initial molybdate without damaging at temperatures below 300 °C followed by reduction of the intermediate phase to form Cu and MoO_2 at higher temperatures. A one-step reduction of $CuMoO_4$ sample occurs at high temperatures to form Cu and MoO_2.*

Молибдаты различных металлов широко применяются во многих областях промышленности [1]. Больший интерес вызывают молибдаты Bi и ряда переходных металлов, таких как Co, Ni, Fe, которые используются в качестве катализаторов в процессах селективного окисления, в том числе окисления пропилена в акролеин и изобутилена в метакролеин, окислительного дегидрирования насыщенных углеводородов [2, 3]. Авторы работ [4, 5] недавно представили результаты исследований процесса окисления сажи, где высокую каталитическую активность показали молибдаты меди $CuMoO_4$ и $Cu_3Mo_2O_9$, что делает их привлекательными материалами для разработки катализаторов очистки выхлопных газов дизельных двигателей и повышает интерес к исследованию их каталитических и окислительно-восстановительных свойств в реакциях окисления других соединений.

Целью данной работы являлось изучение фазовых и структурных превращений молибдатов меди $CuMoO_4$ и $Cu_3Mo_2O_9$ в различных окислительно-восстановительных атмосферах.

Однофазные образцы молибдатов меди были синтезированы методами соосаждения и золь-гель синтеза. Полученные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов, в том числе РФА, химическим анализом, низкотемпературной адсорбцией азота, методами температурно-программированных реакций (ТПВ/ТПО/ТПР). Температурно-программированные эксперименты проводили на хемосорбционном анализаторе Chemosorb 2750 с детектором по теплопроводности и масс-

спектрометром, используя скорость потока реакционной смеси 20 мл/мин и скорость нагрева 5 °С/мин. В качестве реакционной смеси использовали 10% H_2 в Ar, 5% C_3H_6 или 5% C_3H_6 + 5% O_2 в He.

Для свежего образца $Cu_3Mo_2O_9$ профиль H_2-ТПВ (ТПВ-1) характеризуется поглощением водорода в интервале 280-420 °С, при этом максимумы пиков восстановления наблюдаются при 307, 336 и 380 °С (рис. 1). Согласно данным РФА и ТПВ, наблюдаемый профиль обусловлен восстановлением молибдата $Cu_3Mo_2O_9$, включающим последовательное образование сначала $Cu_6Mo_4O_{15}$, затем $Cu_6Mo_5O_{18}$ с частичным выделением металлической Cu, и, наконец, образование металлической Cu и оксида молибдена MoO_2. ТПВ эксперименты после реокисления восстановленного образца (ТПВ-2 и ТПВ-3) подтверждают, что $Cu_3Mo_2O_9$ необратимо восстанавливается до Cu и MoO_2 (рис. 2). Однако, при температурах ниже 300 °С восстановление $Cu_3Mo_2O_9$ сопровождается фазовым превращением без полного разрушения структуры исходного молибдата с образованием фазы молибдата $Cu_6Mo_4O_{15}$, для которого характерно обратимое восстановление $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{+}$.

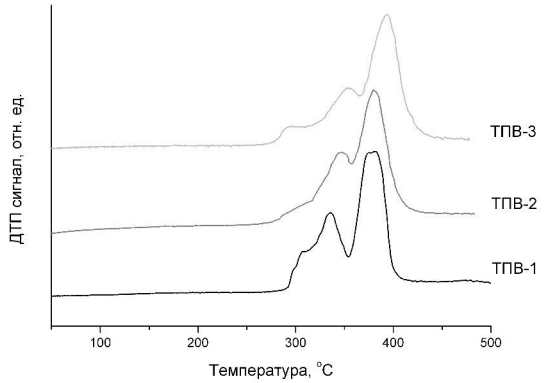


Рис. 1. H_2-ТПВ профили образца $Cu_3Mo_2O_9$: ТПВ-1 – восстановление свежего образца; ТПВ-2 – восстановление образца, реокисленого после ТПВ-1; ТПВ-3 – восстановление образца, реокисленого после ТПВ-2

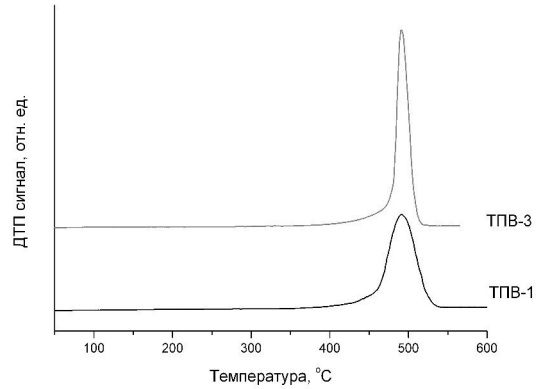


Рис. 2. H_2-ТПВ профили образца $CuMoO_4$: ТПВ-1 – восстановление свежего образца; ТПВ-3 – восстановление образца, реокисленого после ТПВ-2

Результаты ТПВ образца $CuMoO_4$ показали, что в ходе его восстановления поглощение водорода наблюдается при более высоких температурах в диапазоне 400–520 °С, при этом наблюдается только

один пик с максимумом при 492 °С (рис. 2). Согласно данными РФА, наблюдаемый пик обусловлен восстановлением молибдата меди до металлической Cu и оксида молибдена MoO_2, что свидетельствует об одностадийном восстановлении молибдата меди $CuMoO_4$ при высоких температурах. Восстановление реокисленного образца наблюдается в той же области, однако характеризуется более узким пиком восстановления. Наблюдаемый характер восстановления реокисленного образца свидетельствует об обратимости процесса восстановления-окисления в случае $CuMoO_4$, что может быть обусловлено легкостью протекания твердофазной реакции между образующимися Cu и MoO_2 в ходе реокисления с образованием $CuMoO_4$.

Результаты исследований $Cu_3Mo_2O_9$ методом ТПР с использованием смесей C_3H_6 в He, а также C_3H_6 + O_2 в He показали, что подобные обработки при нагреве до 300 °С не приводят к полному восстановлению Cu^{2+} до Cu^+ с образованием фаз $Cu_6Mo_4O_{15}$ или $Cu_6Mo_5O_{18}$. Возможно частичное восстановление Cu^{2+} до Cu^+ с образованием фазы молибдата меди $Cu_{4-x}Mo_3O_{12}$, содержащей как Cu^{2+}, так и Cu^+.

Таким образом, проведенные исследования фазовых и структурных превращений молибдатов меди показали, что в зависимости от реакционной смеси при температурах ниже 300 °С происходит полное (в водороде) или частичное (в C_3H_6 или C_3H_6 + O_2) обратимое восстановление Cu^{2+} в Cu^+ в образце $Cu_3Mo_2O_9$, сопровождающегося фазовым переходом без существенного изменения первоначальной структуры молибдата. Фазовые и структурные превращения молибдата $CuMoO_4$ в окислительно-восстановительных атмосферах в ходе температурно-программированного нагрева характеризуется одностадийным восстановлением молибдата с образованием Cu и MoO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Научный фонд им Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shahri Z., Salavati-Niasari M., Mir N., Kianpour G. Facile synthesis and characterization of nanostructured flower-like copper molybdate by the co-precipitation method // Journal of Crystal Growth – 2014 – V. 386. – P. 80–87.
2. Bettahar M.M., Costentin G., Savary L., Lavalley J.C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1996. – T. 145. – V. 1. – P. 1–48.
3. Mitchell S., Gomez-Avile A., Gardner C., Jones W. Comparative study of the synthesis of layered transition metal molybdates // Journal of Solid State Chemistry – 2010. – T. 183. – V. 1. – P. 198–207.
4. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Ustinov A.Y. Structural transformations of $CuMoO_4$ in the catalytic oxidation of carbon // Kinetics and Catalysis. – 2013. – T. 54. – V. 1. – P. 76–80.
5. Chu W.G., Wang H.F., Guo Y.J., Zhang L.N., Han Z.H., Li Q.Q., Fan S.S. Catalyst-Free Growth of Quasi-Aligned Nanorods of Single Crystal $Cu_3Mo_2O_9$ and Their Catalytic Properties // Inorganic chemistry. – 2009. – T. 48. – V. 3. – P. 1243–1249.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Ю.П. Стексова, Т.С. Квашина, И.С. Бердюгина
Научный руководитель: к.т.н., доцент А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, 630073
E-mail: steksovaj24@mail.ru

THE INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITE SYNTHESIS ON ITS PROPERTIES

Y.P. Steksova, T. S. Kvashina, I.S. Berdyugina
Scientific Supervisor: PhD, assistant professor A.G. Bannov
Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marx, 20, 630073
E-mail: steksovaj24@mail.ru

***Abstract**. The process of thermal expansion of intercalated graphite was carried out by two methods. The synthesis temperature was varied within the range of 400-700 °C, and the heat treatment mode was also regulated. The data of the bulk density and specific surface area of expanded graphite were obtained. It was determined that expanded graphite yield varied between 70 % and 90 %.*

В настоящее время ведется активная работа по исследованию и разработке новых углеродных материалов для различных применений. Активно разрабатываются новые методы синтеза графитоподобных материалов для выявления наиболее перспективных применений. Такие материалы обладают широким спектром свойств и характеристик: высокая химическая стойкость, термостойкость, электрическая проводимость и другие. Именно поэтому область применения таких материалов достаточно велика и их используют в нефтехимии, нанотехнологиях, электронике и автомобилестроении. Одним из таких материалов является терморасширенный графит (ТРГ) [1,2]. В отличие от большинства графитоподобных материалов он обладает высокой удельной поверхностью и может использоваться в сорбционных и каталитических применениях .

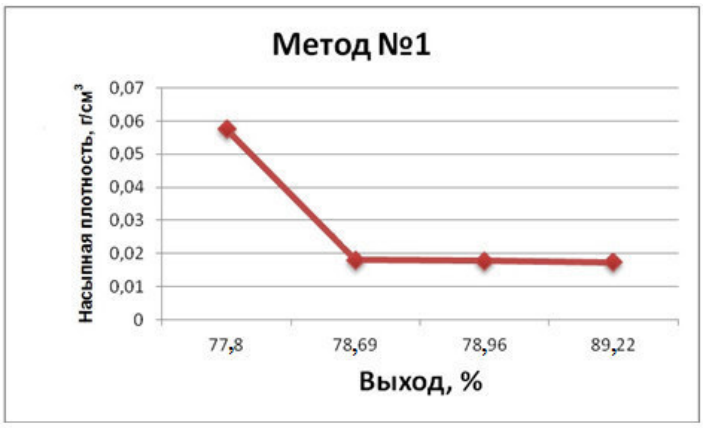
Цель данной работы заключалась в изучении влияния параметров синтеза терморасширенного графита на его свойства. В качестве прекурсора для получения ТРГ использовали интеркалированный графит. Были проведены исследования влияния времени и режима термического расширения интеркалированного графита на свойства полученного ТРГ.

ТРГ был получен двумя методом термического воздействия на интеркалированный графит марки EG-350-50 (Группа компаний «Химические системы»). Первый метод заключался в следующем: интеркалированный графит массой 1 г помещали в холодную муфельную печь (25 °С) и нагревали до температуры 400–700°С (в зависимости от образца) со скоростью 20 °С /мин, после чего полученный ТРГ оставляли в печи до полного остывания.

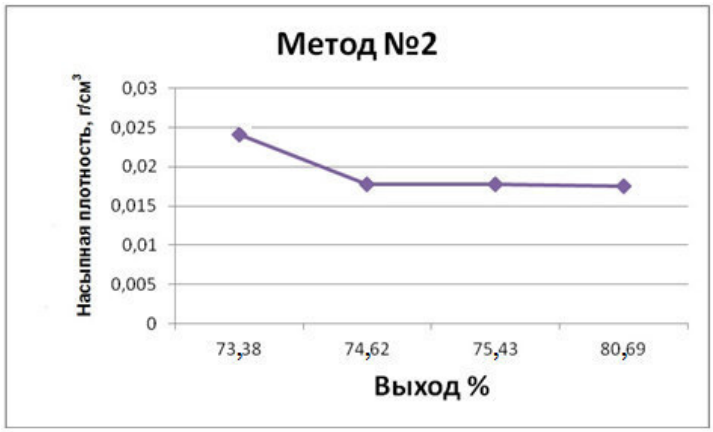
Второй метод термического расширения интеркалированного графита проходил при тех же условиях, что и первый, но после достижения рабочей температуры (400–700 °С) проводилась выдержка в течение 30 минут, а затем готовый образец остывал вне печи (на воздухе) при комнатной температуре (25 °С).

Полученные образцы ТРГ тестировали на показатели насыпной плотности (ГОСТ 25699.14-93). Выход ТРГ (в %) оценивали по отношению конечной массы образца после термической обработки к начальной массе. Текстурные характеристики определялись по методы BET на приборе Nova Quantachrome 4200e.

На основании экспериментов была проведена сравнительная характеристика двух методов, и выявлены зависимости насыпной плотности получаемого ТРГ от температуры и условий проведения термообработки.



а)



б)

Рис.1. Зависимости насыпной плотности от выхода полученного ТРГ: а - по первому методу; б – по второму методу

Насыпная плотность ТРГ, полученного по методу 1 и 2, находилась в диапазоне 0,058 – 0,017 г/см^3 и 0,024 – 0,017 г/см^3, соответственно. Таким образом, дополнительная выдержка в печи играет роль только при сравнительно низких температурах (400°С). С повышением температуры насыпная плотность образцов практически не отличается. Стоит предположить, что предельное значение насыпной плотность, которую можно достичь составляет 0,017 г/см^3.

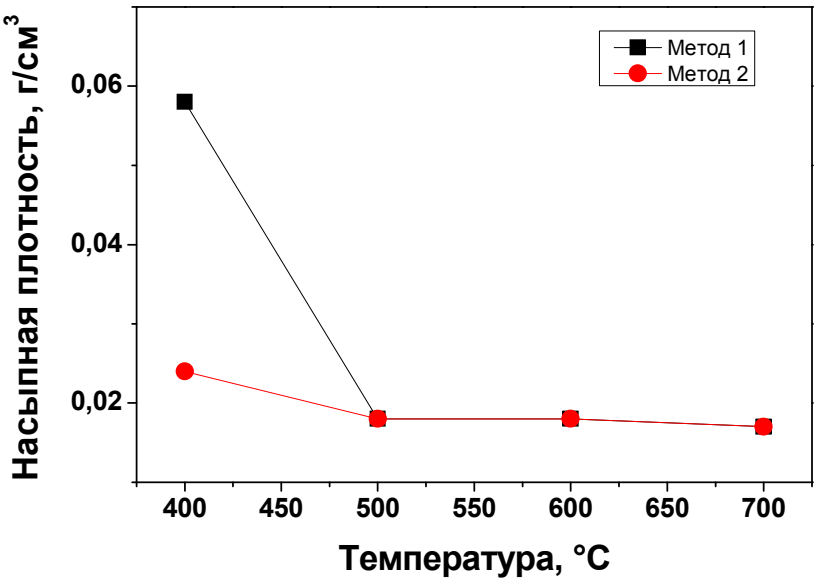


Рис.2. Зависимость температуры от насыпной плотности, полученного ТРГ по двум методам

Насыпная плотность резко падает лишь в диапазоне температур 400-500 °C. Несмотря на то, что насыпная плотность после 500 °C практически не меняется, выход образов разнится достаточно сильно. Выход образцов, полученных по методу №1 выше по сравнению с методом №2. В отличие от насыпной плотности, выход образца варьируется достаточно сильно в зависимости от температуры, поэтому было высказано предположение, что пористость образца будет разниться достаточно сильно, несмотря на практически одинаковую насыпную плотность.

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что оптимизация синтеза ТРГ позволит получать материал с новыми и более высокими характеристиками, поскольку современная промышленность выдвигает все более жесткие требования к созданию инновационных материалов.

Исследования проводились при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых - кандидатов наук (МК-5360.2016.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стексова Ю. П. Получение и исследование свойств диспергированных модификаций терморасширенного графита / Ю. П. Стексова, А. А. Шибаев, И. С. Бердюгина; науч. рук. А. Г. Баннов // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 1–5 дек. 2015 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – Ч. 3. – С. 187–188.
2. Бердюгина И. С. Исследование термической деградиции эпоксидных композитов с добавлением терморасширенного графита / И. С. Бердюгина, Ю. П. Стексова; науч. рук. А. Г. Баннов // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 1–5 дек. 2015 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – Ч. 3. – С. 162–164.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ АМИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

С.В. Сушкова, И.Л. Глазко, Е.В. Флигина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. С.В. Леванова

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,

Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100

E-mail: sveta_sushkova@mail.ru

ESTERIFICATION CITRIC ACID OF AMYL ALCOHOL IN PRESENCE OF ACID CATALYSTS

S.V.Sushkova, E.V.Fligina

Scientific supervisor: Prof., Dr. S.V. Levanova, As. Prof., PhD. I.L. Glazko

Samara State Technical University, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244, 443100

E-mail: sveta_sushkova@mail.ru

Abstract. *Triphenyl citrate (TPC), high boiling substance, is used as a plasticizer for polymers especially for PVC. Among the advantages of triphentyl citrate is that it is heat – stable and does not discolour when processed on compounded resins. It is a plasticizer permitted in the field of food additive, food contact material, medical. Moreover, TPC is a kind of environmental friendly plasticizer because the materials used in synthesis are available from renewable resources.*

Kinetics of esterification reaction of citric acid on the basis of literature data, poorly understood. Known, esterification of citric acid with ethyl alcohol in presence of catalyst Amberlyst -15 [2], zirconium sulfate [1]. The study of the kinetics of the esterification of citric acid with alcohols C4-C5 with the aim of obtaining high-boiling plasticizers is an urgent task.

The reaction kinetics of esterification was investigated by initial velocity method of isolation [3]. Were estimated following kinetic characteristics: the reaction order in catalyst, the observed rate constant and activation energy.

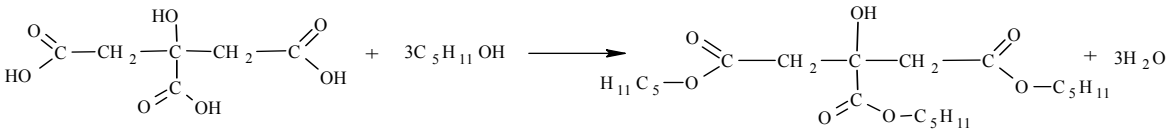
In this work we investigated the kinetics of esterification reaction of citric acid with pentanol in the presence of sulfuric acid at different temperatures. The reaction is characterized by the 1st order on citric acid. Also been found a constant value of the reaction at temperatures of 70-110 ^{0}C, which allowed to determine the value of the activation energy E_a. Derived kinetic equation of esterification of citric acid and calculated the time to reach 95% conversion of citric acid conditions: t=110°C, molar ratio = 1:4 and the catalyst in the amount of 0,11 mol/l to 10 minutes.

Трипентил цитрат (ТПЦ) – пластификатор, полученный из возобновляемого растительного сырья для полимерных материалов, в частности для поливинилхлорида (ПВХ), который применяется для изготовления детских игрушек, медицинского оборудования, в кабельной промышленности и т.д. ТПЦ является экологически чистым пластификатором, который получается этерификацией лимонной кислоты амиловым спиртом.

Кинетика реакции этерификации лимонной кислоты, исходя из литературных данных, недостаточно изучена. Известна этерификация лимонной кислоты этиловым спиртом в присутствии катализаторов –

Amberlyst -15 [2] и сульфата циркония [1]. Изучение кинетики этерификации лимонной кислоты спиртами C_4-C_5 с целью получения высококипящих пластификаторов является актуальной задачей.

Синтез трипентил цитрата проходит по реакции:



Реакцию этерификации лимонной кислоты спиртом проводили на установке, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Реакционную смесь нагревали до нужной температуры при перемешивании до полного растворения лимонной кислоты в течении 10-12 мин. При достижении заданной температуры добавляли катализатор и начинали отбор проб.

Содержание кислот в пробах определяли титрометрически.

Кинетику реакции этерификации исследовали по начальным скоростям методом изоляции [3]. Были оценены следующие кинетические характеристики: порядок реакции по катализатору, наблюдаемые константы скорости и энергия активации.

Определение кинетических характеристик реакции этерификации лимонной кислоты пентанолом в присутствии катализатора – серной кислоты

Результаты опытов по исследованию порядков реакции по лимонной кислоте и катализатору представлены на рис. 1 и 2.

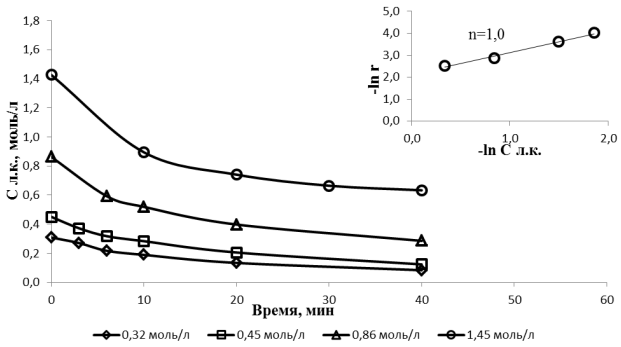


Рис. 1. Изменение концентрации лимонной кислоты во времени при ее различных начальных концентрациях. Условия: C_0(л.к.)=0,32-1,45 моль/л, C_0(кат)=0,15 моль/л; C_0(пент.)=7,2 моль/л; t=110°C

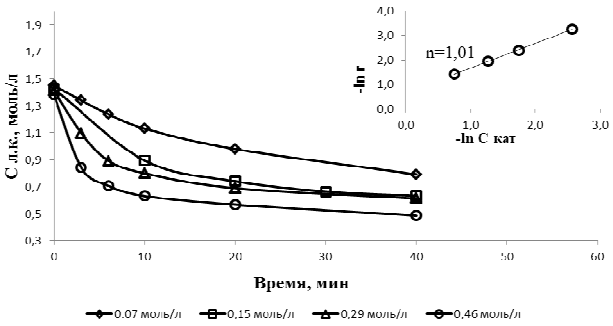


Рис. 2. Изменение концентрации лимонной кислоты во времени при различных начальных концентрациях серной кислоты. Условия: C_0(л.к.)=1,45 моль/л, C_0(кат)=0,07-0,46 моль/л; C_0(пент.)=7,2 моль/л; t=110°C

На основе полученных данных были оценены наблюдаемые константы скорости реакции псевдоторого порядка. Средняя наблюдаемая константа скорости реакции этерификации лимонной кислоты при 110^{0}С составляет $k_{набл.}^{ср.} = 0.365 \pm 0.086$ л · моль$^{-1}$ · мин$^{-1}$.

Результаты определения наблюдаемой константы скорости при различных температурах представлены в таблице 1 и на рисунке 3.

Таблица 1

Значение наблюдаемых констант скорости при различных температурах для процесса этерификации лимонной кислоты в присутствии серной кислоты

№	t, °C	Скорость реакции моль/л$^{-1}$·мин$^{-1}$	$k_{набл.}$, л·моль$^{-1}$ · мин$^{-1}$
1	70	0,0036	0,049
2	80	0,0064	0,087
3	90	0,0119	0,163
4	100	0,0153	0,203
5	110	0,0283	0,376

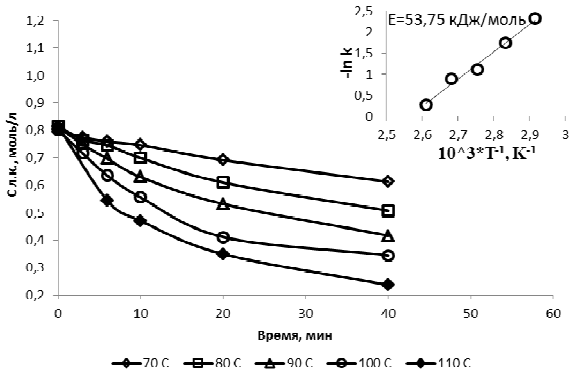


Рис. 3. Изменение концентрации лимонной кислоты во времени от температуры в присутствии серной кислоты. Условия: C_0(л.к.)=1,45 моль/л, C_0(кат)=0,15 моль/л; C_0(пент.)=7,2 моль/л; t=70–110°C

При обработке полученных данных в Аррениусовских координатах была оценена величина энергии активации реакции этерификации лимонной кислоты $E_{акт} = 53{,}7 \pm 6{,}7 \frac{кДж}{моль}$, предложено кинетическое уравнение этерификации лимонной кислоты в присутствии серной кислоты:

$$r = (7{,}0 \pm 0{,}8) \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-58700}{RT}} \cdot [C_{л.к}] \cdot [C_{кат}]$$

По уравнению рассчитано время достижения 95%-ной конверсии лимонной кислоты в условиях: t=110°C, мольном соотношении = 1:4 и катализатора в количестве 0,11 моль/л, равное 10 минутам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hongqin Yang, Haiyan Song, Han Zhang, Ping Chen, Zhixi Zhao Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2014. – V.381. – P. 54 – 60.
2. Aspi K. Kolah, Navinchandra S. Asthana, Dung T. Vu, Carl T. Lira, Dennis J. Miller Reaction Kinetics of the Catalytic Esterification of Citric Acid with Ethanol // Industrial and Engineering Chemistry research. – 2007. – 46. – P. 3180–3187.
3. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.:Мир, 1985. – 263 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МАГНИЙ-ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.Д. Сущенко, Т.С. Харламова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.С. Харламова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: konfetty13@mail.ru

FORMATION OF SURFACE PHASE COMPOSITION OF SUPPORTED MAGNESIA-VANADIA CATALYSTS

E.D. Sushchenko, T.S. Kharlamova

Scientific Supervisor: Dr. T.S. Kharlamova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: konfetty13@mail.ru

***Abstract**. The effect of preparation method on formation of surface phase composition of supported $MgO-V_2O_5/SiO_2$ catalysts was studied. Consecutive component introduction V deposition followed by Mg deposition was not shown to result in complete component interaction, with V_2O_5 and MgV_2O_6 to be formed on the support surface. Sequence component deposition including Mg deposition followed by V component resulted in formation of surface amorphous magnesia vanadate, while co-deposition of V and Mg resulted in formation of crystalline MgV_2O_6.*

Окислительное дегидрирование (ОДГ) насыщенных углеводородов является перспективным методом получения непредельных углеводородов. Основной проблемой ОДГ является низкая селективность изученных катализаторов. В настоящее время для создания эффективных катализаторов ОДГ необходимо развитие принципиально новых подходов к их дизайну.

Нанесенные ванадиевые катализаторы вызывают особый интерес исследователей реакций ОДГ. Высокая активность таких катализаторов обусловлена специфическим состоянием ванадия, присутствующего в катализаторах в виде поверхностных изолированных и/или полимерных VO_x форм [1]. Природа носителя существенно влияет на каталитические свойства нанесенных ванадиевых катализаторов.

В случае нанесенных V_2O_5/MgO катализаторов, в отличие от большинства других нанесенных ванадиевых катализаторов (V_2O_5/SiO_2, V_2O_5/TiO_2, $V_2O_5/\gamma\text{-}Al_2O_3$), отмечается образование не поверхностных VO_x форм, а, по данным разных исследователей, слоев поверхностного V-Mg-O-соединения или каталитически активной дисперсной фазы $Mg_3V_2O_8$ [2, 3]. Изучение массивных ванадатов магния различного состава – $Mg_3V_2O_8$, MgV_2O_6 и $Mg_2V_2O_7$ – показало, что их каталитические свойства изменяются в зависимости от состава и структуры соединения, а также реакционной способности углеводорода.

Одним из возможных путей создания эффективных ванадиевых катализаторов ОДГ представляется диспергирование ванадатов магния на поверхности различных носителей – SiO_2, TiO_2, γ-Al_2O_3.

Целью данной работы является изучение формирования фазового состава поверхности нанесенных MgO-V_2O_5/SiO_2 катализаторов.

Таблица 1

Название, состав и метод приготовления катализаторов

Название образца	Состав образца	Метод приготовления
Mg/SiO_2	MgO/SiO_2	Пропитка раствором$Mg(NO_3)_2*6H_2O$
V-Mg/SiO_2 (I)	MgO-V_2O_5 /SiO_2	I Пропитка раствором $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ II Пропитка раствором NH_4VO_3
V/SiO_2	V_2O_5/SiO_2	Пропитка раствором NH_4VO_3
Mg-V/SiO_2 (II)	MgO-V_2O_5/SiO_2	I Пропитка раствором NH_4VO_3 II Пропитка раствором $Mg(NO_3)_2*6H_2O$
Mg+V/SiO_2 (III)	MgO-V_2O_5/SiO_2	Совместная пропитка раствором $Mg(NO_3)_2*6H_2O$ и NH_4VO_3

Образцы катализаторов приготовлены методами последовательной и совместной пропитки по влагоемкости (таблица 1). В качестве носителя был использован силикагель. В качестве предшественников магния и ванадия были использованы $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и NH_4VO_3, соответственно. Для повышения растворимости NH_4VO_3 растворы готовили с добавлением щавелевой кислоты; соотношение $V:C_2H_2O_4$=1:2. Образцы прокаливали при 500°С. Прокаленные образцы исследованы комплексом методов: РФА, химическим анализом, H_2-ТПВ, ЭСДО.

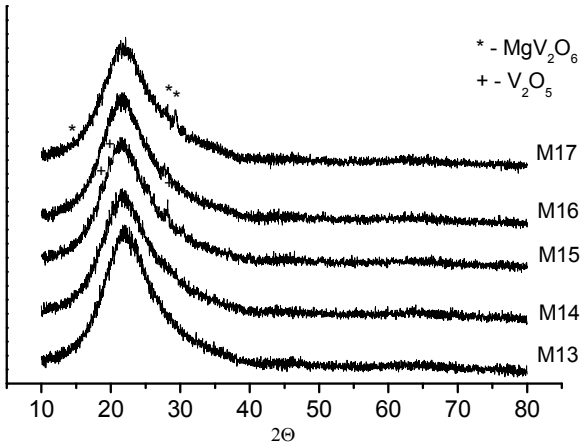


Рис. 1. Рентгенограммы, исследуемых образцов

Согласно данным РФА (рисунок 1), рентгенограмма образца Mg/SiO_2, не содержит рефлексов кристаллических фаз. На рентгенограмме образца (I), полученного последующей пропиткой образца Mg/SiO_2 раствором NH_4VO_3, рефлексов кристаллического V_2O_5, а также фаз взаимодействия магния с ванадием обнаружено не было. На рентгенограмме образца V/SiO_2, полученного пропиткой носителя раствором NH_4VO_3, наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазе кристаллического оксида ванадия. Последующая пропитка образца V/SiO_2 раствором нитрата магния приводит к уменьшению на

рентгенограмме соответствующего образца V/SiO_2 рефлексов фазы V_2O_5, однако рефлексов фаз взаимодействия обнаружено не было. Совместная пропитка носителя смешанным раствором предшественников наносимых компонентов приводит, согласно данным РФА, к образованию кристаллической фазы MgV_2O_6.

Согласно данным H_2-ТПВ, образец, содержащий на поверхности носителя только ванадий (V/SiO_2) характеризуется пиком восстановления с максимум при 623°С и плечом при 734°С, которые обусловлены наличием аморфного и кристаллического V_2O_5. Восстановление образца (II), приготовленного пропиткой образца V/SiO_2 раствором $Mg(NO_3)_3$, характеризуется наличием одного пика поглощения водорода с максимумом при 655°С. В совокупности с данными РФА, наблюдаемое смещение максимума пика восстановления в область высоких температур свидетельствует взаимодействии аморфного оксида ванадия с предшественником магния с образованием рентгеноаморфного продукта. Образец III, полученный сопропиткой, характеризуется только одним интенсивным пиком поглощения водорода с максимумом при 638°С, обусловленным восстановлением фазы MgV_2O_6. Образец I, приготовленный последовательной пропиткой, с использованием раствора $Mg(NO_3)_2$ на первой стадии, также характеризуется только одним интенсивным пиком поглощения водорода с максимум при 643°С, что, в совокупности с данными РФА и ТПВ образа, полученного сопропиткой, указывает на присутствие фазы взаимодействия наносимых компонентов в аморфном состоянии.

Согласно данным ЭСДО, спектры образцов I и III идентичны и обусловлены полосами переноса заряда V-O, характерными для V(V) в октаэдрическом кислородном окружении в MgV_2O_6, что свидетельствует об образование рентгеноаморфной фазы MgV_2O_6 в образце I. Полосы в спектре образца V/SiO_2 обусловлены полосами переноса заряда V-O, характерными для V(V) в V_2O_5, в то время как спектре образца II – характерными для V(V) в V_2O_5 и MgV_2O_6.

Таким образом, было показано, что способ приготовления катализатора оказывают существенное влияние на фазовый состав поверхности нанесенных $MgO\text{-}V_2O_5/SiO_2$ катализаторов. В ходе последовательного нанесения сначала ванадия, а затем магния взаимодействие наносимых компонентов с образованием фазы взаимодействия затруднено. Нанесение на поверхность носителя магния с последующим нанесением ванадия приводит к образованию на поверхности аморфного ванадата магния. Совместное нанесение компонентов приводит к образованию кристаллической фазы ванадата магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrero C.A., Schloegl R., Wachs I.E., Schomaecker R. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydrogenation of propane over well-defined supported vanadium oxide catalysts. // ACS Catallysis. – 2014 – V. 4. – № 10. – P. 3357–3380.
2. Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., Oganowski W. Structure of the active layer and catalytic mechanism of the V2O5/MgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. // Journal of molecular catalysis. – 1985. – V. 29. – № 1. – P. 109–143.
3. Vidal-Michel R., Hochn K.L. Effect of crystal size on the oxidative dehydrogenation of butane on V/MgO catalysts. // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 221. – № 1. – P. 127–136.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*L*-ЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА

В. Сюсюкина, Е. Шаповалова
Научный руководитель: д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vershinina_vlada@mail.ru

PREPARATION AND PROPERTIES OF BIODEGRADABLE COMPOSITES BASED ON POLY-*L*-LACTIDE AND HYDROXYAPATITE

V. Syussyukina, Y. Shapovalova
Scientific Supervisor: Dr.Sc. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vershinina_vlada@mail.ru

Annotation. *Composite materials were synthesized using polylactide and hydroxyapatite with the mass ratio of components is 50/50 and 75/25. On the IR spectrum of the samples there are absorption bands, which are characterized as for the polylactide and for hydroxyapatite. New bands aren`t observed pointing out about the absence of interaction between the components of the material. The ability of composite with the osseointegration was investigated by storing samples in SBF-solution during 4 weeks. The surface morphology of the composites formed with calcium - phosphate layer was analyzed with SEM images which obviously confirm the results of biomimetic researches and indicate about formation of calcium- phosphate layers on substrates of the composite after 14 days.*

Организм человека наделен особым механизмом самозащиты: посторонние предметы или живые тела, попавшие в тело, воспринимаются как угроза, и организм стремится нейтрализовать их или избавиться от них разными способами, поэтому любой внедренный в тело материал оценивается как угроза. Для решения задач современной медицины используется регенеративный подход. Актуальной задачей является создание материала с оптимальным временем растворения в организме, причем скорость роста новой костной ткани должна соответствовать скорости растворения имплантируемого материала (резорбции). К тому же такие материалы должны быть биосовместимы и обладать контролируемой скоростью биорезорбции.

Важным принципом при создании биоматериалов для имплантации является воспроизведение основных характеристик натуральной костной ткани, потому что именно уникальное строение кости (химический состав, структура и морфология) оказывает сильное влияние на процессы регенерации. Из-за низкой растворимости синтетического гидроксиапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ (ГА) скорость нарастания новой костной ткани на поверхности имплантата выше скорости биодеградации ГА, что зачастую приводит к необходимости проведения повторной операции. Все больший интерес привлекают к себе различные

полимерные материалы и композиты на их основе, особенно важное практическое значение имеют композиты на основе полилактида (ПЛ) [1].

Целью работы является получение и исследование биоразлагаемых композиционных материалов на основе ПЛ и ГА, используемых для замещения и восстановления костной ткани.

Экспериментальная часть

ПЛ получали методом координационной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида с октоноатом олова в качестве катализатора [2], ММ (ПЛ) = 100000. Гидроксиапатит получали методом жидкофазного синтеза при pH ~ 11 с использованием СВЧ-излучения согласно реакции, приведенной в [3]. Композиционные материалы были получены смешением раствора ПЛ в хлороформе и порошка ГА при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 50/50 и 75/25, соответственно. Полученную суспензию обрабатывали УЗ и высушивали до полного испарения растворителя при комнатной температуре.

Химический состав и структура были определены методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 5700 с приставкой НПВО с Ge-кристаллом в диапазоне 4000–500 $см^{-1}$. Фазовый состав и структурные характеристики определяли на дифрактометре XRD-6000 на CuK_{α}-излучении. Морфологию поверхности композитов со сформированным кальций-фосфатным слоем наблюдали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000.

Огромную роль в биохимических процессах, протекающих на границе *костная ткань-жидкость* живого организма, играет смачивание. Характеризуется величиной краевого угла Θ, вершина которого лежит в точке контакта трех фаз. Были определены краевые углы смачивания двух жидкостей: полярной – воды и неполярной – глицерина, с помощью ПО DSA1 на установке Easy Drop (KRUSS). Шероховатость измеряли на профилометре 296 по параметру R_a.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных композитов методом ИКС показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ГА, так и для ПЛ. Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между исходными компонентами материала.

На дифрактограммах композитов присутствуют рефлексы, характерные для ПЛ и ГА. Не обнаружено появление новых рефлексов и смещений линий, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов. Результаты исследования смачиваемости и шероховатости представлены в таблице 1. В ряду «ГА – ПЛ/ГА=50/50 – ПЛ/ГА=75/25» наблюдается увеличение дисперсионной составляющей поверхностной энергии. Все образцы являются гидрофильными, наибольшей шероховатостью обладают композиционные материалы.

Таблица 1

Краевой угол, поверхностная энергия и шероховатость материалов

Образец	Θ, deg вода	Θ, deg глицерин	$б_d$, мДж/м^2	$б_p$, мДж/м^2	S, мДж/м^2	R_a, мкм
Полилактид	40,1±3,02	58,4±1,97	0,58±0,15	72,15±1,56	72,74±1,72	6,26
ПЛ/ГА=75/25	71,1±5,81	57,6±1,76	26,46±1,47	11,43±1,05	37,90±2,51	7,61
ПЛ/ГА=50/50	40,0±2,58	38,4±1,38	14,26±0,58	42,67±0,97	56,93±1,56	7,24
Гидроксиапатит	26,1±5,56	33,7±1,36	9,44±0,80	58,79±2,24	68,23±3,04	1,32

Биологическую активность как способность композиционных материалов формировать на своей поверхности кальций-фосфатный слой в модельном SBF растворе оценивали по методике [4]. Композиты, прессованные в виде таблеток, выдерживали в SBF растворе при 37 ºС в течение 28 суток с ежедневным обновлением раствора. СЭМ изображения (рис. 1), полученные после выдерживания композитов в SBF растворе на протяжении 4 недель, наглядно подтверждают результаты биомиметических исследований и свидетельствуют о формировании кальций-фосфатных слоев на подложках композита уже через 14 суток выдерживания их в SBF растворе.

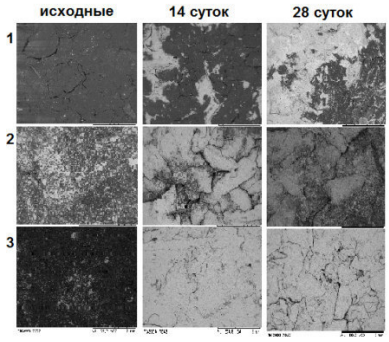


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности образцов. Динамика роста кальций-фосфатного слоя на поверхности: 1 – ПЛ; 2 – ПЛ-ГА 50/50; 3 – ПЛ-ГА 75/25

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены композиционные материалы смешением раствора ПЛ в хлороформе и порошка ГА, массовое соотношение компонентов составляло 50/50 и 75/25, соответственно. На ИК спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, характерные как для полилактида так и для гидроксиапатита, появление новых полос не наблюдается, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между компонентами материала и не происходит изменений кристаллографической структуры компонентов. По результатам исследования смачиваемости все образцы являются гидрофильными, и наибольшей шероховатостью обладают композиционные материалы. Морфологию поверхности композитов после выдерживания в SBF растворе со сформированным кальций-фосфатным слоем наблюдали по СЭМ изображениям, которые наглядно подтверждают результаты биомиметических исследований и свидетельствуют о формировании кальций-фосфатных слоев на подложках композита уже через 14 суток выдерживания их в SBF растворе. Полученные материалы могут быть эффективно использованы в качестве основы для имплантатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes / Bartolo P. [et al.] // CIRP Annals – Manufacturing Technology. – 2012. – № 61. – P. 635–655.
2. Madhavan Nampoothiri K. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research / K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John // Bioresource Technology – 2010. № 101. – P. 8493-8501.
3. Rasskazova L. Microwave synthesis of hydroxyapatite and physicochemical study of its properties / L. Rasskazova, N. Korotchenko, G. Zeer // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – V. 86. – № 5. – P. 691–695.
4. Kokubo T., Takadama H. // Biomaterials. 2006. № 27. - P. 2907–2915.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

А.Н. Тафилевич [1,2]

Научный руководитель– доцент, д-р хим.наук Т.П. Минюкова [2]

[1]Новосибирский государственный технический университет

Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, 630073

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 63090

E-mail: ang-nsk@mail.ru

SYNTHESIS OF COPPER ALUMINATE-BASED CATALYSTS AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC STUDIES IN WATER GAS SHIFT REACTION

A.N. Tafilevich [1,2]

Scientific Supervisor – associate professor, Dr. T.P. Minukova[2]

[1]Novosibirsk State Technical University

Russia, Novosibirsk, 20, Prosp. Karl Marks, 630073

[2]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

Russia, Novosibirsk, 5, Prosp. Acad Lavrentiev, 630090

E-mail: ang-nsk@mail.ru

Abstract. *A series of copper aluminate ($CuAl_2O_4$) based catalysts of spinel structure was prepared by different methods. Phase composition of obtained samples was studied by XRD, DTA. Catalytic activity in water gas shift reaction was explored in laboratory flow reactor at 1 atm. The prospects of the proposed methods are discussed. The advantages and disadvantages of each of the techniques are shown.*

Оксидные соединения меди шпинельной структуры, группа соединений с общей формулой $Me^{2+}Me^{3+}{}_2O_4$, к которым относится алюминат меди $CuAl_2O_4$, широко используются в качестве катализаторов в многотоннажных процессах низкотемпературной паровой конверсии CO, реакциях гидрирования, окисления. В качестве катализатора, такие соединения должны иметь не только гомогенный фазовый и химический состав, не содержать посторонних примесей и каталитических ядов для проявления высоких технических характеристик, но и обладать высокими значениями удельной поверхности, что обеспечивается низкой температурой формирования активной фазы.

Общепринятым методом получения низкотемпературного алюмината меди является термообработка совместного гидроксосоединения меди-алюминия. Получение гидроксосоединения – сложный технологический процесс, связанный с образованием большого количества сточных вод. Поиск более эффективного метода синтеза шпинельных соединений, обладающих каталитическими свойствами, ведется многими исследовательскими группами в мире, но получение образцов часто ведется в трудновоспроизводимых условиях экспериментов, активность характеризуется различными

показателями, поэтому сложно установить взаимосвязь между каталитическими свойствами и условиями синтеза.

Целью работы было получение несколькими методами образцов на основе алюмината меди и сопоставление их физико-химических и каталитических характеристик в реакции низкотемпературной паровой конверсии монооксида углерода (1)

$$\mathbf{CO + H_2O = H_2 + CO_2} \qquad \mathbf{(1)}.$$

Серия образцов получена методами традиционной пропитки носителя γAl_2O_3 в виде мелкой фракции 0,25–0,5 мм и гранул d=3 мм l=4÷6 мм [1] (П-ф и П-г); соосаждения из растворов нитратов меди и алюминия раствором карбоната натрия (СС) [2]; нанесения-осаждения в условиях гидролиза мочевины (DPU) [3]; методом полимерно-солевых композиций [4, 5] (ПСК).

Все соединения меди оксидной природы при активации и в условиях реакции паровой конверсии CO восстанавливаются до каталитически активных наночастиц меди. Однако размер, форма, каталитические свойства и устойчивость частиц Cu^0 будет различаться. Частицы, восстановленные из CuO, неустойчивы, в условиях реакции спекаются, образуя достаточно больше агломераты при повышенных температурах (270–240 С) и дезактивируются. Частицы Cu^0, восстановленные из совместных оксидов обладают высокой дисперсностью и большей стабильностью.

Каждый из использованных методов приготовления имеет свои достоинства и недостатки в технологическом исполнении, но наиболее важно отследить изменение характеристик образцов в зависимости от условий синтеза. Катализаторы исследованы следующими физико-химическими методами: СТА, атомно-эмиссионной спектроскопии, РФА, удельная поверхность образцов определена по изотермам адсорбции азота при 77 К методом БЭТ.

Каталитические свойства образцов исследованы в проточном лабораторном реакторе при атмосферном давлении с газохроматографическим анализом состава реакционной смеси. Состав исходной рабочей смеси: CO: H_2O: H_2 = 10: 33: 57. Измерения активности проведены при 270-170^{0}C – температурной области активности медных центров. Активность характеризуется величиной стационарной (после 20 часов непрерывной работы) константы скорости прямой реакции (k_{210}, c^{-1}). Термическая устойчивость характеризовалась отношением константы скорости реакции после завершения измерений к исходной константе скорости при 210 С. Перед измерением активности шпинельные соединения на основе алюмината меди восстанавливали в токе смеси 5% H_2 в гелии при 270 С. В качестве образца сравнения был выбран коммерческий медьсодержащий катализатор ИК-4-25, разработанный в Институте катализа СО РАН.

В Таблице 1 приведены химический и фазовый составы образцов, величины удельной поверхности и каталитические характеристики – константы скорости реакции и показатель термической устойчивости в реакционной среде. Видно, что образование фазы алюмината меди происходит при получении образцов методами СС и DTU. Метод ПСК обеспечивает образование только небольшого количества фазы $CuAl_2O_4$. Каталитическая активность образцов СС-1 и СС-2 существенно, почти на порядок превосходит активность образцов, полученных другими методами.

Таким образом, получение низкотемпературного алюмината меди путем термообработки совместного гидроксосоединения Cu-Al остается наиболее эффективным методом, хотя этот метод имеет технологические недостатки. Остальные использованные методы не обеспечивают получения

совместного оксида заданного состава и хороших показателей каталитической активности. Возможно, при оптимизации остальных методик синтеза удастся получить образцы заданного фазового состава и с хорошими каталитическими свойствами.

Таблица 1

Фазовый и химический состав, значения общей удельной поверхности по БЭТ и каталитические характеристики образцов

Шифр образца / Температура отжига	Состав (вес.проц.)	Фазовый состав	$S_{уд.}$, $м^2/г$	k_{210}, $с^{-1}$	Термо-устойчивость
П-ф-1 / 500^{0}C	Cu – 11%	γ- Al_2O_3 CuO	148	4,6	1,06
П-г-1 / 500^{0}C	Cu – 8,87%	γ-Al_2O_3 CuO	161	3,8	1,02
СС-1 / 650^{0}C	Cu – 45%, Al– 15,7%	$Cu_1Al_2O_4$ CuO	80	14,4	0,94
DPU-1 / 500^{0}C	Cu-5,2%	$Cu_1Al_2O_4$ CuO γ- Al_2O_3	105	2,6	0,95
СС-2 / 650^{0}C	Cu – 32%, Al– 15,7%	$Cu_1Al_2O_4$ +сл. CuO	114	14,6	0,94
ПСК-1 / 650^{0}C	Cu – 32%, Al– 22,7%	$Cu_1Al_2O_4$ CuO	99	1,5	0,92
ИК 4-25 Коммерческий	-	-	-	4,0	0,97

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. Water gas shift reaction over Cu-based mixed oxides for CO removal from the reformed fuels // Appl. Catal. A: General. – 2003. –Vol. 242. – N 2. – P. 287–295.
2. Boumaza S., Auroux A., Bennici S., Boudjemaa A., Trari M., Bouguelia A., Bouarab R. Water gas shift reaction over the CuB_2O_4 spinel catalysts // React. Kinet. Mech. Cat. – 2010. –V. 100. –N. 1. –P. 145–151.
3. Yurieva T.M., Kustova G.N., Minyukova T.P., Poels E.K., Bliek A., Demeshkina M.P., Plyasova L.M., Krieger T.A., Zaikovskii V.I. Non-hydrotermal synthesis of copper-, zinc- and copper-zinc hydrosilicates // Mater. Res. Innov. – 2001. – Vol. 5. – N 1. – P. 3-11.
4. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Пахарукова В.П., Семин Г.Л., Мороз Э.М., Собянин В.А. Оксидные медно-цериевые катализаторы для очистки водородсодержащих смесей от CO, приготовленные методом Пекини // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51. – № 1. – С. 129–135.
5. Mahnaz Naderi, Armen Shamirian, Mohammad Edrisi. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanoparticles $CuA1_2O_4$ by Pechini method using Taguchi statistical design. // J Sol-Gel Sci Technol. – 2011. – N 58. – P. 557–563.

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АНТРОПОГЕННЫХ ФИТОЦЕНОЗАХ

А.Ю. Токарева, Е.И. Попова
Научный руководитель: к.б.н. Е.И. Попова
Тобольская комплексная научная станция УрО РАН,
Россия, г. Тобольск, ул. Академика Ю. С. Осипова, 15, 626152
E-mail: popova-3456@mail.ru

FEATURES OF ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN ANTHROPOGENIC PHYTOCENOSES

A.Y.Tokareva, E.I. Popova
Tobolsk Complex Scientific Station UD RAS,
Russia, Tobolsk, imeni Akademika Yuriya Osipova street, 15, 626152,
E-mail:popova-3456@mail.ru

Abstract. *Was conducted comprehensive assessment of anthropogenic factors affecting the plant communities. The interrelation between the intensity of recreational loading and change in the nature, grass cover structure (level of synanthropization).*

Among the identified pollutants that accumulate by plants identified a group of heavy metals and microelements (As, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sr, Zn). It is shown that the linear dependence of the accumulation of metals in the system "soil-plant" is observed only in the range of low concentrations of pollutants in the ground growing. With high concentrations the reverse dependence occurs - the higher the content of the element in the ground the lower its absorption in these studies it is shown with respect to Pb, Ni and As. Formulated, justified and tested methodical approaches to preparation of complex long-time observations of the natural ecosystems.

Excessive accumulation of metals in different species of plants is limited by the ability of the election of the root absorption with respect to certain elements. It is shown that the linear dependence of the accumulation of metals in the system "soil-plant" is observed only in the range of low concentrations of pollutants in the ground growing. With high concentrations the reverse dependence occurs - the higher the content of the element in the ground, the lower the absorption.

Основной причиной ухудшения экологической обстановки урбанизированных территорий является все возрастающее техногенное загрязнение окружающей среды. Среди многочисленных загрязнителей наиболее токсичными считаются тяжелые металлы [1,2].

Для определения степени антропогенного воздействия были подобраны наблюдательные площадки с разной интенсивностью техногенной нагрузки. Координаты центра площадки, следующие: №1 (N 58º14´066´´, E 68º29´453´´); №2 (N 58º13´931´´, E 68º28´232´´); №3 (N 58º13´850´´, E 68º28´225´´). Площадки квадратные со стороной 20х20 м.

Плотность фитоценозов на комплексных наблюдательных площадках включает в себя: общее среднее число особей на трех метровых пробных квадратах 136 (участок №1), 84(участок №2), 29(участок №3).

Биологическая продуктивность – это способность живых организмов создавать, консервировать и трансформировать органическое вещество. Значение биологической продуктивности участка №1 (сырая фитомасса -318,65 г/м2, сухая – 63,77 г/м2) в несколько раз превышает показатели фитомассы участка №2 (сырая фитомасса -80,92 г/м2, сухая – 18,17 г/м2), №3 (сырая фитомасса -70,47 г/м2, сухая – 13,75 г/м2).

Отбор проб образцов почв и пробоподготовка для количественного химического анализа проведены в соответствии с [3,4,5,6]. Выполнен количественный химический анализ накопления микроэлементов и тяжелых металлов в образцах почвы, общей фитомассе методом индуктивно-связанной плазмы на атомно-эмиссионном спектрометре OPTIMA-7000DV. Подготовка проб осуществлялась с использованием системы микроволнового разложения speedwave MWS-2.

Для оценки уровня химического загрязнения почв химическими веществами был рассчитан коэффициент техногенной концентрации химического элемента ($К_с$).

Анализ полученных данных показал, что коэффициент техногенной концентрации химического элемента на наиболее загрязненных участках №2 (1,07-3,29), №3 (1,02-1,41).

Коэффициенты техногенной концентрации химического элемента ($К_с$) отражают особенности накопления тяжёлых металлов на наблюдательных площадках. Опасность загрязнения почв тем выше, чем больше $К_с$ превышает единицу. Анализируя полученные данные, отмечается, что степень загрязнённости почвы на наблюдательной площадке №2 превышает показатели площадки №3, что свидетельствует о большем поступлении экотоксикантов в почвы данных территорий. Максимальные показатели $К_с$ отмечается для Pb (2,72–3,29), Ni (1,41-2,21), As (1,08–1,77). Таким образом, были выделены приоритетные металлы (величина $К_с$ >1), в большей степени, аккумулирующиеся в почвах исследуемых участков.

Учитывая многофакторность процессов, происходящих в системе «почва-растение» и необходимость отслеживания ее поведения во времени, чтобы иметь возможность прогнозирования динамических характеристик, представляется целесообразным использование имитационного моделирования. В данной работе применяется имитационная модель, в основу которой положена суть коэффициента биологического поглощения ($К_i^{бп}$).

По фитотоксичности экотоксиканты можно расположить в убывающий ряд: Zn > Sr > Cu > Mo > Ni > Pb > Cr > As.

Коэффициент биологического поглощения наиболее высокий по Zn -1,34-1,61, Cu – 0,65-0,75, Sr – 0,77-0,95 (№ 3,2) (рисунок 1).

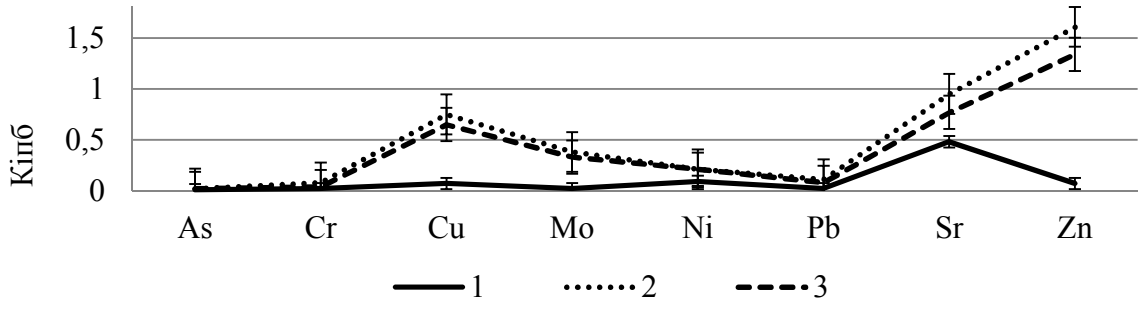


Рис. 1. Коэффициент биологического поглощения исследуемых элементов

Техногенное загрязнение в почвах обычно имеет полиэлементный состав, поэтому в практике экологических исследований определяют суммарный показатель загрязнения (Z_c), отражающий эффект воздействия группы элементов.

Почвы наблюдательных площадок относятся к категории допустимого (умеренно опасного) загрязнения почв (Z_c - 11,19–14,27). Между тем, загрязнение именно такого рода, действуя длительное время, способно вызвать серьезные сдвиги в биологическом равновесии.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что загрязнение тяжёлыми металлами нарушает естественно сложившиеся фитоценозы, накапливаясь в органах и тканях растений. Экотоксиканты негативно воздействуют на физиологические процессы растений, это проявляется в сокращении видового разнообразия и продуктивности фитоценоза.

Избыточная аккумуляция металлов разными видами растений ограничивается избирательной способностью корневого поглощения по отношению к определенным элементом. Показано, что линейная зависимость аккумуляции металлов в системе «почва-растение» наблюдается только в диапазоне малых концентраций поллютантов в среде прозрастания. При высоких концентрациях наблюдается обратная зависимость – чем выше содержание элемента в среде, тем ниже его поглощение, в данных исследованиях это проявляется по отношению к Pb, Ni и As.

Показатели коэффициента техногенной концентрации химического элемента (K_c), суммарного показателя загрязнения (Z_c) и коэффициента биологического поглощения ($K_i^{бп}$) являются основными для определения уровня техногенного загрязнения изучаемых фитоценозов и проведения мониторинговых наблюдений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С., Малинина М.С, Мотузова Г.В., Садовникова Л.К., Соколова Т.А. Химическое загрязнение почв и их охрана: словарь-справочник. – М.: МГУ, 1991. – 303с.
2. Попова Е.И. Оценка экологического состояния растительности в районе промышленного комплекса Тобольского нефтехимического комбината // Научные ведомости БелГУ. Белгород: Издательство БелГУ, – 2013. – №7 (160) Выпуск 24. – С. 102 – 107.
3. ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. - М.: Стандартинформ, 2008. – 4 с.
4. ГОСТ 17.4.4.02-84 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. - М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.
5. ГОСТ 17.4.3.03-85 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. - М.: Стандартинформ, 2008. – 2 с.
6. Батова Ю.В., Казнина Н.М., Титов А.Ф., Лайдинен Г.Ф. Состояние травянистой растительности и накопление тяжелых металлов растениями, произрастающими в условиях техногенного загрязнения почвы // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. Т. 19. – № 5. – С. 1642-1645.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ОБЪЕКТАХ СО СЛОЖНЫМИ МАТРИЦАМИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.В. Тё

Научный руководитель: к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: av.tyo@mail.ru

DETERMINATION INORGANIC FORMS OF ARSENIC IN THE OBJECTS WITH COMPLEX MATRIX BY STRIPPING VOLTAMMETRY

A.V. Tyo

Scientific Supervisor: Ph.D. (Chemistry), Associate Proffesor of Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: av.tyo@mail.ru

***Abstract**. The possibility of using of stripping voltammetry method at the gold microelectrodes with ion exchange separation of interfering Mn (II), Fe (III), Cu (II) and Ni(II) cations for the determination of microquantities of As(III) and As(V) in water samples of the various provenance was studied. The ion exchange method was carried out with cartridge IC-H Hypersep (Metrohm, Switzerland) and sulfonated cation-exchange resins KU-2-8 (Russia). A comparative evaluation of the analysis results devoted to determination of a content of As(III) and As(V) forms in water was conducted by followed methods: stripping voltammetry, ion chromatography, electrothermal atomic absorption spectroscopy, optical emission spectrometry with inductively coupled plasma. It was found that the stripping voltammetry method was comparable with other methods by sensitivity and accuracy. Advantages of this method are an ability of direct determination of As (III and V) forms, simplicity and accessibility.*

Мышьяк относится к иммунотоксичным элементам, ПДК мышьяка в водах – 0.010 мг/мл. Превышение этого содержания приводит к онкологическим заболеваниям. Основными химическими формами As в природных водах являются неорганические соединения As(III) и As(V). В этой связи актуален выбор высокочувствительных методов аналитического контроля неорганических форм мышьяка в объектах водной экосистемы.

Для количественного определения мышьяка и его форм применяют спектроскопические, хроматографические, электрохимические методы анализа, капиллярный электрофорез. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) при определении микроколичеств мышьяка в различных объектах имеет ряд преимуществ: высокая чувствительность, автоматизация и компьютеризация измерений, простота использования и ценовая привлекательность оборудования [1–2]. Важным достоинством ИВ также является возможность определения различных форм элементов в водах.

В работах сотрудников ООО «Томьаналит» впервые предложены два способа раздельного определения неорганических форм As(III, V) методом ИВ на ансамбле золотых микроэлектродов (Au-

МЭА) [3]. Сущность одного способа определения заключается в использовании ионов Mn(II) в качестве катализатора восстановления As(V) на Au-МЭА, в основе другого способа лежит реакция фотовосстановления As(V) до As(III). Однако при определении As(III) и As(V) методом ИВ на Au-МЭА выявлено мешающее влияние катионов (Fe(II, III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и др.), превышающих, как правило, содержание мышьяка на несколько порядков. Для их удаления нами предложен метод ионного обмена с применением катионитов КУ-2-8 (Россия), Purolite C100 (Великобритания), картриджи IC-H Hypersep (Швейцария) [4]. При этом анионные формы мышьяка количественно переходят в раствор для последующего анализа.

В настоящей работе исследованы возможности применения метода ИВ на Au-МЭА с ионообменной пробоподготовкой для определения микроколичеств As(III) и As(V) в водах различного происхождения. Проведена сравнительная оценка результатов анализа вод на содержание форм мышьяка различными методами. Используемые методы и приборы: ИВ (анализатор ТА-Lab со встроенным фотореактором), ионная хроматография (ИХ), (ICS 5000, Dionex); атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС), (PerkinElmer); оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), (Agilent 5100). Объекты анализа: водопроводная вода, промывные воды, смывы с травителя и сточные воды производства арсенида галлия ОАО НИИПП (г. Томск).

В водопроводной воде мышьяк не был обнаружен, поэтому была введена смесь: 2 мкг/л As(III) и 5 мкг/л As(V). Проведена оценка способа обработки аналитического сигнала. Видно (табл.1), что для получения достоверных результатов анализа следует измерять аналитический сигнал (остаточный ток) принудительно по кривой линии с учетом фона: результаты в пределах погрешности согласуются с введённым количеством мышьяка. В другом случае результаты определения оказались завышенными. На примере анализа водопроводной воды показано, что для отделения мешающих катионов наряду с картриджем IC-H можно использовать сульфокатионит КУ-2-8 для создания отечественных картриджей.

Таблица 1

Результаты определения (мкг/л) As(III) и As(V) в водопроводной воде методом ИВ после отделения мешающих катионов методом ионного обмена (введено: As(III) –2 мкг/л, As(V) – 5 мкг/л)

Способ обработки аналитического сигнала	Картридж IC-H		КУ-2-8	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Разметка принудительно по кривой линии с учетом фона	2,00 ± 0,08	5,26 ± 0,16	1,97 ± 0,04	5,00 ± 0,11
Разметка принудительно по прямой линии с учетом фона	2,40 ± 0,14	4,60 ± 0,29	2,23 ± 0,09	5,6 ± 0,3

В таблице 2 приведены результаты анализа промывных и сточных вод производства арсенида галлия ОАО НИИПП методами ИВ и ИСП-ОЭС. Поскольку в водах содержался пероксид водорода, мышьяк находился только в форме As(V). Видно, что для получения достоверных результатов анализа производственных вод ионообменное отделение мешающих ионов металлов необязательно, поскольку большое разбавление проб (в 500–1000 раз) минимизировало их влияние. Сравнение результатов определения As(V) методами ИВ и ИСП-ОЭС свидетельствует о равноточности методов ($F_э = 3–8 < F_{p,n} = 9,28$) и правильности результатов ($t_э = 1–1,5 < t_{P,\,n} = 2,78$). Это указывает на возможность применения

разработанной ИВ-методики для контроля растворов производства арсенида галлия на содержание мышьяка. Относительное стандартное отклонение результатов определения не превышает 20 %.

Таблица 2

Результаты определения As(V) в промывных и сточных водах производства арсенида галлия ОАО НИИПП(P=0,95; n(ИВА)=3; n(ИСП-ОЭС)=3)

Объект анализа	ИВ + и/о				ИВ		ИСП-ОЭС	
	Картридж IC-H		КУ-2-8					
	c, мг/л	s_r,%	c, мг/л	s_r,%	c, мг/л	s_r,%	c, мг/л	s_r,%
Промывная вода № 1	8,5±0,8	9,5	8,3±1,1	13	8,2±0,9	11	8,2±0,6	7,3
Промывная вода № 2	14,9±1,5	10	14,8±1,6	11	15,1±1,4	10	14,7±0,7	4,8
Сточная вода	7,5±1,1	14	7,6±0,7	9	7,8±0,9	11	7,5±0,5	6,6
Вода с травителя	625±102	16	640±109	17	613±100	16	650±55	8,5

В таблице 3 проведено сравнение результатов анализа промывных вод производства арсенида галлия на содержание As(V) методами ИВ, ЭТААС и ИХ с кондуктометрическим детектором.

Таблица 3

Результаты анализа промывных вод производства арсенида галлия ОАО НИИПП на содержание As(V) различными методами

Объект анализа	ИВ		ЭТААС		ИХ	
	c, мг/л	s_r,%	c, мг/л	s_r,%	c, мг/л	s_r,%
Промывная вода № 1	8,2±0,9	11	8,4±1,3	15	не анализ.	
Промывная вода № 2	15,1±1,4	10	15,4±3,1	20	16,8±1,3	7,8

Видно, что «средние» результатов определения As(V) разными методами сопоставимы в пределах доверительных границ и сравнимы по точности. Вместе с тем, метод ИВ выгодно отличается возможностью определения разных форм мышьяка в отличие от ЭТААС (общий As) и ИХ (только As(V)), простотой, доступностью и низкой стоимостью легко переносимого оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brainina K. Z., Malakhova N. A., Stojko N.Y. Stripping voltammetry in environmental and food analysis: a review // Fresenius J. Anal Chem. – 2000. – V. 368. – P. 307–325.
2. Dai X., Compton R.G. Determination of copper in the presence of various amounts of arsenic with L-cysteine modified gold electrodes // Electroanalysis. – 2005. – V. 17. – P. 1835–1840.
3. Zakharova E.A., Noskova G.N., Antonova S.G., Kabakaev A.S. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by manganese-mediated stripping voltammetry at gold microelectrode ensemble in neutral and basic medium // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 2014. –V. 94. № 14–15. – P. 1478–1498.
4. Тё А.В., Скворцова Л.Н., Захарова Э.А. Отделение ионов марганца(II), железа(III), меди(II) и никеля(II) на сильнокислотных катионитах для последующего определения в воде неорганических форм мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 5. С. 119–127.

СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ МЕДИ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ

Х.Х. Уразов, Е.В. Солтыс, Т.С. Харламова
Научный руководитель: доцент, к.х.н.Т.С. Харламова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ussr1939@gmail.com

SYNTHESIS OF COPPER MOLYBDATES WITH A PREDETERMINED STRUCTURE

Kh.Kh. Urazov, E.V. Soltys, T.S. Kharlamova
Scientific Supervisor: As. Prof., Dr. T.S. Kharlamova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: ussr1939@gmail.com

***Abstract**. This work is devoted to synthesis of copper molybdate by co-precipitation method. The results of the studies show that primarily $Cu_3Mo_2O_9$ molybdate phase is formed during the co-precipitation. Using NaOH as a precipitator and aging of the precipitate at 60 °C results in formation of single-phase $Cu_3Mo_2O_9$ molybdate. The formation of a single-phase $CuMoO_4$ molybdate was shown to be hindered by co-precipitation under the given condition.*

Кристаллы молибдатов представляют широкий класс материалов, имеющий применение в лазерной физике, акустооптике и химической промышленности. Монокристаллы молибдатов кальция, стронция, гадолиния, свинца, активированные ионами неодима, используются в качестве активной среды в твердотельных лазерах. Монокристаллы молибдата кальция используются в акустооптике как фильтры, а молибдата свинца – как дефлекторы и модуляторы. Молибдаты, активированные ионами европия, являются перспективными материалами для использования в качестве красных фосфоров в светоизлучающих диодах и термографии [1]. Мономолибдаты ($MMoO_x$, где M –Co, Fe, Zn, Bi, Cu и др.) применяют в технологических процессах химического и нефтехимического производства в качестве катализаторов окисления. Мономолибдат меди $CuMoO_4$ используется в качестве термочувствительного материала. Известно, что молибдаты меди $CuMoO_4$ и $Cu_3Mo_2O_9$ проявляют высокую каталитическую активность в окислении сажи [2].

Создание функциональных материалов на основе молибдатов требует не только изучения их функциональных свойств, но и развитие методов их синтеза с заданными фазовым составом, структурой и текстурными характеристиками.

Целью данной работы явились синтез молибдатов меди ($CuMoO_4$ и $Cu_3Mo_2O_9$) с заданными составом и структурой методом соосаждения и изучение влияния природы осадителя, условий старения осадка и комплексообразования в растворе на их формирование.

Для синтеза образцов молибдатов меди $CuMoO_4$ и $Cu_3Mo_2O_9$ в качестве исходных реагентов использовали водные растворы $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Cu(NO_3)_2$, в качестве осадителя – растворы NaOH, KOH и NH_4OH (табл. 1). Образовавшийся осадок подвергали старению в маточном растворе при 25 и 60°C или в

автоклаве при 60°С, затем сушили и прокаливали при 50 и 500°С, соответственно. Полученные порошки исследовали с помощью физико-химических методов анализа, в том числе РФА, СТА, химического анализа.

Таблица 1

Условия приготовления и состав получаемых образцов.

Мольное отношение Cu:Mo в исходном растворе	Условия соосаждения			Температура сушки/ прокаливания, °С	Фазовый состав по данным РФА
	Осадитель	pH	Температура старения,°С		
1:1	NH_4OH (2 М)	11	25	50	$(NH_4)_2Cu_4(NH_3)_3Mo_5O_{20}$
				500	CuO, $Cu_3Mo_2O_9$
1:1	KOH (0,7 М)	12	25	50	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, $K_2Mo_3O_{10}$
				500	$K_2Cu_3(MoO_4)_4$, $Cu_3Mo_2O_9$
1:1	NaOH (0,1 М)	12	25	50	Рентгеноаморфная фаза
				500	$CuMoO_4$, $Cu_3Mo_2O_9$
1:1	NaOH (0,1 М)	12	60	50	$Cu_3(MoO_4)_2(OH)_3$
				500	$Cu_3Mo_2O_9$

Согласно результатам РФА, СТА и химического анализа, образцы, полученные методом соосаждения с использованием NaOH в качестве осадителя и при старении осадка при 25ºС, представляют собой рентгеноаморфную фазу, прокаливание которой до 500ºС приводит к образованию смеси фаз $Cu_3Mo_2O_9$ и $CuMoO_4$ (табл. 1). Старение осадка при 60ºС, а также в гидротермальных условиях приводит к образованию $Cu_3Mo_2O_8(OH)_2$ фазы независимо от состава раствора (рис. 1), прокаливание которой сопровождается фазовым переходом с образованием однофазного молибдата состава $Cu_3Mo_2O_9$ (рис. 2).

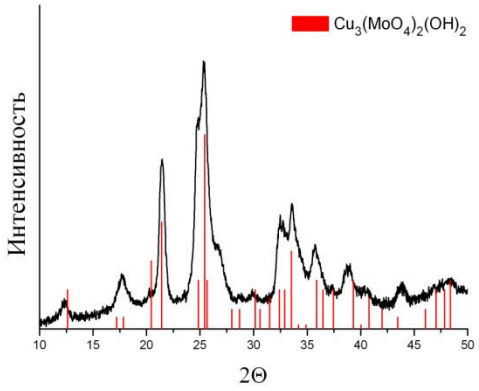


Рис. 1. Рентгенограмма образца, полученного соосаждением NaOH с последующим старением осадка при 60ºС

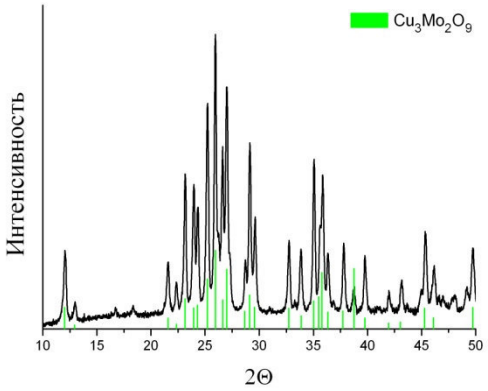


Рис.2. Рентгенограмма образца, полученного соосаждением NaOH с последующим старением осадка при 60ºС, прокаленного при 500ºС

Образец, полученный методом соосаждения с использованием в качестве осадителя KOH и при старении осадка при 25ºС, представляет собой смесь фаз $Cu_3Mo_2O_8(OH)_2$ и $K_2Mo_3O_{10}$ (рис. 3), прокаливание которых при 500ºС приводит к образованию смеси фаз $Cu_3Mo_2O_9$ и $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ (рис. 4).

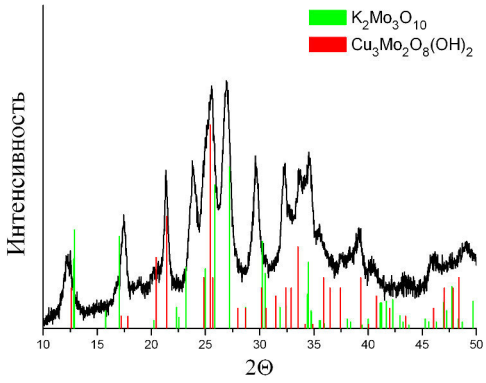


Рис. 3. Рентгенограмма образца, полученного соосаждением КОН с последующим старением осадка при 25°С

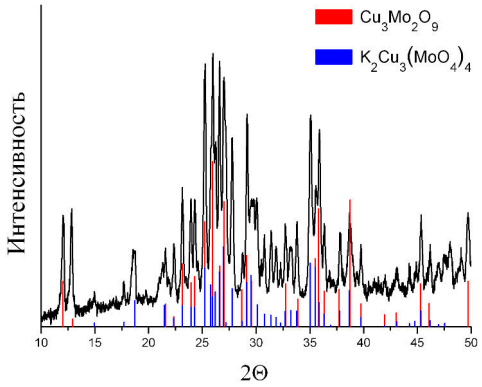


Рис. 4. Рентгенограмма образца, полученного соосаждением КОН с последующим старением осадка при 25°С, прокаленного при 500°С

Образец, полученный методом соосаждения с использованием в качестве осадителя NH_4OH и при старении осадка при 25°С, по данным РФА, СТА и химического анализа, представляет собой фазу $(NH_4)_2Cu_4(NH_3)_3Mo_5O_{20}$, прокаливание которой при 500°С приводит к образованию смеси фаз CuO и $Cu_3Mo_2O_9$.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что в ходе соосаждения происходит преимущественное образование молибдата $Cu_3Mo_2O_9$, в то время как формирование однофазного молибдата $CuMoO_4$ затруднено. Это может быть обусловлено формированием молибдатов по классическому механизму формирования осадков из водных растворов, включающему стадии зародышеобразования твердой фазы и роста частиц по механизму Оствальда за счет растворения мелких частиц. Перерастворение осадка сопровождается протеканием различных равновесных процессов в маточном растворе с образованием полигидроксикомплексов различного состава и формированием наиболее устойчивой в условиях старения осадка фазы, обогащенной медью. С целью получения образца однофазного молибдата $CuMoO_4$ методом соосаждения будет изучено влияние добавки этиленгликоля, образующего с медью прочный комплекс, на процесс формирования молибдата меди в ходе осаждения, старения и последующей термической обработки получаемого осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Научный фонд им Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савон А.Е. Оптические и люминесцентные свойства молибдатов при возбуждении синхротронным излучением в области фундаментального поглощения: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. – Москва, 2012. – 27 с.
2. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Ustinov A.Y. Structural transformations of $CuMoO_4$ in the catalytic oxidation of carbon // Kinetics and Catalysis. – 2013. – T. 54. – V. 1. – P. 76–80.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ ГРАНИЧНЫХ РАЙОНОВ КРАСНОДАРСКОГО И СТАВРОПОЛЬСКОГО КРАЕВ

Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, 634050

E-mail:emg87@mail.ru

ABSTRACT TITLE: ENVIRONMENTAL SITUATION BORDER REGIONS KRASNODAR AND STAVROPOL TERRITORIES

E.M. Ustinova, E.V. Gorchakov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 30, 634050

Abstract. *The ecological monitoring of the boundary areas of Krasnodar Krai (Kuban area and the Assumption) and Stavropol Territory (Kochubeyevsky District) was investigated. During the analyzes revealed exceeding the maximum permissible concentrations of various elements and compounds harmful to animals and humans.*

В зонах крупных производств, таких как, ГРЭС, добывающих и перерабатывающих производств, а также животноводческих комплексах происходит геохимическое перемещение и перераспределение элементов и соединений, приводящие к их накоплению в почве, растениях, идущих на корм, а, следовательно, в растениеводческой и животноводческой продукции.

Оценить последствия воздействия негативных факторов на организм животных и человека возможно только на протяжении длительного времени. Для этого необходимо определить и оценить степень загрязнения воздуха, осадков в различные сезонны года, состояние почвенного покрова, различных вод по их происхождению (вода питьевая, вода речная, вода из подземных источников), растительный покров и т.д. Данные сведения необходимы для контроля, оценки и предполагаемым мерам по снижению выбросов, связанных с техногенным загрязнением и последующим поддержанием экологической обстановки в рекомендованных нормах санитарного контроля. Отправной точкой для контроля загрязнения был взят ОАО «Невинномысский Азот» находящийся в Кочубеевском районе Ставропольского края – Невинномысская промышленная зона. Вблизи предприятия забор проб и их анализ дал следующие результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Выбросы загрязняющих веществ в зоне ОАО «Невинномысский Азот»

Определяемые вещества	Выброшено, тонн/год	ПДВ, тонн/год
Диоксид серы (SO_2)	6624	27853
Оксид углерода (CO)	2946	3830
Оксиды азота (NO, NO_2)	18098	15078
Сероводород (H_2S)	91	1,2
Аммиак (NH_3)	2085	1974
Фосфорный ангидрид (P_2O_5)	9,3	42,7

Из представленных данных видно, что превышение предельно допустимых выбросов наблюдается по таким показателям как оксиды азота, сероводород и аммиак. Выявленные соединения находились в форме аэрозоля, это может быть связано с интенсивным перемещением воздушных масс в различные временные периоды года особенно весной и летом.

Наибольшее превышение в отобранных пробах было обнаружено в «Армавирском коридоре» [1], где продолжился дальнейший забор и исследование образцов. Связано это с среднегодовым перемещением воздушных масс по коридору: восточный ветер – 58 %, западный – 14 %, северный 16 % и южный составил 12 %. «Армавирский коридор» хорошо виден на физической карте [1].



Рис. 1. «Армавирский коридор»

Ширина коридора составляет примерно 36 км, длина около 200 км. Выявленные соединения являются токсичными вызывая изменения со стороны кровообращения, действуя раздражающе на дыхательные органы и кожу, в нервной системе; приводят к нарушению обмена веществ и аллергическим поражениям кожи.

Серный ангидрид образуется при постепенном окислении сернистого ангидрида кислородом воздуха с участием света. Конечным продуктом реакции является аэрозоль серной кислоты в воздухе, раствор в дождевой воде (в облаках) [2]. Выпадая с осадками, она подкисляет почву, образуя соответствующие соли металлов, обостряет заболевания дыхательных путей, скрыто угнетающе воздействует на здоровье человека. Выпадение аэрозоля серной кислоты из дымовых факелов химических предприятий чаще отмечается при низкой облачности и высокой влажности воздуха. Растения около таких предприятий обычно бывают густо усеяны мелкими некротическими пятнами, образовавшимися в местах оседания капель серной кислоты, что доказывает присутствие её в окружающей среде в существенных количествах [3], Пирометаллургические предприятия цветной и чёрной металлургии, а также ТЭЦ ежегодно выбрасывают в атмосферу десятки миллионов тонн серного ангидрида. Оксиды азота: NO,

O_2,N_2O_3, N_2O_5 легко растворяются в воде, содержащейся в воздухе, образуя аэрозоль азотной и мало устойчивой азотистой кислоты.

Отбор аэрозольных проб проводился по границе проходящего коридора, места забора образцов показан в таблице 2.

Таблица 2

Отбор аэрозольных проб взятых в различных населенных пунктах

№ точки	Населенный пункт	Расстояние от отправной точки, км
1	Ивановское	7
2	Кочубеевское	10
3	Вревское	32
4	Барсуковская	24

Результаты определений летучих веществ, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Определение летучих веществ в аэрозольных выбросах

Определяемые вещества / Номер точки	Диоксид серы (SO_2)	Оксид углерода (CO)	Оксиды азота (NO, NO_2)	Сероводород (H_2S)	Аммиак (NH_3)	Фосфорный ангидрид (P_2O_5)
1	0,07	0,27	0,43	2,06	4,12	0,25
2	0,09	0,47	0,92	2,49	4,35	0,35
3	0,08	0,45	0,78	2,48	4,25	0,27
ПДК, мг/дм^3	0,02	0,01	0,05	0,08	0,02	0,05

По полученным данным, начиная с 2004 г. на Невинномысской ГРЭС началось переоборудование и замены тепловых котлов, работавших с использованием мазута на котлы, работающие с использованием газового топлива.

Из представленных данных видно, что модернизация Невинномысской ТЭЦ привело к резкому снижению выбросов токсичных веществ. Данные мониторинга показывают постепенное изменение экологической обстановки в положительную сторону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурина Ф.М., Чижова Л.Н., Мишвелов Е.Г. Экологическая оценка территории Кочубеевского района // Вестник ветеринарии. – 2001. – № 18. – С. 74–78.
2. РД 52.04.667-2005 - Руководство по контролю загрязнения атмосферы.
3. ГН 2.1.7.2041-06 - Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ПРИСАДОК ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ КАПРОЛАКТАМА

А.Р. Утаганова, А.С. Князев, Е.В. Томилова
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ar@ect-center.com

TECHNOLOGY DEVELOPMENT TO PRODUCE MOTOR FUEL ADDITIVES BASED ON INDUSTRY-RELATED WASTES OF CAPROLACTAM PRODUCTION

A.R. Utaganova, A.S. Knyazev, E.V. Tomilova
Scientific Supervisor: PhD in Chemistry V.S. Malkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ar@ect-center.com

Abstract. *Currently the issues of alternative use of chemical wastes having significant impact on environment is of vital importance. The present work is devoted to evaluation of prospects of technologies to produce motor fuel additives from industry-related wastes of caprolactam production as well as their market implementation. Caprolactam producing facilities produce a lot of wates releasing up to 40 mln. m3 of effluent gases per year, when utilized.*

In the present work a research on the methods of processing of alcohol fraction of caprolactam (AFC) production, containing valuable amyl alcohols, is presented. The conditions of AFC rectification, etherification of acetic acid, synthesis of mixed plastisizers, etc., are studied. Development and scaling up of method of acetic acid etherification with production of detergent fuel additive are proposed.

Fuel additives are important components of motor fuels allowing reducing the scales in combustion engines and increase the reliability of fuel equipment. In Russia there is no production of detergent additives for fuels. To implement the technology to produce fuel additive at the laboratory scale a catalyst and conditions of AFC transformations to complex ethers with detergent properties will be selected. Preliminary results demonstrated that the properties of domestic additives are comparebale to known market counterparts.

Ежегодно на предприятиях химической промышленности образуются сотни тысяч тонн отходов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и снижающие технико-экономические характеристики производственных процессов. Значительная часть отходов складируется, захоранивается или сжигается, что влечет существенные экономические потери для производств и также отрицательно сказывается на экологической обстановке. Повышение энерго- и ресурсоэффективности современных химических производств за счет разработки технологий переработки техногенных отходов является важной научно-технической задачей.

Одним из крупнотоннажных продуктов азотной промышленности является капролактам, мировой объем производства которого превышает 4 млн. тонн в год. В России действует 5 производств данного продукта, суммарной мощностью более 500 000 тонн в год. При производстве капролактама на 1 тонну

продукта образуется 0.5 тонны отходов, большая часть из которых утилизируется путем сжигания, несмотря на то, что в составе отходов содержится значительное количество ценных веществ. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологий переработки отходов производства капролактама в ценные химические продукты. Целью работы явилось исследование условий переработки спиртовой фракции капролактама в различные химические продукты.

Побочный продукт «Спиртовая фракция капролактама» (СФК) (Рис. 1) содержит значительное количество компонентов, примерное соотношение которых приведено в таблице 1. Наиболее ценными веществами являются спирты C_4-C_5, которые широко применяются в промышленности. Следует отметить, что амиловые спирты не производятся в нашей стране, в связи с чем их применение крайне ограничено. Разделение СФК классической ректификацией на отдельные компоненты затруднено в связи с близкими температурами кипения составляющих.



Рис. 1. Спиртовая фракция капролактама в колбе

В работе рассмотрены следующие основные направления переработки СФК:

1. Ректификация с эффективными насадками «Инжехим» с получением узких фракций спиртов, главным образом амилового спирта.
2. Этерификация амиловых спиртов с уксусной кислотой с получением моющих топливных присадок.
3. Дегидратация с получением олефинов.
4. Переработка СФК в смесевой пластификатор для поливинилхлорида.

Проведена серия лабораторных экспериментов и показано, что наибольшие выход и чистота продукта наблюдается при этерификации СФК уксусной кислотой с последующей ректификацией смеси продуктов. При этом образуется смесь, состоящая из амилового и изоамилового эфиров уксусной кислоты, являющихся эффективными топливными присадками, использующимися в качестве моющих компонентов.

Таблица 1

Соотношение компонентов спиртовой фракции капролактама

Наименование компонента	Массовая доля, %
Циклогексан	0,4428
Циклогексен	2,3718
Изопропиловый спирт	0,4663
Пропиловый спирт	2,0991
Вода	0,0015
Изобутиловый спирт	5,9081
Изоамиловый спирт	7,7813
Амиловый спирт	60,3822
Циклопентанол	11,4211
Циклогексанол	0,5808
Циклогексанон	0,1825

Моющие присадки добавляются как в бензин, так и дизельное топливо. Их действие направлено в большей части на очистку топливной системы автомобиля. Такие присадки увеличивают растворимость смол в дизельном топливе или в бензине, благодаря чему смолы не оседают в топливной системе. Применение моющих присадок обеспечивает уменьшение отложений в карбюраторе и на впускных клапанах, сокращает расход топлив, снижает содержание CO и углеводородов в отработавших газах. Это, в свою очередь, позволяет повысить надёжность работы топливной аппаратуры, увеличить срок службы, снизить затраты на техническое обслуживание автомобиля. Моющие присадки способны также уменьшить образование нагара в камере сгорания, тем самым снижая требования двигателя к октановому числу бензина.

В настоящее время в Российской Федерации производятся антиокислительные, октано- и цетаноповышающие топливные присадки. При этом отсутствуют производства ключевых топливных присадок: депрессорно-диспергирующих, антистатических, смазывающих, антипенных и моющих. Все эти присадки импортируются крупными международными компаниями «BASF», «Clariant», «Innospec» и «Afton Chemical». Российских поставщиков данной продукции не существует.

Стоимость импортных моющих присадок варьируется от 0,25 до 9,8 млн. рублей за тонну. По предварительным оценкам, стоимость отечественной присадки, разрабатываемой в настоящей работе, не превысит 0,2 млн. рублей за тонну. Одним из преимуществ разрабатываемой топливной присадки является применение в качестве сырья побочных продуктов производств капролактама, что обусловливает низкую цену получаемой продукции.

В ходе дальнейших исследований будет проведена научно-исследовательская работа по подбору максимально эффективной каталитической системы этерификации спиртов, содержащихся в СФК, с получением топливных моющих присадок, проведена детальная оптимизация условий процесса, разработан состав новой для промышленности моющей топливной присадки. Каталитические системы будут выбираться из числа российских катализаторов. Оптимизация условий процесса этерификации будет проводиться в Лаборатории органического синтеза НУ ТГУ. Планируется разработать и испытать на базе промышленных партнеров ТГУ 5–7 составов моющих топливных присадок и по результатам этих испытаний выбрать один состав для дальнейшего масштабирования. Испытания будут проводиться при содействии ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр».

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРИОГЕЛИ С ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В.Р. Утяганова[1], М.С.Фуфаева[2], В.Н. Манжай[1,2],

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Н. Манжай[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, 634050

E-mail: filaret_2012@mail.ru

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634021

E-mail: mang@ipc.tsc.ru

THE MODIFIED CRYOGELS WITH HYDROPHOBIC PROPERTIES

V.R. Utyaganova[1], M.S. Fufaeva[2], V.N. Manzhai[1,2]

Scientific supervisor: Prof., Dr. V.N. Manzhai[1]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Ivanov street, 49, 634050

E-mail: filaret_2012@mail.ru

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky avenue, 4, 634021

E-mail: mang@ipc.tsc.ru

***Abstract**. This work investigates the rheological properties of aquatic solutions of polyvinyl alcohol. The cryogels are made from bicomponent solutions (polyvinyl alcohol - water) and ternary solutions (polyvinyl alcohol - water - mineral oil). In this paper is also studied elastic and hydrophobic properties of solutions.*

Замораживание концентрированных водных растворов поливинилового спирта (ПВС), их выдерживание в кристаллическом состоянии ($t < 0\ ^0C$) в течение нескольких часов и последующее оттаивание в области положительных температур ($t > 0\ ^0C$) приводит к образованию упругих (каучукоподобных) тел - криогелей. Сформированные в условиях кристаллизации растворителя криогели термообратимы, но плавятся они при температуре на несколько десятков градусов выше температуры их структурирования [1]. Криогели применяют в медицине, биотехнологии, пищевой промышленности, а так же при добыче и транспорте нефти. При введении гидрофобного наполнителя, например, минерального масла в исходный раствор полимера, криогели приобретают гидрофобные свойства, такие криогели могут использоваться в качестве гидроизолирующего материала [2].

Для приготовления исходных водных растворов использовали образец ПВС с молекулярной массой M = 75000 и содержащий в своей структуре не более 1 % остаточных ацетатных групп, сохраняющихся после гидролиза поливинилацетата. Для получения криогелей водные растворы ПВС замораживали и выдерживали в течение суток при температуре $T = -20\ ^0C$, затем размораживали их при температуре T = 20 °C.

В качестве жидкого гидрофобного наполнителя использовали отработанное трансформаторное (ТМ) масло. Трансформаторное масло представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую в основном из нафтеновых и парафиновых углеводородов, а также из ароматических соединений.

Насыщенные углеводороды составляют основную часть масла, их содержание может достигать 95 % мас.

С практической точки зрения для получения криогелей целесообразно использовать полимерный компонент в минимальных количествах, т.е. формировать криоструктураторы из растворов с концентрацией ПВС ~ 5 % мас., ниже которой у растворов полимерного образца с приведенными выше молекулярными характеристиками криоструктурирование не наблюдается. Но при такой малой концентрации полимерного раствора образуются малоустойчивые эмульсии, как с трансформаторным, так и с индустриальным маслом, время расслаивания которых составляет менее часа. Поэтому для придания бóльшей устойчивости водомасляным эмульсиям в композиции вводили поверхностно-активные вещества (ПАВ) разной химической природы. В качестве ПАВ использовали водорастворимый образец $АФ_{9\text{-}12}$ и маслорастворимый ОП-4. Водорастворимый ПАВ предварительно добавляли при перемешивании в водный раствор ПВС, а маслорастворимый ПАВ предварительно вводили в масло. Затем при смешении водного и углеводородного растворов получали эмульсии и регистрировали их устойчивость, результаты представлены на рис. 1.

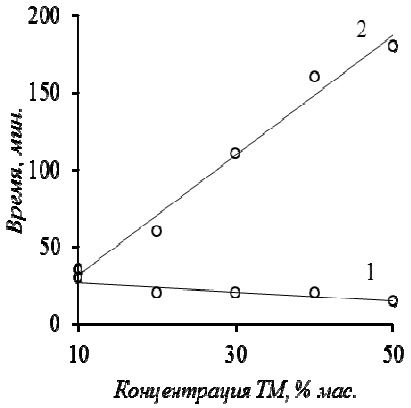


Рис. 1. Зависимость устойчивости эмульсий от содержания трансформаторного масла в растворе ПВС (5 % мас.) и различных ПАВ: 1 - ОП-4 (1 %); 2 – $АФ_{9\text{-}12}$ (1 %)

Из рис.1 следует, что наиболее устойчивая эмульсия трансформаторного масла в водном растворе ПВС (5 %) образуется в присутствии эмульгатора $АФ_{9\text{-}12}$, добавленного в количестве 1 %, поэтому в последующих экспериментах для получения эмульсии из систем ПВС-ТМ использовали этот ПАВ.

Динамическую вязкость водного раствора ПВС, а также минерального масла (ТМ) и коллоидных систем, дисперсионной средой которых является водный раствор ПВС, а дисперсной фазой – масло, измеряли на ротационном вискозиметре в широком интервале температур при различных скоростях сдвига. Установили, что динамическая вязкость трансформаторного масла (ТМ) не зависят от скорости сдвига, т.е. трансформаторное масло является ньютоновской жидкостью. Вязкости же эмульсии ТМ в полимерном растворе, также, как и вязкость дисперсионной среды (водный раствор ПВС), уменьшаются с увеличением скорости сдвига, т.е. для этих систем характерно неньютоновское поведение.

Для формирования упругих криогелей, обладающих гидрофобными свойствами, на начальном этапе получали устойчивые водомасляные эмульсии и проводили цикл замораживания–размораживания. Затем сформированным образцам криогелей задавали деформацию (γ), измеряли упругое напряжение (P), возникающее в материале, и по формуле Гука $P = G \cdot \gamma$ рассчитывали модуль упругости (G).

После проведения реологических исследований установили, что введение ТМ в полимерную матрицу криогеля способствует увеличению модуля упругости (рис. 2). Рост упругих свойств криогелей наблюдается как при повышении концентрации ПВС в образцах, так и при увеличении содержания масла.

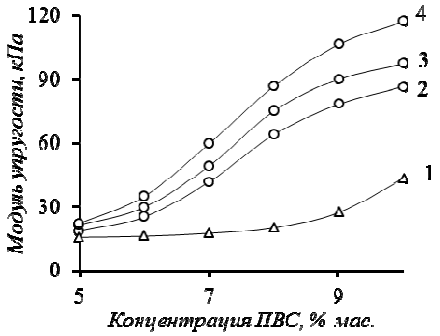


Рис. 2. Зависимость модуля упругости исходного (1) и маслонаполненных (2 - 7) криогелей от концентрации ПВС:1 – криогель без масла; 2 – ТМ (10 %);3 – ТМ (20 %); 4 – ТМ (30 %)

Степень гидрофобизации, наполненных и ненаполненных маслом криогелей, оценивали по изменению смачиваемости поверхности криогеля методом компьютерного видеосканирования с помощью микроскопа Axiostar. На поверхности криогелей наносили капли нефти и воды, регистрировали через микроскоп видеоклипы поведения капель.



Рис. 3. Начальная (а) и конечная (б) площади смачивания нефтью криогеля ПВС, содержание ТМ 30 %

Увеличение же содержания масла в криогеле приводит к возрастающей гидрофобизации поверхности и вследствие этого всё бóльшему растеканию капель нефти по поверхности образцов, что свидетельствует о «выпотевании» пластификатора из объёмов на поверхности образцов.

Графической иллюстрацией происходящих процессов является рис. 3, на котором отражены закономерности смачивания водой и нефтью поверхностей криогелей, содержащих различное количество ТМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. № 7. – С. 641–655.
2. Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел // Химия и технология топлив масел. – 2015. – № 5. – С. 38–41.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИКАГЕЛЯ ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

Ж.В Фаустова., А.В. Владимирова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Г. Слижов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zhv.xf@mail.ru

DEPENDENCE TEXTURAL CHARACTERISTICS OF SILICA GEL ON THE ACIDITY

Zh.V. Faustova, A.V. Vladimirova
Scientific Supervisor: Ph., D. Yu.G. Slizhov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: zhv.xf@mail.ru

***Abstract**. In this paper the influence of medium acidity on the texture characteristics of silica gels prepared by the sol-gel method based on tetraethoxysilane (TEOS), using cetyltrimethylammonium bromide (STABr) as a templat was studied. It was found that at pH = 2 value is formed microporous silica gel with average pore size of 2 nm. In an alkaline medium at pH = 10 mesoporous SiO_2 (18 nm) with a narrow pore size distribution and specific surface area 110 m^2/g is formed.*

В последнее время большое количество исследований посвящены получению силикагелей золь-гель методом и изучению условий его формирования [1,2]. Область применения данных материалов зависит от их текстурных характеристик и адсорбционных свойств, поэтому регулирование соответствующих показателей является актуальным и важным направлением.

В данной работе изучали влияние pH среды (при значении pH=2, pH=7, pH=10) на пористость силикагеля, полученного золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), с использованием цетилтриметиламмоний бромида (CTABr) в качестве темплата.

Изменение химической природы соединений в ходе гидролиза и поликонденсации исследовали методом ИК-спектрометрии, ИК-спектры золей и силикагелей снимали на спектрометре Agilent Technologies Cary 630 FTIR в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$. Площадь удельной поверхности, объем пор и распределение их по размерам характеризовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К с помощью газо-адсорбционного анализатора TriStar II (3020).

При гидролизе ТЭОС (pH=2) внешний вид золя представляет собой прозрачный раствор. По данным ИК-спектроскопии уже через 4 мин после начала гидролиза образуются группы Si–OH, о чем свидетельствует появление полосы поглощения с максимумом при 960 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям (ν(Si–OH)) [3]. Кроме того, появляется полоса поглощения 782 $см^{-1}$, характеризующая деформационные колебания групп (δ(Si–OH)). Через 60 мин после добавления ТЭОС наблюдается полоса с максимумом при 1168 $см^{-1}$ – валентные ассиметричные колебания (ν_{as} (Si–O–Si)), которые свидетельствуют о формировании остова Si–O–Si. В ИК – спектре высушенного золя наблюдается

смещение полосы поглощения 1168 $см^{-1}$ в область меньших частот 1090 $см^{-1}$ вследствие роста полимерной цепи и увеличения количества атомов кремния.

При pH=7 раствор представляет собой эмульсию «масло в воде», при этом в течение 12 мин от начала реакции в верхней части жидкости накапливается гелеобразный слой. Через 3 часа раствор становится белого цвета, что может говорить об уменьшении однородности системы. Сразу после добавления раствора ТЭОС в ИК-спектрах появляются полосы поглощения, характеризующие образование групп Si–OH (960 (ν_{as}(Si–O)) , 783 (δ(Si–OH))) и Si–O–Si (1168 (ν_{as} (Si–O–Si))). Через 60 минут от начала реакции интенсивность полос поглощения групп Si–OH возрастает и, следовательно, увеличивается количество продуктов гидролиза. Кроме того, в результате наложения полос поглощения 1043 $см^{-1}$ ν(C–C–O), 1085 $см^{-1}$ δ(–CH_3) этанола с колебаниями силикатных группировок ν_{as}(Si–O–Si), образующихся в растворе [4], происходит изменение формы полосы поглощения в этой области.

Раствор со значением pH=10 через четыре минуты, после добавления ТЭОС, становится мутным, а через 20 мин выпадает осадок белого цвета. В ИК-спектре осадка присутствует полоса поглощения 1050 $см^{-1}$ по форме и интенсивности которой можно судить о присутствии большого количества каркасных структурных фрагментов SiO_2 аморфного кремнезема. По мере уменьшения концентрации мономеров и увеличения длины цепи происходят процессы циклизации полиорганосилоксанов, что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах, высушенного образца при 60ºС, полос колебаний групп Si–OH[5].

В ИК-спектрах прокаленных образцов полосы колебаний 1050, 801, 460 $см^{-1}$ интерпретируются как валентные ассиметричные, валентные симметричные и деформационные колебаниям Si–O–Si характерные для атомов кремния в тетраэдрах SiO_4. Высокая частота асимметричных валентных колебаний Si-O-Si указывает на сильно сшитую структуру [6]. При значении pH=2 колебания 1070 $см^{-1}$ смещены в область больших частот, что свидетельствует о формировании слаборазветвленных линейных полимеров SiO_2 [3].

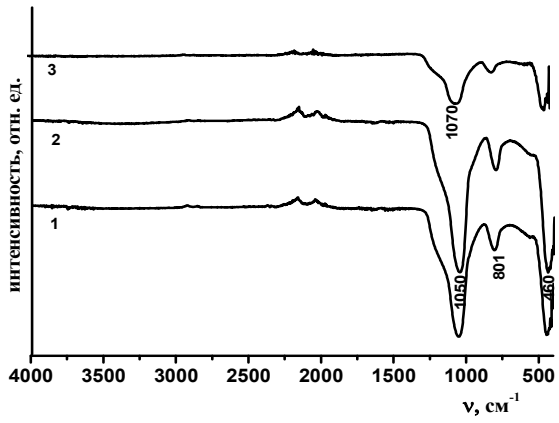


Рис.1. ИК-спектры прокаленных силикагелей (1 – pH=10, 2 – pH=7, 3 – pH=2)

Образцы, синтезированные при значении pH=2 имеют площадь удельной поверхности – 398 $м^2/г$ и средний диаметр пор 2 нм. Диоксид кремния, образованный при pH=7, обладает большим размером пор – 10 нм и меньшей площадью удельной поверхности – 297 $м^2/г$. Осаждение в щелочной среде при pH=10 приводит к образованию ксерогеля с площадью удельной поверхности 110 $м^2/г$ и большей пористостью (18 нм), по сравнению с силикагелем, полученным в кислой среде.

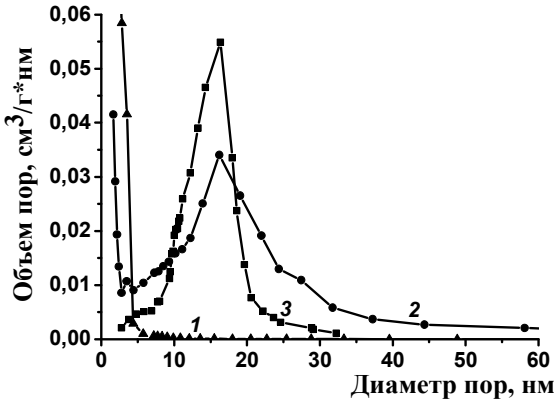


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам силикагелей, полученных при различных значениях кислотности (1 – pH=2; 2 – pH=7; 3 – pH=10)

Наблюдаемое влияние кислотности среды на формирование структуры силикагеля объясняется тем, что при изменении pH меняется соотношение между скоростями реакции гидролиза и поликонденсации его продуктов [6]. В кислой среде скорость гидролиза высока, поэтому на начальной стадии золь пересыщен продуктами Si–OH. В результате образуются чрезвычайно малые, высокодисперсные частицы золя, из которых формируются микро- и мезопористые образцы. В щелочной среде скорость конденсации выше скорости гидролиза. В этом случае образование продуктов гидролиза растянуто во времени, что способствует синтезу более крупных частиц SiO_2, из которых формируется силикагель, имеющий более крупные поры.

Таким образом, одним из наиболее важных параметров, оказывающих влияние на пористую структуру силикагеля, полученного золь-гель методом, является pH среды. Варьирование кислотности среды на стадии гидролиза позволяет получать как микропористые, так и мезопористые силикагели с довольно узким распределением пор.

Работа выполнена в рамках госзадания (№$_{госрег.}$ 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родионов М.Ю., Слюсаренко Е.М., Лунин В.В. Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе // Успехи химии. – 1996. – Т.65. – С.865–880.
2. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах: пер. с англ./ Т. Эрдей-Груз; под ред. Н.С. Лидоренко, Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – 596 с.
3. Симоненко Е.П., Дербенев А.В., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Изучение процесса гелеобразования при золь-гель синтезе диоксида кремния // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – №12. – С. 1579-1587.
4. Мошников, В.А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов / В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова – СПб. Изд. «Лань», 2013. – 290 с.
5. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 253.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 410 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННОГО ФТОРОМ И АЗОТОМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: elenli@sibmail.com

THE STUDY OF STRUCTURE, OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NITROGEN AND FLUORINE DOPED TITANIUM DIOXIDE

E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina
Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina st., 36, 634050
E-mail: elenli@sibmail.com

***Abstract**. This work is devoted to photocatalytic systems on the basis of fluorine and nitrogen doped titanium dioxide obtained via sol-gel method. The aim of this research is to search for an optimal content of dopants (F and N) within titanium dioxide. Introducing dopants increases the specific surface area and porosity value, shifts the absorption in the visible region and enhances both the sorption and the degree of dye decomposition.*

На сегодняшний день диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и фотокатализаторов [1, 2]. Хорошо известно, что структура TiO_2, полученного по золь-гель технологии, достаточно чувствительна к природе и концентрации прекурсоров, из которых происходит ее формирование. Ранее было выяснено, что при получении TiO_2 золь-гель методом, фазовый состав, форма и размер частиц зависит от использованного гидролитического агента и порядка смешивания гидролитического агента и титансодержащего прекурсора [3]. Установлено, что диоксид титана, полученный в присутствии NH_4F, обладает однородным фазовым составом (100% анатаз) и фазовой устойчивостью при высокотемпературной обработке [4]. Введенные при синтезе фтор и азот влияют на фотокаталитические свойства образцов [5]. Целью данной работы является установление влияния концентрации введенного фторида аммония (прекурскора фтора и азота) на структуру получаемого со-допированного TiO_2, его оптические характеристики и каталитическую активность.

Диоксид титана был получен золь-гель методом при использовании в качестве титансодержащего агента тетраизопропоксида титана (ИПОТ). В качестве гидролитического агента (R) были использованы дистиллированная вода и водный раствор NH_4F. Для исследования влияния количества NH_4F на структурные параметры конечного порошка были синтезированы материалы с разным содержанием NH_4F (R_F= 1.2; 0.6; 0.3; 0.2), при этом молярное соотношение оставалось постоянным (R)/ИПОТ = 3.

Полученные материалы подвергались старению при комнатной температуре в течение 24 часов, затем высушивались на воздухе при 100°C 8 часов. Далее проводилась термическая обработка в течение 3 часов при 400°C. Для диоксида титана, полученного с использованием воды в качестве гидролитического

агента, принято условное обозначение - $TiO_{2(H2O)}$; для материалов, полученных в присутствии фторида аммония - $F,N\text{-}TiO_{2(RF=1,2;\ 0,6;\ 0,3;\ 0,2)}$, соответственно.

В таблице 1 представлены значения площади удельной поверхности и пористости для синтезированных материалов.

Таблица 1

Удельная поверхность (БЭТ) и пористость композитов при варьировании соотношения $[H_2O]/[NH_4F]$ при синтезе

$R_F=[H_2O]/[NH_4F]$	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
$TiO_{2(P25)}$	51	0,20
-	40	0,12
0,2	68	0,29
0,3	76	0,40
0,6	61	0,49
1,2	46	0,39

Значения удельной поверхности и пористости значительно возрастает при увеличении количества вводимого NH_4F, а затем снижается. Оптимальное значение концентрации со-допантов, когда эти характеристики максимальны, достигается в диапазоне $R_F = 0,3 – 0,6$. Исходя из полученных результатов, следует, что при больших концентрациях со-допантов должны формироваться более крупные частицы, что подтверждают данные электронной микроскопии. Средний размер частиц для недопированного материала и $R_F \le 0,2$ составляет 15 нм. При больших концентрациях допантов размер частиц увеличивается и при $R_F = 1,2$ он достигает 25 нм.

Спектроскопией диффузного отражения изучались оптические свойства материалов. На рис. 1 представлены спектры поглощения исследуемых материалов (кривые 2-4) и пример определения ширины запрещенной зоны (E_g) из спектров отражения света для $TiO_{2(H2O)}$.

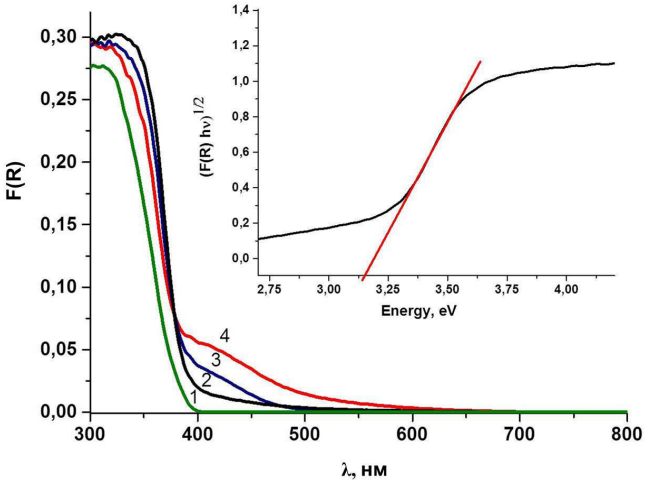


Рис. 1. Спектры поглощения материалов: 1 - $TiO_{2(P25)}$; 2-$TiO_{2(H2O)}$; 3-$F,N\text{-}TiO_{2RF=0,6}$; 4-$F,N\text{-}TiO_{2RF=1,2}$ и ширина запрещенной зоны (E_g), рассчитанная из спектров отражения света для $TiO_{2(H2O)}$

Для сравнения так же приведен спектр поглощения промышленного образца TiO_2 марки P25 Degussa (кривая 1).У $F,N\text{-}TiO_2$ в области 380-450 нм в спектрах поглощения (кривые 3 и 4) появляется

характерное длинноволновое плечо, что связано с присутствием азота в данном образце [6]. При уменьшении содержания вводимого фторида аммония, плечо на спектрах отражения становится менее интенсивным (кривая 3), что, связано с уменьшением количества примесных уровней в запрещенной зоне. Для образца, не содержащего азот, поглощение в данной области полностью не исчезает (кривая 2). Помимо длинноволнового плеча, введение фтора и азота приводит к сдвигу основной длинноволновой полосы поглощения диоксида титана в длинноволновую область спектра, что, вероятно, связано с искажением его кристаллической решетки. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны уменьшается при увеличении содержания со-допантов: для $TiO_{2(H2O)}$ – 3,16; а для F,N-$TiO_{2RF = 1,2}$ – 3,10, соответственно. Таким образом, введение азота способствует расширению спектра поглощения диоксида титана в длинноволновую область.

На примере фотодеградации красителя метиленового синего была оценена сорбционная способность и фотоактивность полученных материалов. Установлено, что введение допантов фтора и азота увеличивает как сорбционную способность, так и степень разложения красителя в сравнении с TiO_2 Degussa P25. Одна из причин увеличения эффективности работы катализатора связана с более интенсивным поглощением используемого излучения с длиной волны более 420 нм за счет появления полос поглощения в области 380-450 нм, вносимых азотом. Другая причина может быть связана с участием допантов в каталитическом процессе, механизм которого требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Государственное задание № 2014/223, код проекта 1347).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ni M. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production // Renewable and Sustainable Energy Review. – 2007. - V.11. - P. 401-425.
2. Froschl T. High surface area and crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis // Chemical Social Reviews. – 2012. - V.41. –P. 5313-5360.
3. Kamal M.S Synthesis and characterization of catalytic titanias via hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide // Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. – 1998. - V. 132. – P. 31-44.
4. Fakhrutdinova E. Synthesis of TiO_2 and F-Doping TiO_2 powders via "reverse" hydrolysis of titanium tetraisopropoxide // Advanced Materials Research. - 2015. - V.1085. – P. 95-100.
5. Shabalina A. Preparation of gold modified F,N-TiO_2 photocatalyst and its photocalytic activity under visible light irradiation. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2015. - DOI: 10.1007/s10971-015-3732-2
6. Emeline A.V Photoinduced formation of defects and nitrogen stabilization of color centers in N-doped titanium dioxide // Journal of. Physical Chemistry. – 2007. - V. 111. - P. 11456-11462.

ПРИМЕНЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ, НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

В.С. Овсянникова, Д.А. Филатов
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021
E-mail:Filatov@ipc.tsc.ru

USE OF CRYOGELS, ON THE BASIS OF POLYVINYL ALCOHOL FOR THE SOLUTION OF SOME ENVIRONMENTAL PROBLEMS

V. S. Ovsyannikova, D. A. Filatov
Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, 4, Akademichesky Ave., 634021, Tomsk, Russia;
E-mail:Filatov@ipc.tsc.ru

Abstract. *Field experiments have been carried out on the cultivation of perennials in the Far North by the method of cryo-structuring of the topsoil. The use of cryogel as a cryo-srtucturing agent was shown to increase the survival of different type plants generally from 40 to 100 %. It was established that soil cryo-structuring can be used to facilitate the adaptation of unusual trees and shrubs to new climatic conditions of the Far North, protecting them from winterkilling and the soil from erosion processes. During the experiment one observed a stimulating effect of the cryogel on the investigated physiological groups of microorganisms involved in the creation of soil fertility. Their number was in 1.5-9 times higher in the experimental variants for all pilot sites. This could be a consequence of changes in the physical properties of the soil, and also may be associated with more intensive growth of plants in the cryo- structured soil.*

Для решения таких проблем, как ветровая и водная эрозия почв, рекультивация техногенных грунтов, отвалов, хвостохранилищ и карьеров, необходимо закрепление дисперсных грунтов и структурирование почвы. Для этого среди прочего используются связующие вещества для пропитки верхних слоев почвы и грунта: растворы полимеров (полиакриламида, модифицированных крахмала и целлюлозы, ксантановых смол и латексов), а также нефтяные отходов и битумы [1, 2, 3,].

В Институте химии нефти СО РАН разработан комплексный инженерно-биологический метод закрепления подвижных грунтов, рекультивации техногенных грунтов, защиты почв от эрозии и поддержания их плодородия. Метод основан на применении криогелеобразующего раствора поливинилового спирта [4,5]. Поливиниловый спирт химически инертен и биологически нейтрален, широко применяется в пищевой промышленности, в медицине и биотехнологии.

При нанесении его водного раствора на почву и проведения цикла/ов замораживания – размораживания под действием естественных колебаний температуры, формируется прочный и упругий криогель. Связывание верхнего слоя почвы полимерным раствором предотвращает ветровую и водную эрозию, а также миграцию биогенных элементов, необходимых для роста растений; за счет водоизолирующих свойств улучшает водный режим почвы.

Ранее было показано, что криоструктурирование верхнего почвенного слоя водным раствором полимера способствует изменению структуры почвы, ее гранулометрического и микроагрегатного состава. В полученной системе «криогель – почва» увеличивается содержание более крупных фракций за счет структурирующего действия полимера на мелкие частицы почвы. Вследствие этого в криоструктурированной почве увеличивается содержание более крупных агрегатов, в 5,3 раза увеличивается количество водопрочных агрегатов, на 36 % улучшается микроструктуренность, на 22,3 % увеличивается водопрочность структуры и в 6,4 повышается угол естественного откоса почвы. Это свидетельствует о повышении устойчивости криоструктурированной почвы к факторам эрозии. Кроме того, в криоструктурированной почве возрастает численность аборигенных микроорганизмов, улучшается рост растений и накопление гумуса.

Осенью 2014 года сотрудниками Института были проведены полевые эксперименты по посадке растений в криоструктурированную и обычную почву на территории Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО). Полевые эксперименты включали по 2 варианта: контроль (почва без обработки) и опыт (криоструктурированная почва). При посеве трав криогелеобразующий раствор наносили на почву методом дождевания после высева и заделки в почву семян из расчета 2,5 литра на 1 м^2 почвы. При высадке саженцев древесных пород растений раствор ПВС вносили в лунки и обрабатывали приствольные круги из расчета 350-400 мл раствора на один саженец.

На всех экспериментальных участках в городах Ямало-Ненецкого автономного округа криогель повысил выживаемость тестовых растений разных видов в целом от 40 до 100 %. Саженцы кедра успешно прижились на экспериментальных площадках их состояние оценено как хорошее. Травянистые растения (клевер ползучий, ясколка войлочная, вербейник и нарцисс) лучше выживали на опытных участках с криогелем (табл.1).

Таблица. 1

Выживаемость растений в обычной и криоструктурированной почве г. Новый Уренгой

Наименование растений	Выживаемость в контроле, %	Выживаемость в опыте, %
Овсяница голубая	50	90
Ясколка войлочная	40	90
Герань корневищная	50	90
Вербейник	40	80
Астильба гибридная	40	80
Кедр сибирский	60	100

Работы по укреплению откосов пешеходной зоны в г. Лабытнанги (ЯНАО) с использованием криогелеобразующего раствора. В первый вегетационный сезон после закладки эксперимента, (2015 год), отмечено, что склоны, оформленные по традиционной технологии – пластиковой георешеткой с заполнением щебнем и строительным песком с добавлением торфа - неудовлетворительно перенесли снеготаяние (рисунок). На крутых склонах (свыше 40°) имеются размывы грунта глубиной до 10 см, обнажение и деформация георешетки; в начале сезона всходы газонной травы разреженные, в конце сезона растения не достигли фазы зрелости; травяной покров остался не сомкнут. Повреждения почвенного покрова требуют восстановления, то есть дополнительных финансовых расходов и трудозатат.

Опытные участки снеготаяние перенесли удовлетворительно, размывы грунта отмечены лишь на участке, однократно обработанном криогелеобразующим раствором. Максимально эффективным метод

показал себя на склонах крутизной до 30-40 ^{0}: в конце сезона получено сомкнутое газонное покрытие, растения достигли фазы созревания семян, сформировался прочный дерн (рисунок). Для склонов с крутизной свыше 45 ^{0} целесообразно изменить технологию оформления – не до конца заполнять георешетки грунтом перед высевом трав, чтобы укрывающий слой торфо-песчаной смеси не скатывался со склонов, либо использовать технологию гидропосева. Двукратное нанесение криогелеобразующего раствора показало свою эффективность.



Контрольный участок (сентябрь 2015)



Опытный участок (сентябрь 2015)

Рис. 1 Внешний вид контрольного и опытного участков через год после обработки криогелем

Таким образом, можно констатировать, что интродукция различных видов растений в городах ЯНАО с применением метода криоструктурирования прошла успешно. В целом, криоструктурирование почвы может применяться для облегчения адаптации древесых и кустарниковых растений-интродуцентов к новым для них климатическим условиям Крайнего Севера, защищая их от вымерзания в зимний период и почву от эрозионных процессов.

Криогели химически инертны и биологически нейтральны, поэтому экологически безопасны для окружающей среды и могут быть использованы в городском озеленении. Предложенная методика технологична, экономична и может применяться на обширных эродированных территориях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев А.В. Комплексирование методов для защиты территории от эрозионных процессов // Промышленное и гражданское строительство. – 2007. – №9. – С. 48–54.
2. Елисеев А.В., Чеверев В.Г. Метод защиты дисперсных грунтов от эрозии // Криосфера земли. – 2008. – Т.8. – №3. – С. 36–40.
3. Месяц С.П., Волкова Е.Ю. Технология консервации промышленных отходов. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – № 4. – 2009. – С. 106–116.
4. Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Филатов Д.А., Фуфаева М.С., Жук Е.А., Бендер О.Г., Сигачев Н.П., Коновалова Н.А. Полевые эксперименты по применению криогелей с целью защиты почв от водной и ветровой эрозии // Проблемы агрохимии и экологии. – 2013. – № 2. – С.47–52.
5. Алтунина Л.К., Фуфаева М.С., Филатов Д.А., Сваровская Л.И., Ганн-Эрдэнэ Т. Применение криогеля для стабилизации почв, подверженных дефляции. // Криосфера Земли – 2013. – Т. 27. – № 3. – С. 83–88.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЯХ КУЗБАССА

Е.Р. Хабибулина, З.Р. Исмагилов, Н.В. Журавлева, С.А. Созинов
Научный руководитель: член-корр. РАН, д.х.н. З.Р. Исмагилов
Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ угля и углехимии СО РАН,
Россия, г. Кемерово, пр-т. Советский, 18, 650000
E-mail: khabibulina_er@mail.ru

DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN COALS KUZBASS

E.R. Khabibulina, Z.R. Ismagilov, N.V. Zhuravleva, S.A. Sozinov
Scientific Supervisor: corr.-member of RAS, Dr. Z.R. Ismagilov
Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science FRC of Coal and Coal Chemistry SB of RAS,
Russia, Kemerovo, Sovetskiy str., 18, 650000
E-mail: khabibulina_er@mail.ru

***Abstract**. Investigated coal samples various stages of metamorphism. On results of the study samples of coal by method NMR-spectroscopy, in a series of metamorphism of coal samples the factor of aromaticity is increases. Defined qualitative and quantitative composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in organic extracts coal by high performance liquid chromatography (HPLC).*

Уголь как объект изучения представляет собой сложное природное многокомпонентное вещество. Исследование экстрактов угля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет установить их качественный и количественный состав. К его компонентам также относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые являются экотоксикантам. Изучение содержания ПАУ в углях может быть актуально для определения степени токсичности сырья, продукции и атмосферного воздуха угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий [1].

Таблица 1

Угольные пробы месторождений Кузбасса, выбранные для исследования

№ п/п	Марка угля	Месторождение	Показатель отражения витринита (R_O)
1	Д	ООО «Шахта «Грамотеинская»	0,599
2	ДГ	ООО «Шахта «Листвяжная»	0,575
3	ГЖО	ЗАО «ТопПром»	0,786
4	ГЖО	ООО «Шахта «Чертинская Южная»	0,867
5	Ж	ООО «Шахта «С.Д. Тихого»	0,939
6	К	ЗАО «Стройсервис»	1,185
7	КС	ООО «Участок «Коксовый	1,130
8	КС	ООО «Участок «Коксовый»	1,314
9	ОС	ООО «Участок «Коксовый»	1,425

Для исследования выбраны пробы различных марок угля Кузнецкого угольного бассейна, представляющие почти полный ряд метаморфического превращения (Таблица 1).

Для определения изменений, происходящих в структуре углей различной степени метаморфизма, были сняты спектры высокого разрешения ^{13}C в твердом теле методом ЯМР-спектроскопии (Bruker Avance III 300 WB). Химические сдвиги указывались относительно тетраметилсилана. На спектрах ^{13}C-ЯМР исследуемых угольных образцов присутствуют максимумы поглощения соединений углерода (Таблица 2). Определялась относительная доля каждой группы углеродных атомов и рассчитывалась степень ароматичности (fa) как: $(C_{Ar}\text{-}O + C_{Ar} + C_{Ar}\text{-}H)/100$.

Таблица 2

Результаты исследования угольных образцов методом ЯМР-спектроскопии

Содержание углерода в структурных фрагментах, % отн.	Мак-симум ppm	Порядковый номер образца и марка угля									f_a
		№1 Д	№2 ДГ	№3 ГЖО	№4 ГЖО	№5 Ж	№6 К	№7 КС	№8 КС	№9 ОС	
CH_3–	0–25	1,68	1,59	2,61	3,99	5,78	3,67	4,7	3,52	3,82	0,68
-CH_2-	25–51	27,55	28,4	23,97	22,55	19,56	11,41	12,59	10,77	11,03	0,69
OCH_3	51–67	2,03	0,97	—	0,21	—	—	—	—	—	0,73
C-O-C	67–93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,73
C_{Ar}-H	93–129	31,85	30,65	46,79	49,46	46,5	64,18	64,48	63,94	63,63	0,75
C_{Ar}	129–148	34,15	35,60	22,48	20,64	26,60	17,10	18,05	19,49	19,96	0,85
C_{Ar}-O	148–171	2,32	2,29	3,97	3,14	1,56	3,63	1,19	2,27	1,55	0,83
COOH	171–187	0,42	0,48	0,18	—	—	—	—	—	—	0,86
C=O	187–235	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,85

Примечание: «—» - не обнаружено данных структурных фрагментов, содержащих углерод.

В ряду метаморфизма угольных образцов возрастает вклад содержания углерода в структурных фрагментах от ароматических колец; пропорционально уменьшается вклад от концевых атомов алкильных фрагментов (CH_3-) и кислородсодержащих групп. Степень ароматичности возрастает.

Для определения ПАУ в исследуемых образцах, навеску угля дважды экстрагировали органическим растворителем дихлорметаном (ДХМ) в ультразвуковом поле, после чего проводили замену растворителя на ацетонитрил. Качественное и количественное определение ПАУ в экстрактах осуществлялось методом ВЭЖХ на приборе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония) (Таблица 3).

Таблица 3

Содержание ПАУ в пробах угля разной степени метаморфизма после экстракции ДХМ, мкг/кг

Соединения класса ПАУ	Содержание ПАУ, мкг/кг								
	№1 Д	№2 ДГ	№3 ГЖО	№4 ГЖО	№5 Ж	№6 К	№7 КС	№8 КС	№9 ОС
Фенантрен	< 6,0	14,3	86,2	50,6	33,0	204,2	199,6	103,2	124,9
Пирен	37,1	1,3	14,0	12,6	19,6	69,2	66,2	6,7	32,1
Бенз(а)антрацен	89,5	9,2	21,6	5,2	7,8	16,4	34,2	4,3	3,1
Хризен	< 3,0	< 3,0	< 3,0	17,9	11,9	62,6	59,6	32,4	28,0
Бенз(b)флуорантен	< 6,0	6,2	13,0	26,0	18,8	11,0	24,8	7,6	5,6
Бенз(а)пирен	< 1,0	3,6	24,6	6,6	4,4	< 1,0	47,6	24,3	21,4
Σ ПАУ	126,6	34,6	159,4	118,9	95,5	363,4	432,0	178,5	215,1

Проведенный анализ, указал на наличие в углях канцерогенного вещества – бенз(а)пирена (его содержание находится в диапазоне 3,6–47,6 мкг/кг). Доминирующим представителем ПАУ является 3-ядерный фенантрен, его содержание в образцах превалирует над другими соединениями класса ПАУ.

По результатам исследования выявлена закономерность суммарного содержания ПАУ от показателей отражения витринита (R_O), имеющая вид близкий к параболической зависимости. При этом наибольшее содержание зафиксировано для R_O=1,185–1,310 % [2]. С ростом стадии метаморфизма углей количество ароматических ядер и количество атомов углерода в них быстро возрастают, уменьшается удельное количество функциональных групп (что подтверждается результатами ЯМР-спектроскопии) и вследствие этого происходит сближение ароматических ядер. Эта закономерность проявляется в содержании ПАУ: при увеличении зрелости угля – увеличивается концентрация исследуемых соединений, достигая максимума для углей марок К, КС, где Σ(ПАУ)=363,4–432,0 мкг/кг (Рис. 1). При дальнейшем переходе к тощим углям система становится жестко связанной и химически мало реакционноспособной, это выражается в уменьшении суммы ПАУ.

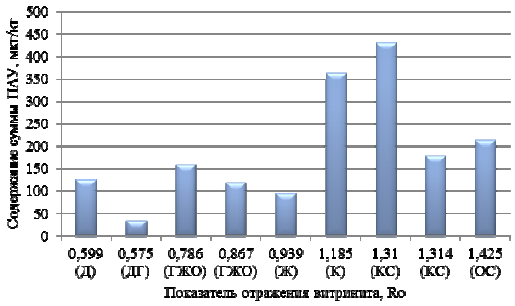


Рис.1. Зависимость суммарного содержания ПАУ в угольных образцах различной степени метаморфизма от показателей отражения витринита (R_O)

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- По данным анализа ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C установлено, что в ряду метаморфизма угольных образцов степень ароматичности возрастает.
- По результатам ВЭЖХ выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ при увеличении зрелости углей, имеющая вид близкий к параболической зависимости. При этом наибольшее содержание зафиксировано для R_O=1,185–1,310 %.
- В пробах угля обнаружено канцерогенное вещество – бенз(а)пирен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laumann, S., Micic, V., Kruge, M.A., Achten, C., Sachsenhofer, R.F., Schwarzbauer, J., Hofmann, T. (2011). Variations in concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin. Envaronmental pollution, vol. 159. pp. 2690–2697.
2. Басова Е.М., Иванов В.М. Современное состояние высокоэффективной жидкостной хроматографии полициклических ароматических углеводородов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2011. – Т. 52. – № 3. – С. 163–174.

THE APPLICATION OF EXTERNAL FIELDS TO MANUFACTURING NEW MMC BASED ON ALUMINUM ALLOY REINFORCED WITH ScF_3 NANOPARTICLES WITH NEGATIVE COEFFICIENT OF THERMAL EXPANTION

M.G. Khmeleva, A.P. Khrustalyov, S.A.Vorozhtsov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050
e-mail: khmelmg@gmail.com

ПРИМЕНЕНИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ SCF_3 С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

М.Г. Хмелева, А.П. Хрусталёв, С.А. Ворожцов
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н., А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
e-mail: khmelmg@gmail.com

Аннотация. *Были получены нанокомпозитные материалы на основе алюминиевого сплава АК7, упрочненные наночастицами ScF_3 (с отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР)) с использованием ультразвуковой обработки и последующей отливкой в кокиль. Структура и физико-механические свойства литых сплавов были исследованы с помощью оптической и электронной микроскопии, так же проведены испытания на твёрдость и растяжение.*

Introduction

Aluminum based metal matrix composites (MMC) reinforced with non-metallic particles are nowadays of great interest in various fields of technology due to their high specific strength, hardness, durability etc [1-3]. Casting is the most versatile method of production of such composite materials. A commercial A356 alloy (Al–Si–Mg system) is one of the possible matrix variants. The A356 cast alloy due to good castability, welding characteristics, corrosion resistance and perfect mechanical properties has a wide range of applications including automotive and aerospace industry [1]. Micro- and nano-sized particles of oxides, carbides, borides etc. can be used as reinforcing particles [4]. High efficiency of using high-modulus thermally stable compounds particularly Al_2O_3 and SiC is pointed out in a number of works [4, 5]. In the case of optimal reinforcement loading and distribution the following can be achieved for light alloys: wider working temperature range, significant improvement of strength, Young's modulus, wear resistance, and reduced thermal expansion. However, in the majority of cases particles with the average size of up to 10 μm are used with a considerable loading of 5 to 20% [6]. There is a good reason to believe [3], that the reduction of the average particle size to several tens of nanometers will make it possible to enhance the properties of Al-based MMC at a much lower loading.

A relevant method of such reinforcement consists in embedding of new ScF_3 nanoparticles (material with negative coefficient of thermal expansion (NTE)) into the soft Al matrix.

It is well known [3, 7], that direct introduction of non-metallic particles (especially nanosized ones) into liquid metal is very challenging due to the fact that they are prone to agglomeration and flotation caused by their poor wettability by the liquid metal. This problem can be solved using the impact of external fields on the metallic melt. External fields (e.g. ultrasonic cavitation) can facilitate wetting of the particles, breaking down the particle agglomerates and homogeneous distribution of the particles throughout the melt volume and, eventually, throughout the billet structure.

Experimental

In order to improve wettability, nanopowder ScF_3 were premixed with pure Al powder (with particle size ~20 μm) in an ultrasonic bath for 10 minutes, and then the powder mixture was dried in air. ScF_3 nanoparticle content in a powder mixture with the aluminum was 50 wt.%. Then the powder mixtures were packed in rod-shaped shell using aluminum foil. In fact, these rods were a master alloys, but not so as dense as, for example, in [3]. These rods were heated in the furnace up to 200°C for 1 hour and then introduced into the cavitation zone in the melt. Then, the master alloy Al-20 wt% ScF_3 was introduced into the ultrasonic cavitation zone in the melt, directly under the sonotrode. The nominal nanoparticles content in the alloy was 0.2 and 1 wt.%.

Results and discussion

According to this data, the average crystallite size (defect-free region of the crystal) in the ScF_3 powder was 80 nm, and the micro-distortion of the crystal lattice was 5.1×10^{-4}.

As it can be seen the particles in the powder are separated even in agglomerates and have a regular no spherical shape. Average particle size $\tilde{a}_n$=55 nm; surface average size $\tilde{a}_s$ = 62 nm; mass average size $\tilde{a}_m$ = 70 nm.

ScF_3 nanoparticles are promising as reinforcing particles for introduction into an Al alloy. The master alloy containing 20 wt% of nanoparticles was introduced into the Al melt with simultaneous ultrasonic processing. The microstructure of an A356+ScF_3 alloy is given in Fig. 1 (a,b). As it can be seen there are small pores up to 30 μm in size in the as-cast structure. Note that the grain size and general microstructural appearance of the alloy did not change. The residual porosity of as-cast alloys and composites did not exceed 5%. X-ray structural analysis shows that the average crystallite size in reference alloy for aluminum phase was 80 nm, and the micro-distortion of the crystal lattice was 1.4×10^{-3}. The introduction of nanoparticles ScF_3 leads to increase of crystallite size up to 150 nm and accompanied increasing of micro-distortion of the crystal lattice up to 3.1×10^{-3}.



(a) (b)

Fig. 1. Optical images of the as-cast composite material A356 (a), A356+0.2 wt% ScF_3 (b)

As it can be seen, the introduction of 0.2 and 1% ScF_3 nanoparticles into the alloy leads to simultaneous improvement of yield strength, ultimate tensile strength and ductility, but decreases the Young's modulus. Moreover, alloy hardness also increases from 63 to 72 HV (Table 1). The structure of the MMC is still far from

being optimal with porosity. The simultaneous increase in strength and ductility can be attributed to a more homogeneous strain distribution upon deformation due to the interaction of dislocations with the particles.

Table 1

Mechanical Properties of an A356 alloys

	Hardness, HV	Tensile strength, MPa	Elongation, %
A356 reference	63	150	1.4
A356+0.2% ScF_3	65	195	4.2
A356+1% ScF_3	72	215	4

Concluding remark

The introduction of master alloy with ScF_3 nanoparticles in the aluminum melt with simultaneous ultrasound treatment leads to the improvement in the ultimate tensile strength and ductility of the resultant MMC. Alloy hardness also increases from 63 to 72 HV. Further work is needed on the optimizing the technology of master alloy introduction into the liquid matrix.

The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the Federal Target Program. Agreement No. 14.587.21.0019 (Unique identifier RFMEFI58715X0019).

REFERENCES

1. Lua J, Mua Y, Luob X, Niua J. (2012). A new method for soldering particle-reinforced aluminum metal matrix composites. Materials Science and Engineering: B, volume 177, no 20, pp. 1759–1763.
2. Sillekens W.H., Jarvis D.J., Vorozhtsov A., Bojarevics V., Badini C.F., Pavese M., Terzi S., Salvo L., Katsarou L. and Dieringa H. (2014). The ExoMet Project: EU/ESA Research on High-Performance Light-Metal Alloys and Nanocomposites. Metallurgical and Materials Transactions A, volume 45, no 8, pp. 3349–3361.
3. Vorozhtsov S. A., Eskin Dmitry G., Tamayo J., Vorozhtsov A. B., Promakhov V. V., Averin A. A., Khrustalyov A.P. (2015). The Application of External Fields to the Manufacturing of Novel Dense Composite Master Alloys and Aluminum-Based Nanocomposites. Metallurgical and Materials Transactions A. volume 46, no7, pp. 2870–2875.
4. Vorozhtsov S., Zhukov I., Vorozhtsov A., Zhukov A., Eskin D. and Kvetinskaya A. (2015). Synthesis of Micro- and Nanoparticles of Metal Oxides and Their Application for Reinforcement of Al-Based Alloys. Advances in Materials Science and Engineering, article ID 718207, 6 pages
5. Yang Y. and Li X. (2006). Ultrasonic Cavitation Based Nanomanufacturing of Bulk Aluminum Matrix Nanocomposites. J. Manuf. Sci. Eng, volume 129, no 3, pp. 497–501.
6. Lloyd D.J. (1994). Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. International Materials Reviews, volume 39, no 1.
7. Tamayo-Ariztondo J., Madam S.V., Djan E., Eskin D.G., Babu N.H. and Fan Z., Grandfield J. (2014). Nanoparticles Distribution and Mechanical Properties of Aluminum-Matrix Nano-Composites Treated with External Fields. Light Metals, pp. 1411–1415.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РАФИНИРОВАННЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ

В.С. Хорохорин[1], Н.И. Косова[2], Е.Ю. Карташов[1], Ю.Н. Макасеев[1], П.Б. Молоков[1]

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Л. Софронов[1]

[1]Северский технологический институт НИЯУ МИФИ,

Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65, 636036

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: VLSofronov@mephi.ru

RESEARCH OF THE PRODUCTION PROCESS OF REFINED ALLOY MATERIALS AND ADDITION ALLOYS ON THE BASIS OF RARE-EARTH METALS

V.S. Khorokhorin[1], N.I. Kosova[2], E.Y. Kartashov[1], Y.N. Makaseev[1], P.B. Molokov[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.L. Sofronov[1]

[1]Seversk Technological Institute NRNU MEPhI, Russia, Seversk, Communistic prospectus, 65, 636036

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: VLSofronov@mephi.ru

Abstract. *Rare-earth permanent magnets on the basis of the neodymium-iron-boron system are the most promising for they have the highest magnetic and operating characteristics. These magnets are produced from alloys having the respective chemical composition with the help of the powder metallurgy technology. One of the methods of synthesis of magnetic alloys is fluoride technology which includes the following basic stages: fluorination of raw materials (oxides, metal concentrates, waste products of magnetic or other productions) by means of elemental fluorine or other fluorinating agent, calcium-thermal out-of-furnace fluoride reduction with the production of compact ingots of alloys and addition alloys (magnetic materials) of the desired composition and the production of magnets with the help of the technology mentioned above. The paper presents the results of investigation on the production of magnetic alloys with the help of fusion of specific components as well as the results of investigation on the refinement of magnetic materials, obtained by the out-of-furnace reduction, by means of their induction refining that allows producing materials of higher quality for the production of high-energy permanent magnets (HEPM).*

Анализ результатов получения сплавов внепечным кальциетермическим восстановлением фторидов показывает, что в ряде случаев в процессе восстановительной плавки (ВП) получаются сплавы, отличающиеся по химическому и фазовому составам от требуемых по техническим условиям для изготовления магнитов и обладающие нетоварным видом, что недопустимо [1, 2]. Для коррекции состава магнитной продукции, а также для получения магнитных сплавов Nd-Fe-B из лигатур Nd-Fe предлагается использовать индукционный переплав, который в настоящее время применяется в основном для получения магнитных сплавов из индивидуальных компонентов.

Индукционный переплав магнитных материалов позволяет получать материалы требуемого состава и качества, повысить их коррозионную стойкость, удалив из материалов, полученных методом внепечной восстановительной плавки, частички шлака и примесей, а также добиться более равномерного распределения легирующих компонентов по слитку сплава [3].

Исследования проводили на вакуумной индукционной установке ЛК140-2, представленной на рис. 1, с емкостью тигля для материалов 140 см^3. Установка представляет собой преобразователь частоты с индуктором, охлаждаемым водой. Внутри индуктора расположена теплоизоляционная вставка с рабочим тиглем. Для донного розлива металла используется пружинный механизм, прижимающий шток к сливному отверстию тигля и поднимающий его при нажатии.

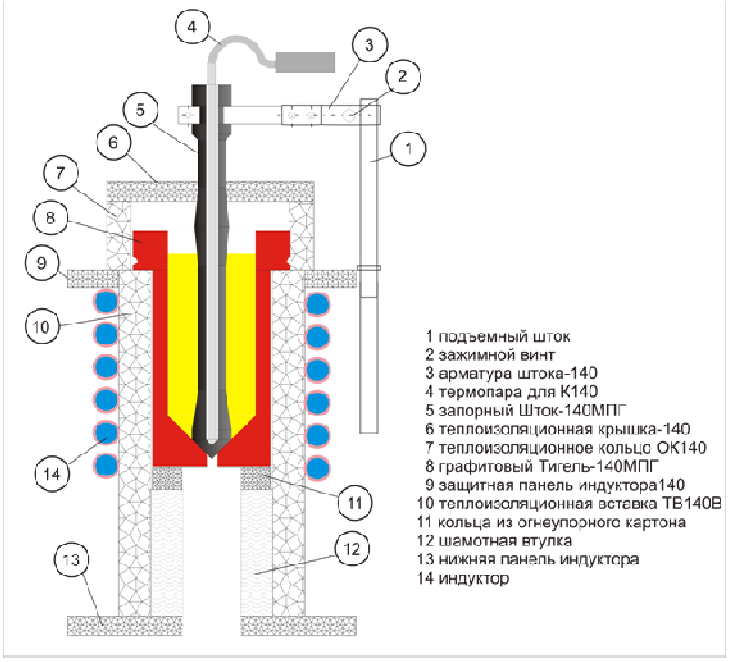


Рис. 1. Устройство плавильной камеры и ее элементы

На установке были проведены следующие исследования:

1) процесса получения магнитных материалов методом плавки индивидуальных компонентов;
2) рафинирования магнитных сплавов и лигатур, полученных внепечным восстановлением.

Получение магнитных материалов (Fe-Nd-B-легирующие компоненты (ЛК))

Выплавку сплавов осуществляли по следующей схеме:

- в набивной тигель из электрокорунда установки первоначально загружали железо в соответствии с композицией сплава и вакуумировали камеры печи до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.;
- осуществляли индукционный нагрев печи до полного расплавления железа с выдержкой расплава до полной дегазации системы при температуре (1560 ± 10) °С;
- подавали в камеру печи аргон для уменьшения летучести РЗМ и устранения вскипания расплава до давления 150-200 мм рт. ст.;

- загружали диспрозий и другие легирующие компоненты, после чего проводили индукционный нагрев системы до их полного растворения с выдержкой расплава при температуре (1510 ± 10) °С;
- уменьшали мощность печи до затвердевания расплава с образованием «корочки»;
- загружали неодим, и после полного его расплавления расплав выдерживали при температуре (1420 ± 10) °С в течение 5 мин;
- загружали ферробор и после полного расплавления ферробора расплав выдерживали при температуре (1350 ± 10) °С в течение 5-10 мин.;
- уменьшали мощность печи до затвердевания расплава с образованием «корочки»;
- проводили контрольный замер температуры и осуществляли заливку расплава в изложницу;
- остывание слитка проводили в атмосфере аргона при остаточном давлении в камере 150-200 мм рт. ст. в течение до 6 ч.

Исходными шихтовыми материалами для выплавки магнитных сплавов в индукционной печи являлись: неодим (НМ-3 ТУ 48-4-205); диспрозий (ДиМ 3 ТУ 48-4-214); железо ЖР-008 (ТУ 14-1-2033); кобальт К0 (ГОСТ 123); ферробор ФБ-10 (ГОСТ 14848); титан ВТ1-0; алюминий А99.

Рафинирование магнитных сплавов и лигатур, полученных по внепечной фторидной технологии

Методика проведения исследований заключалась в следующем. Шихтовой материал загружали непосредственно в тигель в виде цельных слитков или их кусков, туда же помещали легирующие добавки. Камеру вакуумировали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., включали обогрев печи и при достижении температуры (900-950) °С в плавильную камеру подавали Ar до давления 0,08-0,09 МПа и нагрев продолжали до температуры (1300-1500) °С. После расплавления материалов систему выдерживали при этой температуре в течение 5-7 минут для усреднения химического состава и рафинирования материала. Затем поднимали шток (1) и расплав сливали в кристаллизатор.

Рафинировочному индукционному переплаву по вышеописанной методике подвергали следующие материалы: базовые магнитные сплавы состава $Nd_2Fe_{14}B$, сплавы с повышенным до 35 %-м содержанием неодима и лигатуры Nd-Fe различного состава. Легирование материалов проводили диспрозием, тербием, кобальтом и другими элементами.

В докладе будут приведены составы полученных слитков магнитных сплавов и лигатур и их основные физико-химические характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nefedov R., Sachkov V., Anufrieva A., Sofronov V. Study of the Process of Obtaining the Initial Metal Fluorides for the Production of High-energy Permanent Magnets by Dry Fluoride Technology // OSAKA, JAPAN Conference Proceeding Annual Conference on Engineering and Technology. − 2014. – P. 521.
2. Sofronov V., Buynovskiy A., Makaseev Yu., Smolkin P. Fluoride technology for obtaining magnetic materials based on Nd-Fe-B. Kinetics of fluorination processes of neodymium and iron oxides // Procedia Chemistry (ELSEVIER). − 2014. – P. 158–164.
3. Сидоров Е.В. Отливки магнитов с монокристаллической и столбчатой структурами. Теория и практика изготовления. – Владимир: Изд-во Транзит-ИКС, 2007. − 164 с.

USING BURNABLE ABSORBER IN THORIUM REACTOR

D.A. Khrapov, Yu.Yu. Kovalyova

Scientific Supervisor: Ass. Prof, Dr Yu.B. Chertkov

Language Adviser: Yu.Yu. Kovalyova, PhD

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: cheshirskyvolk@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫГОРАЮЩЕГО ПОГЛОТИТЕЛЯ В ТОРИЕВОМ РЕАКТОРЕ

Д.А. Храпов, Ю.Ю. Ковалёва

Научный руководитель: доц., к. ф.-м.н. Ю.Б. Чертков

Языковой консультант: доц., к. п. н. Ю.Ю. Ковалёва

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет,

Россия, Томск, ул. Ленина 30, 634050

E-mail: cheshirskyvolk@mail.ru

Аннотация. *В качестве выгорающего поглотителя в ториевом реакторе предлагается использовать диборид циркония, напылённый на оболочку твэла. При различной толщине напыления для различного по нуклидному составу топлива были исследованы поведение запаса реактивности, энерговыработка и изменение жёсткости спектра нейтронов в течение кампании.*

Использование выгорающего поглотителя в ториевом реакторе за счет ужесточения спектра нейтронов в топливе приводит к росту наработки вторичного топлива, в связи с чем было проанализировано изменение нуклидного состава топлива в течение времени работы реактора.

There are a few reasons for using thorium into the fuel cycle. Firstly, the world's reserves of thorium are 4–5 times bigger than uranium reserves. Secondly, thorium deposits are more widely spread than uranium ones. This is especially important for the Russian Federation, where uranium resources are said to be enough only for the next 20 years. As for thorium reserves, they are largely concentrated in Siberia, exactly near the cities of Novokuznetsk and Tomsk (Tuganskoe deposit of thorium, titanium, zirconium) [1].

The possible way of using thorium in a high-temperature gas-cooled low power reactor was considered in [2]. Extreme fuel burn-up can be reached with a relatively low reactivity margin at the cost of using thorium-plutonium compositions and microencapsulated fuel, dispergated in graphite matrix. A burnable absorber can significantly decrease reactivity margin of such a type of reactor. The present article introduces a possible way of utilising burnable absorber in a thorium keeping reactor VVER-1000.

Nowadays, the process of improvement of VVER-1000 involves actions of enlarging nuclear fuel burn-up of. High burn-up is determined by an extended fuel cycle. It becomes possible to extend a fuel cycle by enlarging reactivity margin. However, high reactivity margin needs to be balanced at the begining of the campaign. Using a burnable absorber deposited on the fuel cladding allows both balancing excess reactitvity margin and regulating neutron spectrum hardness [3].

Zirconium diboride was used as a burnable absorber deposited on the fuel cladding. By varying the thickness of ZrB_2, energy output, reactitvity margin and changes in neutron spectrum hardness were investigated.

The computational model was represented by an infinitly high elementary cell of VVER-1000 which consisted of a fuel rod and a coolant surrounding the fuel rod. To make computations, a real hexagonal cell was substituted with an equivalent cylindrical one, the cross section area of which was identital to that of the real hexagonal one.

The fuel cladding of VVER-1000 was made of zirconium alloy with the outer diameter of 0.91cm and thickness of 0.65cm. The burnable absorber was deposited on the surface of the fuel cladding. The fuel rod diameter was as of 0.78 cm and the axial bore diameter was as of 0.14 cm. The fuel rods spacing equalled to 1.275 cm.

Neutron-physical computations were performed be means of one-dimentional program WIMS-ANL with a 69-group of neutrons database ANL (WIMSD-5 with database ENDF/B-VI.7).

To implement the thorium fuel cycle, the uranium and plutonium fissile isotopes were used as initial compositions, which lead to the further testing of different fuel compositions [4].

The analysis of reactivity margin dependence on energy output for different compositions allowed us to make very important conclusions. Firstly, the maximum energy output could be reached with the uranium fueled reactor (enrichment 90%). Secondly, the less significant energy output was reached by utilizing a triple composition UO_2+PuO_2+ThO_2 (with uranium enrichment up to 90%). Finally, the composition of PuO_2+ThO_2 would make the alternative with the least significant energy output.

It is more efficient to deposit the burnable absorber on the fuel cladding rather than on the surface of the fuel tablet, since this allows enlarging the mass of the burnable absorber. According to Figure 1, the initial reactivity margin decreases with the increase of the thickness of the burnable absorber in uranium-thorium fuel. Full energy output remains approximately the same for different thickness of ZrB_2 due to boron burning.

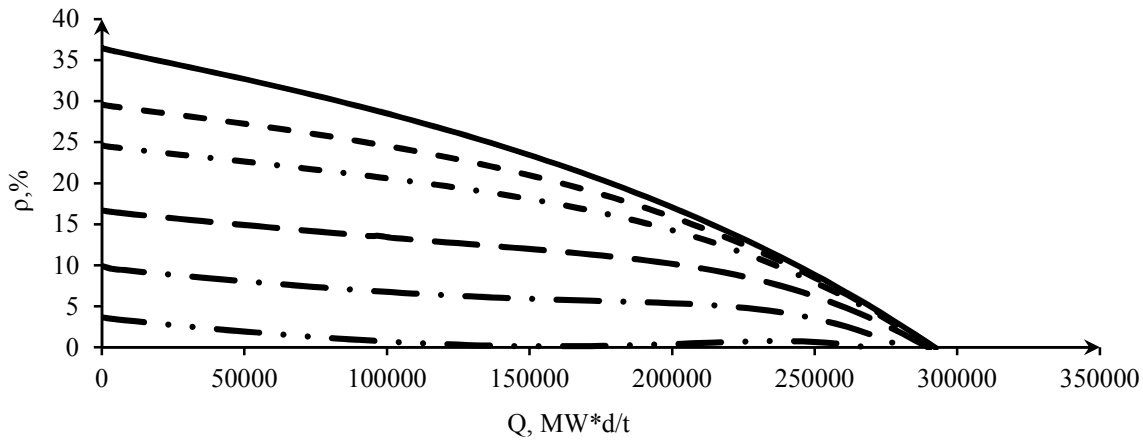


Fig 1. Reactivity margin dependence on energy output for UO_2-ThO_2(1:1) fuel composition with the burnable absorber:

0 μm, 50 μm, 100 μm, 200 μm, 300 μm, 400 μm

Comparative studies with the plutonium-thorium composition were also performed. The findings are presented in Figure 2. To decrease the initial reactivity margin up to 15–17% for PuO_2-ThO_2 fuel, 400-500 μm thickness of deposited ZrB_2 is required. As far as UO_2-ThO_2 fuel is concerned, 400 μm thickness of the deposited burnable absorber is considered to be enough to decrease the initial reactivity margin by 4%.

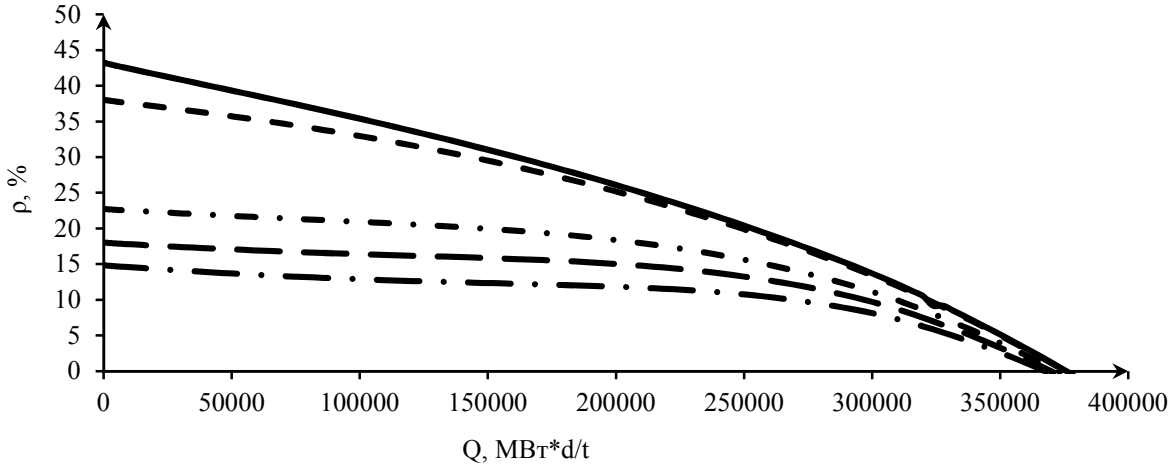


Fig 2. Reactivity margin dependence on energy output for PuO_2-ThO_2 (1:1) fuel composition with the burnable absorber:

0 μm, 50 μm, 300 μm, 400 μm, 500 μm

The application of the burnable absorber in the thorium reactor accompanied by hardening the neutron spectrum contributes to the fertilization growth. Thus, the concentration of Th-232 decreases faster in the presence of the burnable absorber rather than without it. The concentration of Pu-241 increases in time, as well as the concentration of Pu-239. In addition, the rate of Pu-241 accumulation increases in the end of the campaign in the presence of ZrB_2 rather than without it.

It is possible to minimize the decrease of reactivity margin and maintain it within a long period of time by using optimal thickness of the burnable absorber (200 μm for uranium-thorium fuel, 300-500 μm for plutonium-thorium fuel). This period of time will be enough to provide stable work of the nuclear reactor.

A high reactivity margin is required to provide a long-term campaign for the conventional reactor. A long-term campaign for the reactor containing a burnable absorber can be obtained with a low reactivity margin.

Zirconium diboride proved itself as a potentially applicable material for realization of uranium-thorium and plutonium-thorium cycles.

REFERENCES

1 Perspective nuclear fuel cycles and new generation reactors / Edited by V. I. Boyko. (2003). Tomsk: Publisher TPU, P. 2. 287 p.

2 Shamanin I.A., Chertkov Y. B., Bedenko S. V., Gubaydulin I. E. (2015). Gas-Cooled Thorium Reactor with Fuel Block of the Unified Design //Advances in Materials Science and Engineering., vol. 2015, Article ID 392721, 8 p. doi:10.1155/2015/392721.

3 Davahara Saadu. Use of burnable absorbers in VVER-type reactors. (2006). Candidate Dis.: 05.14.03. Moscow, p. 13.

4 Pat. 2131626 RF, G21C3/20, G21C3/326, G21C7/04, G21C3/00 – Nuclear fuel tablet (its variants), process of deposition and facility for demonstration an embodiment of invention / B. S. Mitin and other. Stated: 27.08.1996, Retrieved: 10.06.1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ

К.А. Хрусталева

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.А. Воронова

Томский политехнический университет,

г. Томск, 635050, пр. Ленина, 30

E-mail: k.khrustaleva@gmail.com

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF THE ALUMINUM OXIDE OBTAINED BY MODIFIED SOL-GEL SYNTHESIS

K.A. Khrustaleva

Scientific Superviser: associate professor, PhD G.A. Voronova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: k.khrustaleva@gmail.com

Abstract. *In this paper, nanopowders obtained by modified sol-gel syntesis were studied. The phase composition of the obtained powders was studied by X-ray diffraction (XRD); Adsorptive properties of these powders were studied by static adsorption from solutions. The anionic dye eosin was selected as adsorbate.*

Адсорбция микробиологических объектов, имеющих в водных средах отрицательный заряд поверхности, наиболее эффективно происходит на поверхностях, обладающих электроположительным зарядом. Однако, ряд таких адсорбентов весьма ограничен [1]. В настоящее время ведется поиск и разработка новых адсорбентов с электроположительным зарядом поверхности и способов их получения, таким адсорбентом может стать оксид алюминия, допированный соединениями переходных и s-элементов. В последнее время наиболее востребованной методикой получения наноматериалов является золь-гель синтез [2]. Традиционно в данном методе в качестве реактивов используют алкоголяты металлов, однако данные химические соединения достаточно дорогостоящи [3]. Однако, существуют золь-гель методики в которых используются недорогие реактивы, такие как соли металлов (нитраты, хлориды) и органические кислоты (лимонная, яблочная) или мочевина [4,5]. Поэтому целью данной работы является получение оксида алюминия золь-гель методом и изучение его адсорбционных свойств.

Образцы оксида алюминия получали по золь-гель технологии. В качестве исходных реактивов использовались нитрат алюминия ($Al(NO_3)_3 * 9H_2O$) и яблочная кислота ($C_4H_6O_5$). Полученный продукт был разделён на части и подвергнут термообработке при 600 ^oC, 700 ^oC, 800 ^oC, 900 ^oC в течение 2-х часов.

Фазовый состав образцов исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра XRD - 7000S Shimadzu (Япония).

При изучении адсорбционных свойств оксида алюминия использовался статический метод сорбции из растворов. Адсорбцию проводили при 22 ^oC. В качестве модельного адсорбата был выбран анионный

краситель эозин ($C_{20}H_6O_5Br_4K_2$). Исходную и равновесную концентрации адсорбатов определяли фотометрически с использованием спектрофотометра (Pd Spectrophotometer, Япония) при длине волны 490 нм.

В таблице 1 представлены результаты рентгенофазового анализа полученных образцов. Образец №3 представляет собой γ - Al_2O_3, в то время как в образце №4 обнаруживается присутствие α – модификации оксида алюминия. Образцы же под номерами 1 и 2 представляют аморфный оксид алюминия. Из рисунка 1(а,б) видно, что ярко выраженных пиков, определяющих о фазовый состав, нет. Так же на рентгенограммах присутствует значительный фон.

В отличие от образцов №1 и №2, образцы, отожженные при 800 и 900 ^{0}C, на рентгенограммах имеют ярко выраженные пики (рис.1 в,г), что свидетельствует о окристализовывании порошков с повышением температуры. Однако, на данных рентгенограммах также присутствует незначительный фон.

Таблица 1

Параметры и характеристики полученных порошков

№ Образца	Температура отжига, ^{0}C	Состав	Окр, нм
1	600	Al_2O_3 (аморф)	-
2	700	Al_2O_3 (аморф)	-
3	800	γ - Al_2O_3 - 100%	13,56
4	900	γ - Al_2O_3 - 92% α - Al_2O_3 - 8%	13,54 16,21

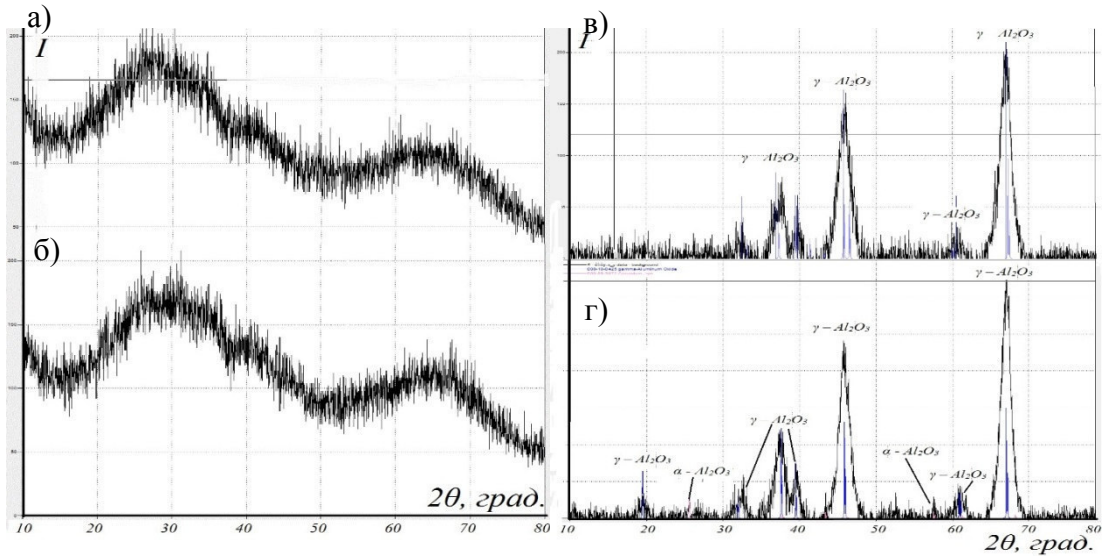


Рис.1. Рентгенограммы порошков Al_2O_3, термообработка при: а - 600°C; б - 700°C; в - 800°C; г - 900°C

Завершающим этапом работы с образцами оксида алюминия стало изучение адсорбционных свойств. Все синтезированные образцы оксида алюминия адсорбируют краситель эозин из водного раствора. Для перемешивания порошков в растворах эозина использовали ручное перемешивание и перемешивание в ультразвуковой ванне (WUC-A01H, Южная Корея). Из рисунка 2 видно, что порошки адсорбируют незначительное количество эозина. Наибольшую величину адсорбции демонстрирует образец №3 при концентрации эозина 12 мг/л (рис.2, в). При применении ультразвука (рис.3), все образцы показали большее значение адсорбции, чем в первом случае. Наибольшую адсорбционную способность проявил образец №4, причем во всем диапазоне концентраций эозина (рис.3в).

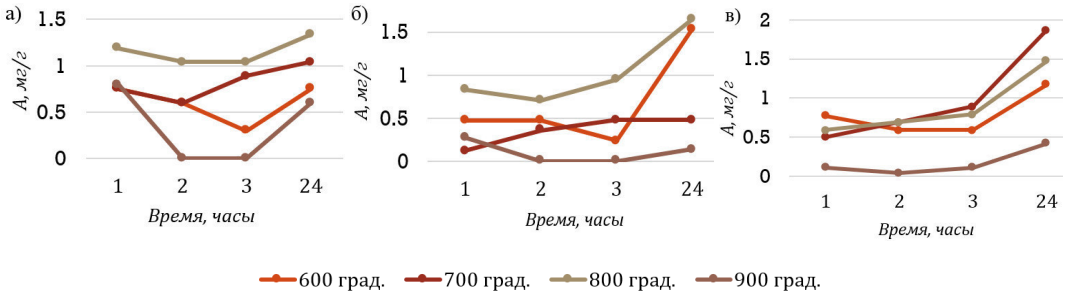


Рис.2. Зависимость величины адсорбции эозина от времени: а – при концентрации эозина 4 мг/л; б – при концентрации эозина 8 мг/л; в – при концентрации эозина 12 мг/л (ручное перемешивание)

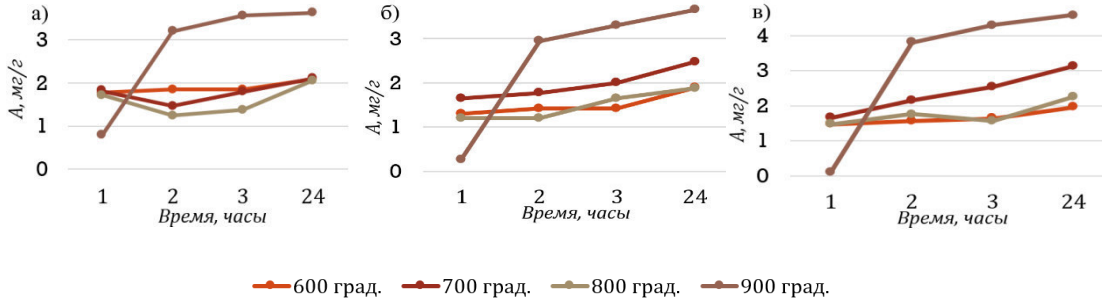


Рис.3. Зависимость величины адсорбции эозина от времени: а – при концентрации эозина 4 мг/л; б – при концентрации эозина 8 мг/л; в – при концентрации эозина 12 мг/л (ультразвуковое перемешивание)

Выводы:

1. Образцы полученных порошков обладают значительной способностью к адсорбции эозина, что говорит о положительном заряде поверхности частиц порошка.
2. Применение ультразвукового перемешивания, позволяет деагломерировать частицы порошка в растворе эозина, что сказывается на адсорбционной способности порошка – она увеличивается.
3. Установлено что, образец, и прошедший термообработку при 900 °С, характеризуется наибольшим значением адсорбции из всех исследованных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ложкомоев А.С., и др. Закономерности адсорбции микроорганизмов волокнистым сорбционным материалом, включающим частицы псевдобемита // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8973
2. Lashanizadegan M. Synthesis and surface modification of aluminum oxide nanoparticles // Journal of Ceramic Processing Research. – 2014. – Vol. 15. – No. 5. – P. 316~319
3. Angel JD. Synthesis and Characterization of Alumina-Zirconia Powders Obtained by Sol-Gel Method: Effect of Solvent and Water Addition Rate // Materials Sciences and Applications. – 2012. – No.3. – P. 650–657
4. Karim M R. Synthesis of γ-Alumina Particles and Surface Characterization // The Open Colloid Science Journal. – 2011. – No.4. – P. 32–36
5. TAN Hong-bin. Preparation of long alumina fibers by sol-gel method using malic acid // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. – No.21. – P.1563–1567

THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MG ALLOY REINFORCED WITH ALN NANOPARTICLES

A.P. Khrustalyov, S.A. Vorozhtsov, V.V. Promakhov
Research manager: professor, Dr. Sc. (Phys.-Math.), A.B.Vorozhtsov
National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia
e-mail: tofik0014@mail.ru

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИВЕВОГО СПЛАВА, УПРОЧНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

А.П. Хрусталёв, С.А. Ворожцов, В.В. Промахов
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н., А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
e-mail: tofik0014@mail.ru

Аннотация. *Цель настоящего исследования состояла в изучении влияния наночастиц нитрида алюминия на структуру и механические свойства магниевого сплава. Эксперимент заключался в введении в расплав магния порошка нитрида алюминия в количестве от 0,75 до 1,5%. Введение наночастиц в расплавленный металл осуществлялось под действием внешней вибрации. Исследование порошка нитрида алюминия проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа, а их морфология исследовалась при помощи электронной микроскопии. Показано, что введение частиц в количестве 1.5 % увеличивает свойства сплава более чем на 30 % по сравнению с исходным сплавом.*

Introduction

Modern development of aerospace and automotive industry determines the demand for Mg alloys with high specific strength. There is a number of promising approaches to achieving new properties of alloys based on Mg matrix. One of those is the development of new materials with heterogeneous structure by means of particle reinforcement of the matrix. Particle reinforcement blocks dislocation and grain boundary motion and effectively strength then the material at room and elevated temperatures. In this case the reinforcement effect is determined by the particle size, their volumetric concentration and spatial distribution. In the case of optimal reinforcement loading and distribution the following can be achieved for light alloys: wider working temperature range, significant improvement of strength, Young's modulus, wear resistance, and reduced thermal expansion. However, in the majority of cases particles with the average size of up to 10 μm are used with a considerable loading of 0.5 to 10% [1]. There is a good reason to believe [2], that the reduction of the average particle size to several tens of nanometers will make it possible to enhance the properties of magnesium alloys.

The objective is to study the structure and physico-mechanical properties of magnesium alloys reinforced with AlN nanoparticles.

Experimental

ZK51A magnesium alloy was melted in a graphite crucible with a total melt volume of 1000 g. The alloys were obtained by injecting nonmetallic nanoparticles into the molten metal [3] at 730 °C. Nanoparticles are introduced

into the stream of molten metal, then the metal is mechanically stirred (10 min) and poured into the mold with the cavity size of dia. 30 × 110 mm.

AlN nanoparticles (<100 nm) were synthesized using the Electrical Explosion of Wire (EEW) method [4,5]. The powders were characterized using a Philips SEM 515 scanning electron microscope (SEM) and JEM 2100 transmission electron microscope (TEM).

Phase composition and structural parameters of initial powders and obtained alloys were studied using diffractometers with Cu$K\alpha$ – radiation [6].

Flat tensile samples 1 mm thick with a gauge length of 40 mm were cut from cylindrical castings and tested in a tensile machine Instron 3369 at a strain rate of 2×10^{-4} s^{-1}.

Results and discussion

AlN powder consists of particles with irregular shape. An XRD analysis showed that the size of crystallites (coherent scattering region, i.e. defect-free area of the crystal) in AlN powder was 80 nm with the crystal lattice parameter 4.0519 Å and the crystal lattice microdistortion $<\varepsilon^2>^{1/2}$ 2.5×10^{-3}.

AlN-EEW nanoparticles are promising as reinforcing particles for introduction into an Mg alloy. Microstructure of alloys with different nanoparticle content is shown on Fig.1.

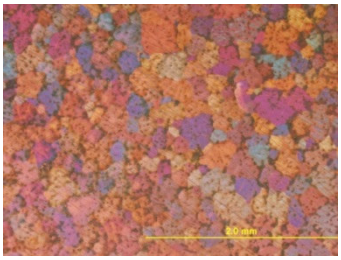


Fig. 1. SEM images of the Mg alloy Mg-0.75% AlN

The porosity of materials can be seen. The porosity volume of the base alloy comprises less than 5% as the pores are small. Larger pores are formed along with fine porosity in alloys containing nanoparticles, and the total pore volume and pore average size increases with the increase of nanoparticle content. In particular, the alloys containing 0.75% nanoparticles has volume of pores is 10%, and for alloy, containing 1.5% nanoparticles - 15%.

XRD analysis data of the Mg alloy are presented in table 1. The introduction of 0.75 wt% of AlN nanoparticles into the ZK51A alloy leads to an increase in Mg lattice parameter from 3.194 to 3.2026 Å and to a decrease of crystallite size from 276 nm to 100 nm..

Table 1

XRD analysis of Mg alloys

	Lattice parameter a, Å	Crystallite size, nm	Microdistortion of crystal lattice
ZK51A	3.1994	276	$2.6*10^{-4}$
ZK51A+0.75%AlN	3.2026	100	$4.8*10^{-4}$
ZK51A+1.5%AlN	3.2080	100	$4.8*10^{-4}$

As it can be seen, the introduction of 0.75% AlN nanoparticles into the alloy leads to simultaneous improvement of ultimate tensile strength and ductility. The simultaneous increase in strength and ductility can be attributed to a more homogeneous strain distribution upon deformation. It was suggested [7] that the presence of particles inside the grain envelope might lead to the deviation of a potential crack from the grain boundary into the bulk of the grain and to a larger involvement of the matrix in the deformation and fracture.

Table 2

Mechanical properties of Mg alloys

	Hardness, HV	Tensile strength, MPa	Elongation, %
Mg reference	55±2	150±10	7±1
Mg+0.75% AlN	53±5	220±10	18±1
Mg+1.5% AlN	59±2	195±10	17±1

Concluding remark

It was shown that the introduction of AlN particles into the alloy leads to an increase of mechanical properties (hardness, plasticity, tensile strength). Introduction of nanoparticles in the alloy increases the pore volume space from 5 to 15% and increased average pore size from 8 to 30 μm. The additional optimization of the Mg alloys obtaining process is required in order to reduce the porosity of the material.

Acknowledgements

The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the Federal Target Program. Agreement No. 14.578.21.0025 (Unique identifier RFMEFI57814X0025).

REFERENCES

1. Vorozhtsov S.A., Eskin D.G., Tamayo J., Vorozhtsov A.B., Promakhov V.V., Averin A.A., Khrustalyov A.P. (2015). The Application of External Fields to the Manufacturing of Novel Dense Composite Master Alloys and Aluminum-Based Nanocomposites. Metal and Mater Trans A, no. 46A, pp. 2870–2875.
2. Salehi M., Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J. (2014). Fabrication and characterization of functionally graded Al-SiC nanocomposites by using a novel multistep friction stir processing. Mater and Design, no. 63, pp. 419–426.
3. Quested T. E., Greer A. L. (2004). The effect of the size distribution of inoculants particles on as-cast grain size in aluminium alloys. Acta Mater, no.52 , pp. 3859–3868.
4. Lerner M., Tepper F., Ginley D. (2003). Nanoscience and Technologies. X APAM seminar and III conference “Materials of Siberia”, devoted to 10th anniversary of APAM Proceedings, pp. 134─135.
5. Ivanov Y.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S., Arkhipov V.A., Bondarchuk S.S., Vorozhtsov A.B. (2003). Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions. Propellants, Explosive, Pyrotechnics, no. 28 (6), pp. 319─333.
6. Williamson G.K., Hall W.H. (1995). X-ray line broadening from filed Al and W. Acta Metall, no. 1, pp. 22─31.
7. Belov N.A. (1995). Effect of eutectic phases on the fracture behavior of high-strength castable aluminum alloys. Metal science and heat treatment, no. 37(6), pp. 237–242.

СИНТЕЗ БОРИРЕНОВ РЕАКЦИЕЙ АЦЕТИЛЕНОВ С $BCL_3{\cdot}SME_2$, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ CP_2TICL_2

Л.И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Т.В. Тюмкина
Научный руководитель: член-корр. РАН, д.х.н. У.М. Джемилев
Институт нефтехимии и катализа РАН,
Россия, г. Уфа, просп. Октября, 141, 450075
E-mail: khusainova_ink@mail.ru

THE SYNTHESIS OF BORIRENES BY THE REACTION OF ACETYLENES WITH $BCL_3{\cdot}SME_2$ CATALYSED BY Cp_2TiCl_2

L.I. Khusainova, L.O. Khafizova, T.V. Tyumkina
Scientific Supervisor: Corresponding Member, Russian Academy of Sciences, U.M. Dzhemilev
Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS, Russia, Ufa, Prosp. Oktyabrya 141, 450075
E-mail: khusainova_ink@mail.ru

Abstract. *New method was developed of the synthesis of 2-alkyl(phenyl)-1-chloroborirenes via reaction of terminal acetylenes with $BCl_3{\cdot}SMe_2$ catalyzed Cp_2TiCl_2. The method is based on the boracyclopropenes (borirenes) formation resulting from transmetallation of titatanacyclopropenes arising from the reaction of terminal acetylenes with Cp_2TiCl_2.*

В последние годы напряженные трехчленные циклические борорганические соединения вызывают особый интерес исследователей благодаря уникальным оптическим и структурным свойствам [1]. Наличие вакантной *p*-орбитали на атоме бора делает их перспективными донорно-акцепторными материалами, используемыми в качестве органических светоизлучающих диодов, которые интенсивно внедряются в последнее время для создания систем освещения, приборов ночного видения, гибких органических дисплеев для промышленной и бытовой электроники. Однако, препаративных методов синтеза трехчленных борацикланов, описанных в литературе, не так много. Так, например, известен синтез 1,2,3-триарилбориренов фотооблучением (при 300 нм) диарил(арилэтинил)боранов в тетрагидрофуране [2]. Также известен способ получения бориренов фотолизом раствора $(OC)_5M{=}B{-}N(SiMe_3)_2$ (M=Cr, Mo) в присутствии ацетилена в течение 2-4 часов при комнатной температуре [3].

Недавно мы сообщали о синтезе 1-хлор(фтор)-2-замещенных бориранов (**1**, **2**) реакцией прямого циклоборирования *α*-олефинов с помощью $BCl_3{\cdot}SMe_2$ (или $BF_3{\cdot}$ТГФ) в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 [4, 5] (схема 1). Показано, что 1-хлор-2-замещенные бориараны (**1**) существуют в виде комплексов с SMe_2, а 1-фтор-2-алкилбориараны (**2**) образуются в виде ассоциатов с трифторидом бора (BF_3) (схема 1).

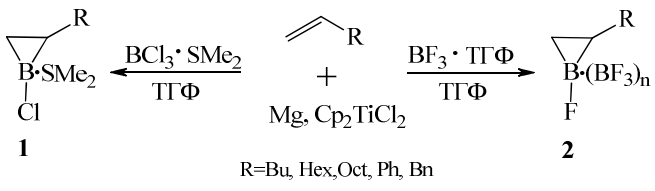


Схема 1

В продолжение наших исследований, а также с целью разработки препаративных методов синтеза новых классов непредельных трехчленных циклических борорганических соединений – бориренов, мы изучили реакцию $BCl_3 \cdot SMe_2$ с терминальными ацетиленами в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 (схема 2).

В качестве модельной реакции мы выбрали взаимодействие окт-1-ина с двукратным избытком $BCl_3 \cdot SMe_2$ в присутствии металлического магния (акцептор ионов хлора) и каталитических количеств Cp_2TiCl_2.

Установили, что при взаимодействии окт-1-ина с $BCl_3 \cdot SMe_2$ в условиях (окт-1-ин : $BCl_3 \cdot SMe_2$: Mg : [Ti] = 1 : 2 : 4 : 0.2, ТГФ, ~ 20°C, 14 часов) образуется 1-хлор-2-гексилборирен (**3**) с выходом 80 % (схема 2). Наилучшим катализатором в этой реакции является Cp_2TiCl_2.

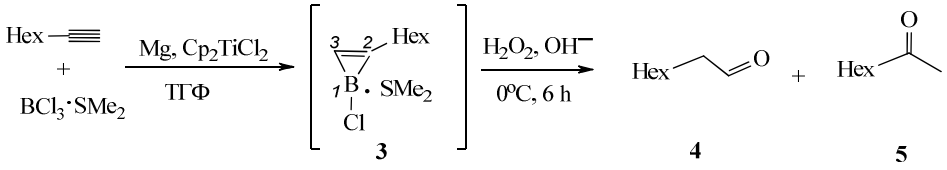


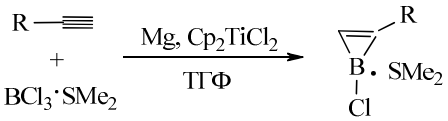
Схема 2

Мы идентифицировали 1-хлор-2-гексилборирен (**3**) методом мультиядерной ^1H, ^{13}C, ^{11}B ЯМР спектроскопии из реакционной массы. Единственный протон циклического каркаса борирена ($C^3\underline{H}$) проявляется при δ_H 6.60 м.д., а в HMBC эксперименте наблюдается взаимодействие указанного протона с четвертичным углеродным атомом (C^2) (δ_C 140.00 м.д.) и с углеродным атомом заместителя (δ_C 35.50 м.д.). Анализ HSQC эксперимента показал, что сигналу δ_H 6.60 м.д соответствует δ_C 128.76 м.д. Реакция проходит с полной конверсией исходного окт-1-ина.

Таким образом, с помощью двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC) при комнатной температуре были сделаны отнесения сигналов циклического остова и гексильного заместителя, и подтверждена структура 1-хлор-2-гексилборирена (**3**). Полученный борирен находится в комплексе с SMe_2, сигналы которого в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H проявляются при δ_C 18.90 м.д. и δ_H 1.19 м.д. В спектре ЯМР ^{11}B сигнал при δ_B 2.46 м.д., наблюдаемый в области тетракоординированного атома бора [6], мы отнесли к комплексу (**3**) с SMe_2.

Окисление полученной реакционной массы перекисью водорода в щелочной среде, согласно методу [7, 8], приводит к кетонам (**4**, **5**) в соотношении 1:1 (схема 2). Суммарный выход кетонов (**4**, **5**) составляет ~80%. Наличие кетонов (**4**, **5**) служит дополнительным подтверждением образования целевого 1-хлор-2-гексилборирана (**3**).

Для выяснения общего характера данной реакции мы исследовали взаимодействие $BCl_3 \cdot SMe_2$ с гекс-1-ином, дец-1-ином и фенилацетиленом под действием катализатора Cp_2TiCl_2 в описанных выше условиях. В каждом опыте были получены 1-хлорборирены (**6**–**8**) с выходами 68−80% (схема 3).



R=Bu (**6**), Oct (**7**), Ph (**8**)

Схема 3

На основании имеющихся в литературе данных, а также собственных экспериментальных результатов мы предположили, что образование замещенных бориренов (**3**, **6–8**) в реакции ацетиленов с $BCl_3 \cdot SMe_2$ под действием катализатора Cp_2TiCl_2 в присутствии металлического Mg происходит в выбранных условиях первоначально через стадию генерирования титанацена «Cp_2Ti», который взаимодействует с исходным ацетиленом с образованием титанациклопропена [9]. Переметаллирование последнего с помощью $BCl_3 \cdot SMe_2$ приводит к замещенному борирену с регенерацией исходного катализатора Cp_2TiCl_2.

Таким образом, нами впервые осуществлено прямое циклоборирование терминальных ацетиленов с помощью $BCl_3 \cdot SMe_2$ в тетрагидрофуране в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 с получением ранее труднодоступных 1-хлорбориренов. Реакция имеет общий характер и может быть с успехом использована для получения замещенных бориренов различной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, программа РФФИ (проект 14-03-00295).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braunschweig H., Herbst T., Rais D., Ghosh S., Kupfer T., Radacki K. Borylene-based direct functionalization of organic substrates:synthesis, characterization, and photophysical properties of novel π-conjugated borirenes. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – № 25. – P. 8989–8999.
2. Eisch J.J., Shafii B., Boleslawski M.P. Di-π-methane-like photorearrangements of α,β-unsaturated organoboranes in the synthesis of borirenes and boracarbenoid intermediates. // Pure & Appl. Chem. – 1991. – Vol. 63. – № 3. – P. 365–368.
3. Braunschweig H., Herbst T., Rais D., Seeler F. Synthesis of borirenes by photochemical borylene transfer from $[(OC)_5M{=}BN(SiMe_3)_2]$ (M=Cr,Mo) to alkynes. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44. – P. 7461–7463.
4. Хусаинова Л.И, Хафизова Л.О, Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. Первый пример синтеза бориранов реакцией *α*-олефинов с BCl3·SMe2, катализируемой $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$. // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – № 11. – С. 1551–1557.
5. Пат. 2561500 РФ. Способ получения 1-фтор-2-алкилборациклопропанов / Л.О. Хафизова, Л.И. Хусаинова, Т.В. Тюмкина, У.М. Джемилев. Заявлено 15.05.2014; Опубл. 27.08.2015, Бюл. № 24. – 7с.
6. Wrackmeyer B. Nuclear magnetic resonance spectrscopy of boron compounds containing two-, three- and four coordinate boron. // Annu. Rep.NMR Spectrosc. – 1988. – Vol. 20. – P. 61–63.
7. Хафизова Л.О., Хусаинова Л.И., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. Однореакторный метод синтеза бороланов путем взаимодействия алюминациклопентанов с $BF_3 \cdot Et_2O$. // Журнал органической химии. – 2012. – Т.48. – № 6. – С. 755–760.
8. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. Синтез галогензамещенных бороланов и 2,3-дигидро-1Н- боролов привзаимодействии алюминакарбоциклов с BCl_3 и BBr_3. // Журнал органической химии. – 2014. – Т.50. – № 3. – С. 321–325.
9. Sato F., Urabe H. // In Titanium and Zirconium in Organic Synthesis. /– Marek I., Ed.; Wiley–VCH: Weinheim, Germany, 2002. – P. 319–354.

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ИТРРИЙ-БАРИЕВЫХ КУПРАТОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

ON POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF YTTRIUM-BARIUM CUPRATES IN ELECTRO DISCHARGE PLASMA JET

A.I. Tsimmerman, Yu.L. Shanenkova, M.I. Gukov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

***Abstract**. In this paper, the possibility is shown to synthesize yttrium-barium cuprates using a high-speed electro discharge plasma jet. The synthesized products were charactirezed by X-Ray diffractometry, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.*

Высокотемпературные сверхпроводники находят широкое применение в различных областях науки и техники. Например, их используют в сверхпроводящих обмотках, в системах сверхпроводящих маховиков и в поездах на магнитных подушках [1]. Также применение высокотемпературных сверхпроводников потенциально полезно в двигателях и генераторах [2]. Соединение элементов иттрия, бария, меди и кислорода на данный момент являются наиболее перспективными материалами в области сверхпроводников, так как имеют высокое значение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до 90 К [3].

Основным методом получения иттрий-бариевых купратов на сегодняшний день является отжиг смеси оксида иттрия, углекислого бария и оксида меди в атмосферной печи. Данный способ отличается большими временными издержками.

В данной работе рассматривается новый метод получения нанодисперсного иттрий-бариевого купрата. В основе предложенного метода лежит использование импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами. Преимуществами данного метода являются: быстродействие, простота получения и экологичность технологии [4].

В исходном состоянии в канал формирования плазменной структуры закладываются следующие прекурсоры: оксид иттрия, углекислый барий и медь в необходимом соотношении. Инициированием загорания дугового плазменного разряда осуществляется при помощи электровзрывающихся медных проводников. Получаемая многокомпонентная плазма истекает в пространство рабочей камеры, заполненной кислородом. В результате плазмохимической реакции синтезируется нанопорошок, сбор которого осуществляется через час после окончания рабочего цикла, продолжительность которого составляет ~500 мкс.

Анализ синтезированного порошка осуществлялся с помощью рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000), сканирующей электронной микроскопии (Magellan 400) с приставкой энергодисперсионного анализа и просвечивающей электронной микроскопии (Jeol JEM 2200F).

На рисунке 1 представлена рентгеновская дифрактограмма полученного образца. Фазовый анализ продукта проведен с помощью программы Search-Match и базы структурных данных PDF 2. В результате расшифровки были идентифицированы следующие фазы: $YBa_2Cu_4O_8$ (80-1459), $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ (48-891), $BaCO_3$ (78-2057), CuO (80-1917), а также Y_2O_3 (20-1412). Наиболее интенсивные максимумы, присутствующие на дифрактограмме, являются отражениями от фаз CuO и $YBa_2Cu_3O_{6,5}$, что свидетельствует об их доминирующем присутствии в продукте.

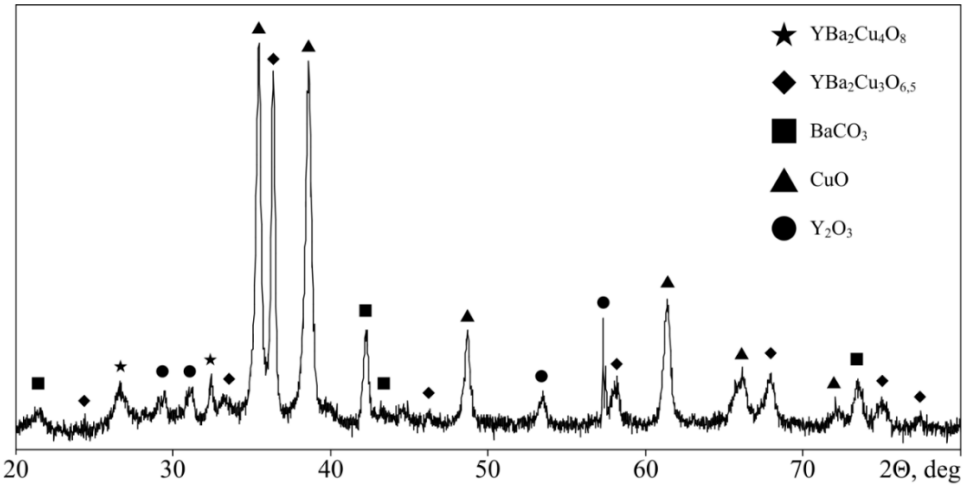


Рис. 1.Рентгеновская дифрактограмма синтезированного материала

Результаты рентгеноструктурного анализа полученного материала подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены светлопольные рисунки при разных увеличениях (x80k и x600k), а также дифракционная картина синтезированного продукта. Как видно, размер частиц данного продукта не превышает 150 нм. Большинство частиц-кристаллитов имеют шарообразную форму. Электронная дифракция с выделенной области (SAED) в большинстве своем имеет точечно-кольцевой характер. Расшифровка ее результатов позволяет подтвердить синтез указанных выше фаз. Наиболее яркие отражения точечных рефлексов, которые хорошо заметны на SAED-картине относятся к фазам $YBa_2Cu_3O_{6,5}$, $YBa_2Cu_4O_8$ и CuO.

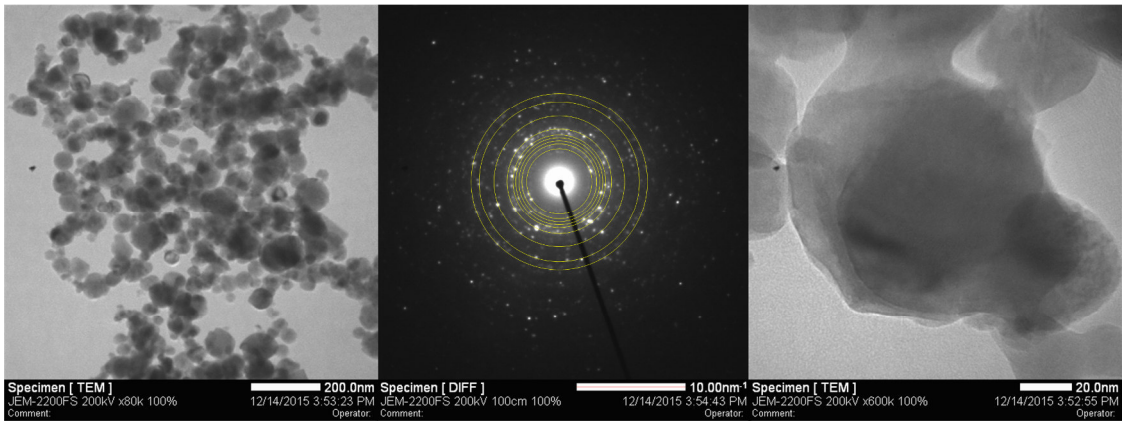


Рис. 2. ТЕМ-снимки синтезированного материала

На рисунке 3 представлены SEM-снимки полученного образца. Из рисунков 3а и 3б видно, что полученный порошок является наноразмерным. Максимальный размер частиц составляет ~140 нм, средний размер частиц варьируется в диапазоне 70–75 нм. Также с полученного порошка снят EDS в области, указанной на рисунке 3в. Результат EDS, представленный на рисунке 3г, подтверждает наличие всех ранее перечисленных химических элементов в данном образце.

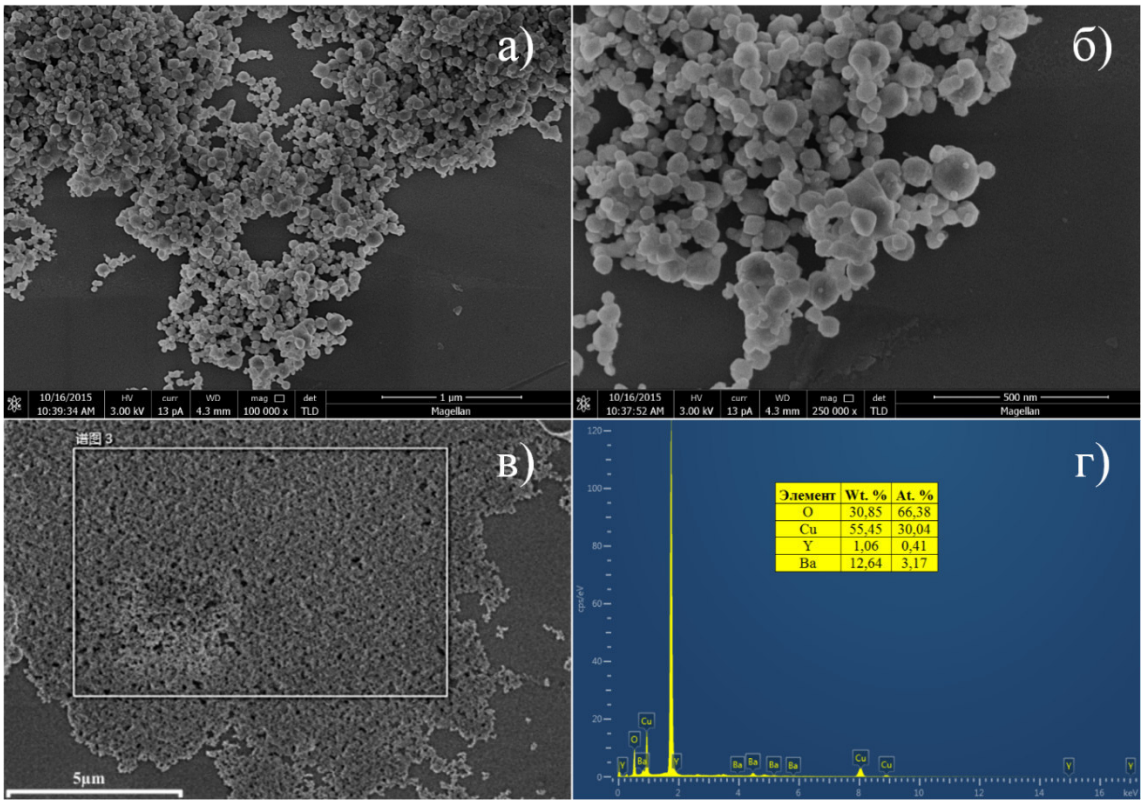


Рис. 3. а–б) SEM-снимки синтезированного материала; в-г) EDS анализ

В работе была экспериментально показана возможность синтеза нанодисперсных иттрий-бариевых купратов в системе, основанной на использовании импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами. Проведенные анализы позволили доказать, что полученный продукт содержит фазы иттрий-бариевых купратов. Размеры частиц полученного материала свидетельствуют об его нанодисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seki, H., Wongsatanawarid, A., Kobayashi, S., Ikeda, Y., Murakami, M. (2010). Effects of binder addition on the mechanical properties of bulk Y–Ba–Cu–O superconductors. Physica C, no. 470, pp. 1177–1180.
2. Namburi, D. K., Shi, Y., Palmer, K. G., Dennis, A. R., Durrell, J. H., Cardwell, D. A. (2016). An improved top seeded infiltration growth method for thefabrication of Y–Ba–Cu–O bulk superconductors. Journal of the European Ceramic Society, no. 36, pp. 615–624.
3. Noudem, J. G., Reddy, E. S., Tarka, M., Goodilin, E. A., Noe, M., Zeisberger, M., Schmitz, G. J. (2002). Electrical performance of single domain $YBa_2Cu_3O_y$ fabric. Physica C, no. 366, pp. 93–101.
4. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ НА ОСНОВЕ α-ЗАМЕЩЁННЫХ ОКСИМОВ РЯДА α -ПИНЕНА

К.П. Черемных

Научный руководитель: к.х.н. А.М. Агафонцев

Новосибирский Государственный Университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Новосибирский институт органической химии, Россия,

г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9, 630090

E-mail: cherem@nioch.nsc.ru

THE SYNTHESIS OF PYRIDINES FROM α-SUBSTITUTED OXIMES OF PINANE-TYPE

K.P. Cheremnykh

Scientific Supervisor: Ph.D. A. M. Agafontsev

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090

N.N. Vorozhtsov Novosibirsk institute of organic chemistry, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev pr., 9, 630090

E-mail: cherem@nioch.nsc.ru

Abstract. *Reaction of pinane-type N-acyl-a-aminooxime with α,β-unsaturated carbonyl compounds and CuI resulted in annulation of pinane carbon frame with pyridine and regioselective formation of chiral pinane-annelated pyridines in 20-39% yields. Chemical structure of the pyridine derivatives were proved by precise NMR study.*

Получение энантиочистых продуктов в стереодифференцирующих реакциях - актуальная проблема на сегодняшний день в органической химии. Одним из способов решения этой проблемы, является использование хиральных комплексов переходных металлов в качестве катализаторов этих превращений [1]. Очень удачными лигандами для создания таких КС являются оптически активные пиридинсодержащие органические соединения. Для их получения удобно и экономично использовать, в качестве первичного источника хиральности, монотерпены.

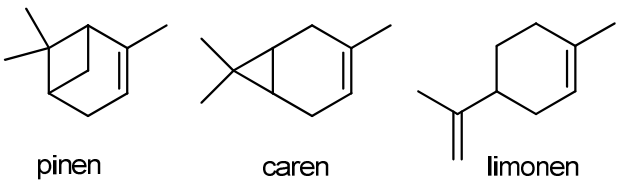


Рис. 1. Некоторые монотерпены

Ранее был разработан ряд методов синтеза хиральных пиридинов (*Рис. 2*) на основе терпеновых соединений [2, 3]: это реакции взаимодействия α,β-непредельных карбонильных соединений (A B) или их аналогов α,β-непредельных оксимов (C D) с CH активными компанентами (A B C) или их аналогами енаминами (D).

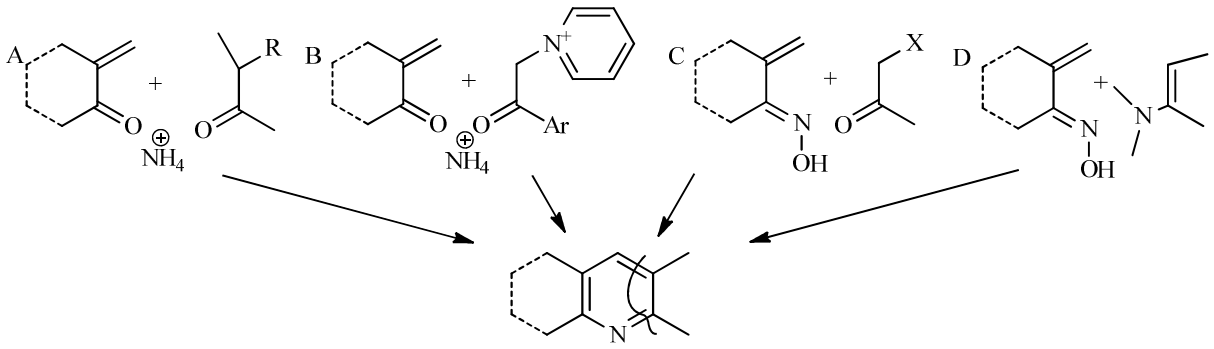


Рис. 2. Ранее разработанные методы синтеза хиральных пиридинов на основе монотерпенов

Как можно заметить, общей особенностью всех этих методов является то, что образование пиридинового фрагмента происходит из четырех атомов со стороны терпеновой части и двух атомов со стороны СН активной компоненты, что приводит к созданию гетероцикла с определенной топологией.

После ознакомления с недавними работами о методах построении пиридинового кольца, в течении последних пяти лет было опубликовано насколько работ, в которых авторы сообщают о сборки пиридинового фрагмента [3] по реакции ацилированного оксима с α,β непредельными карбонильными соединениями в присутствии меди (I) (*Рис. 3*), нами было решено применить этот метод для получения оптически активные пиридинов на основе α-аминооксимов ряда пинена.

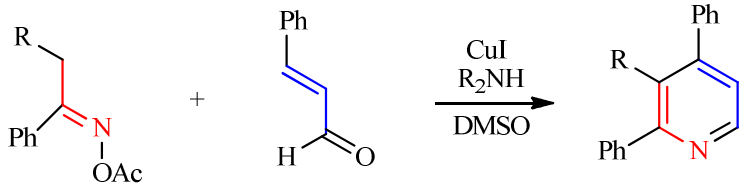


Рис. 3. Метод сборки пиридинового фрагмента

Используя такой подход для сборки пиридинового ядра, возможно получение пинопиридинов с расположением гетероатомного фрагмента (структура B) отличным от того, что получалось по ранее предложенным методам (структура A), при этом сборка пиридинового фрагмента осуществляется из трех атомов со стороны терпеновой части и трех атомов со стороны непредельного карбонильного соединения (*Рис. 4*):

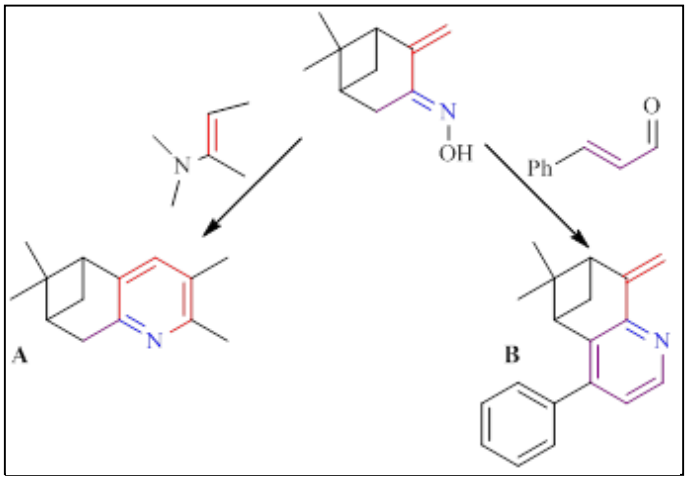


Рис. 4. Сравнение ранее предложенных методов с методом предлагаемым нами

Наша работа посвящена дизайну и синтезу пиридинов, по реакции α-замещенных оксимов терпенового ряда (получаемых из α-пинена) с α,β-непредельными карбонильными соединениями, имеющих заместитель в α-положении оксимной группе с неподеленной электронной парой (*Рис. 5*). Наличие такого заместителя поможет структурам, получаемым нами, эффективно координировать атомы переходных металлов.

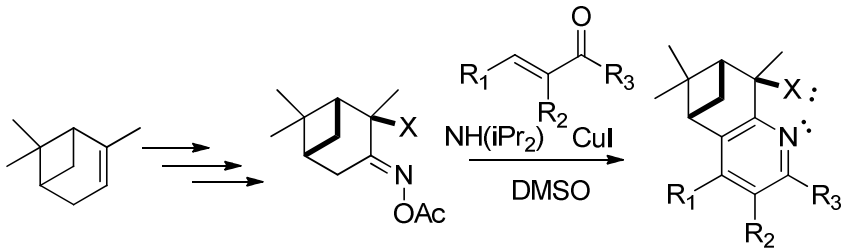


Рис. 5. Реакция получения новых пинопиридинов.

На данный момент нами получены следующие соединения (*Рис. 6)*:

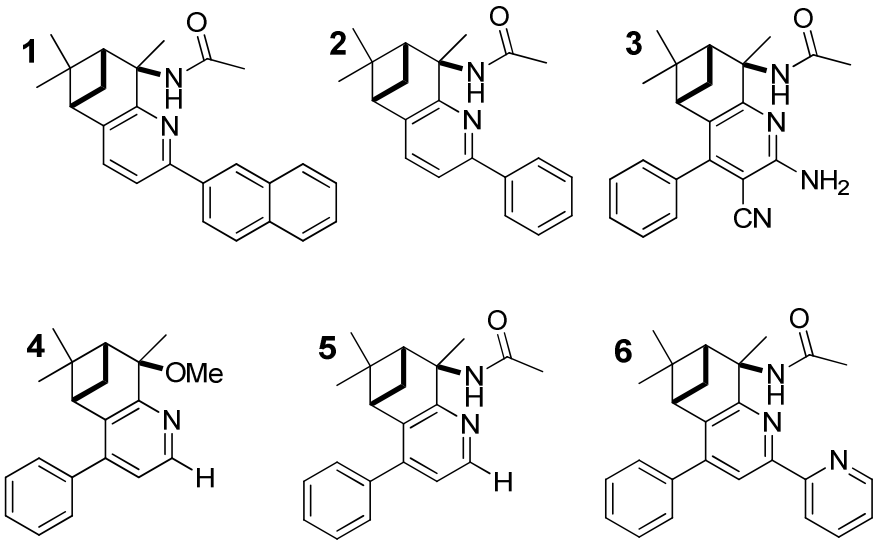


Рис. 6. Полученные нами пинопиридины

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoi-Lun K., Ho-Lun Y. Chiral pyridine-containing ligands in asymmetric catalysis // Coord. Chem. Rev. – 2007. – V. 251. – P. 2188–2222.
2. Vasilyev E.S., Agafontsev A.M., Tkachev A.V. Microwave-assisted synthesis of chiral nopinane-annelated pyridines by condensation of pinocarvone oxime with enamines promoted by $FeCl_3$ and $CuCl_2$ // Syn. Comm. – 2014. – V. 44. – P. 1817–1824.
3. Chibiryaev A. M., Kimpe N., Tkachev A. V. Michael addition of ethyl acetoacetate to α,β-unsaturated oximes in the presence of $FeCl_3$: a novel synthetic route to substituted nicotinic acid derivatives // Tetr. Lett. – 2000. – V. 41. – P. 8011–8013.
4. Wei Y., Yoshikai N. Modular Pyridine synthesis from oximes and enals through synergistic copper / iminium catalysis // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – № 10. – P. 3756–3759.

ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕТАЛЛ-ИНДУЦИРОВАННОГО СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО СТРЕССА ДЛЯ СКРИНИНГОВЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А.А. Чумаков, В.Н. Баталова, Ю.Г. Слижов
Научный руководитель: декан, доцент, кандидат химических наук Ю.Г. Слижов
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, город Томск, проспект Ленина 36, 634050
E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

CHEMICAL MODELS OF METAL-INDUCED FREE RADICAL STRESS FOR PHARMACOLOGICAL SCREENING STUDIES

A.A. Chumakov, V.N. Batalova, Yu.G. Slizhov
Scientific Supervisor: dean, docent, Ph.D. Yu.G. Slizhov
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin street 36, 634050
E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

Abstract. *Reactions of Ni^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} and Cu^{2+} with H_2O_2 (Fenton and Fenton-like systems) produce well reproducible voltammetric signal of $HO^{\bullet}$ which is directly linearly correlated with metal ion concentration in electrochemical cell within the ranges 225–350 μM for Ni^{2+}, 175–350 μM for Fe^{2+} and Co^{2+}, and 75–350 μM for Cu^{2+}. Metal ion nature determines the regression equation coefficient. These systems are designed as chemical models of nickel-, iron-, cobalt- and copper-induced hydroxyl radical stress for antioxidant screening.*

Введение. Генерирование свободных радикалов в результате окислительно-восстановительных реакций с участием ионов металлов переменной валентности известно с первой половины XX века [1]. В 1976–1984 годах опубликовано 6 томов «Free Radicals in Biology» под редакцией William A. Pryor [2], первой фундаментальной систематизации данных по свободнорадикальным реакциям в биологических системах. Переход одного электрона от ионов металлов очень кратко обозначен в перечне возможных механизмов инициирования радикальных реакций *in vivo*. В 80–90-х годах появляются публикации обзорно-дискуссионного характера британских авторов Barry Halliwell и John M.C. Gutteridge [3, 4], обсуждающих роль ионов железа и меди как катализаторов радикальных реакций и медиаторов окислительных повреждений в организме, а также хелаторную терапию как вариант антиоксидантной защиты. С 90-х годов активно исследуются процессы генерирования в биологических системах супероксидного, гидроксильного радикалов и других активных форм кислорода ионами железа, меди и других металлов. К настоящему времени сформирована концепция **металл-индуцированного окислительного стресса**, возникающего в результате нарушений гомеостаза ионов металлов и приводящего к повреждениям нуклеиновых кислот, перекисному окислению липидов, модификациям белков и другим эффектам, лежащим в основе сердечно-сосудистых, онкологических заболеваний, диабета и другой патологии. Подробному обсуждению посвящены актуальные обзорно-дискуссионные публикации словацких авторов Klaudia Jomova, Marian Valko и Stanislav Baros [5, 6], представляющих новый современный фармакотерапевтический подход, основанный на применении не только

антиоксидантов традиционного действия (*free radical scavengers*), но и образующих хелатные комплексы с ионами металлов, а также антиоксидантов двойного действия.

Реализация новой фармакотерапевтической стратегии ожидает отсутствующих в настоящее время положительных результатов клинических исследований безопасности и эффективности антиоксидантов при патологии, провоцируемой металл-индуцированным свободнорадикальным стрессом. Не только клиническим испытаниям, но даже экспериментам на животных должны предшествовать скрининговые фармакологические исследования на модельных тест-системах, в частности, физико-химических, воспроизводящих аналитические сигналы, например, собственно свободных радикалов.

Экспериментальная часть. Целью нашей работы является оценка влияния природы и концентрации металла на интенсивность модельного металл-индуцированного свободнорадикального стресса. В качестве аналитического сигнала используется ток восстановления гидроксильного радикала HO•, образующегося в системе Фентона. Адаптируется вольтамперометрическая методика измерения активности антиоксидантов [7]. Электрохимическая ячейка заполняется 10 мл фонового 0,1 М раствора Na_2SO_4. Вольтамперометрический анализатор: СТА-1 (ООО «ИТМ», город Томск), совмещённый с компьютером. Рабочий электрод – ртутно-плёночный на серебряной подложке, электрод сравнения – хлорид-серебряный. Готовятся растворы сульфатов железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II). В ячейку вносится аликвота H_2O_2 (концентрация в ячейке 500 мкмоль/л) и серия добавок аликвот раствора испытуемого металла. В режиме постояннотоковой вольтамперометрии с развёрткой потенциала в катодную область от 0 до −2 В со скоростью 40 мВ/с исследуется зависимость высоты катодной волны гидроксильного радикала, генерируемого металлом из H_2O_2, от природы и концентрации в ячейке ионов металла, результаты представлены в таблице 1 и на соответствующей диаграмме (рис. 1).

Таблица 1

Высота катодной волны гидроксильного радикала $I_{HO•}$, мкА

Природа металла	Концентрация ионов металла в электрохимической ячейке, мкМ											
	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350
Cu^{2+}	7,82	11,59	24,74	37,68	49,18	58,98	65,08	79,05	84,18	97,28	103,26	105,00
Co^{2+}	нет пика HO•				3,40	6,86	9,82	13,60	17,80	21,24	24,62	26,73
Fe^{2+}	нет пика HO•				3,05	5,19	8,48	11,61	13,33	14,95	17,90	19,91
Ni^{2+}	нет пика HO•						2,36	5,16	6,56	10,63	12,85	14,71

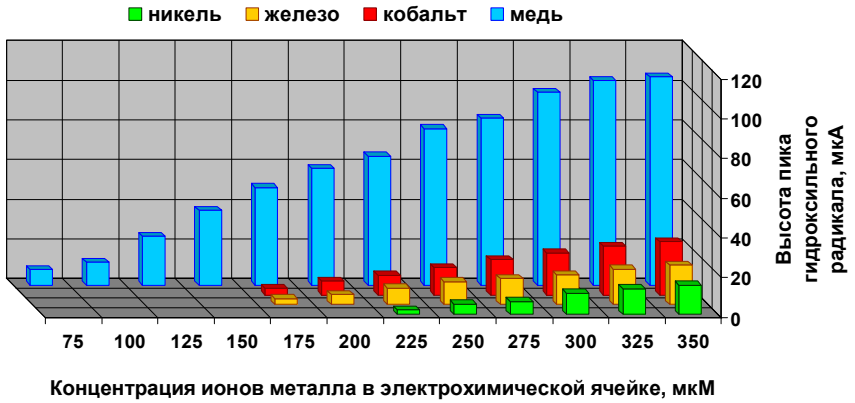


Рис. 1. Диаграмма зависимости сигнала HO• от природы и концентрации металла

Корреляционно-регрессионный анализ (Microsoft Excel) доказывает прямую линейную корреляцию высоты пика HO• с концентрацией ионов металла в ячейке (таблица 2).

Таблица 2

Параметры прямой линейной корреляции сигнала $HO^{\bullet}$ с концентрацией ионов металла

Металл	Коэффициент корреляции	Уравнение регрессии	Диапазон значений аргумента
Никель	0,993	$I_{HO^{\bullet}} = 0{,}10[Ni^{2+}] - 20{,}50$	$225 \le [Ni^{2+}] \le 350$
Железо	0,996	$I_{HO^{\bullet}} = 0{,}10[Fe^{2+}] - 13{,}54$	$175 \le [Fe^{2+}] \le 350$
Кобальт	0,998	$I_{HO^{\bullet}} = 0{,}14[Co^{2+}] - 20{,}81$	$175 \le [Co^{2+}] \le 350$
Медь	0,994	$I_{HO^{\bullet}} = 0{,}38[Cu^{2+}] - 20{,}82$	$75 \le [Cu^{2+}] \le 350$

Металлы отличаются по $HO^{\bullet}$-генерирующей способности, максимальной у меди: корреляционное уравнение $I_{HO^{\bullet}} = f([Cu^{2+}])$ характеризуется минимальным нижним значением аргумента (медь даёт пик радикала уже при 75 мкМ) и максимальным коэффициентом регрессии 0,38 (максимальный рост сигнала $HO^{\bullet}$ с увеличением концентрации меди). Значительная $HO^{\bullet}$-генерирующая способность меди подтверждается данными [8]: константы скоростей k реакций меди с H_2O_2 превышают (таблица 3) на 3–4 порядка значения k аналогичных взаимодействий железа с H_2O_2 (классической реакции Фентона).

Таблица 3

Константы скоростей (литературные данные) реакций Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+} и Cu^{2+} с H_2O_2

Реакция	k, л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$	Реакция	k, л · моль$^{-1}$ · с$^{-1}$
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$	63–76	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\bullet} + H^{+}$	10^{-3}–10^{-2}
$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + HO^{\bullet} + OH^{-}$	10^{4}	$Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+} + HOO^{\bullet} + H^{+}$	$4{,}6 \cdot 10^{2}$

Заключение. При взаимодействии никеля, железа, кобальта и меди с пероксидом водорода стабильно воспроизводится вольтамперометрический сигнал гидроксильного радикала, линейно коррелирующий с концентрацией ионов металла в электрохимической ячейке в диапазоне от 75–225 мкМ в зависимости от природы металла до 350 мкМ. Природа металла определяет также прирост сигнала $HO^{\bullet}$ с увеличением концентрации металла. Системы рассматриваются как химические модели никель-, железо-, кобальт- и медь-индуцированного $HO^{\bullet}$-радикального стресса и предназначены для фармакологического скрининга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прайер У. Свободные радикалы. – Перевод с английского. – М.: Атомиздат, 1970. – 336 с.
2. Free Radicals in Biology. Volumes I–VI / Edited by William A. Pryor. – Academic Press, 1976–1984.
3. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. The importance of free radicals and catalytic metal ions in human diseases // Molecular Aspects of Medicine. – 1985. – V. 8. – № 2. – P. 89–193.
4. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease: An overview // Methods in Enzymology. – 1990. – V. 186. – P. 1–85.
5. Jomova K., Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease // Toxicology. – 2011. – V. 283. – № 2–3. – P. 65–87.
6. Jomova K., Baros S., Valko M. Redox active metal-induced oxidative stress in biological systems // Transition Metal Chemistry. – 2012. – V. 37. – № 2. – P. 127–134.
7. Патент 2426109 РФ. МПК G01N 27/48. Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов / В.Н. Лисецкий, В.Н. Баталова, Т.А. Лисецкая. Заявлено 18.05.2010. Опубликовано 10.08.2011. Бюл. № 22. – 11 с.
8. Bokare A.D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – V. 275. – P. 121–135.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИБОРИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

В.И. Чушенков, Т.С. Квашина, И.С. Бердюгина
Научный руководитель: к.т.н, доцент Ю.Л. Крутский
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г.Новосибирск, пр-т Карла Маркса, 20, 630073
E-mail: chushenkov.vladislav@mail.ru

THE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED POWDER OF CHROMIUM DIBORIDE WITH USING OF NANOFIBER CARBON IN PROCESS OF BORON CARBIDE REDUCTION

V.I. Chushenkov, T.S. Kvashina, I.S. Berdyugina
Scientific Supervisor: Ph.D. of technical science Y.L. Krutskii
Novosibirsk state technical university, Russia, Novosibirsk, Karl Marx str., 20, 630073
E-mail: chushenkov.vladislav@mail.ru

Abstract. *The synthesis of highly dispersed powder of chromium diboride with using of nanofiber carbon is described in this article. Having such analysis methods as X-ray analysis, atomic emission spectroscopy, scanning electron microscopy and thermal analysis we have determined main properties and characteristics of the obtained materials.*

Соединения металлов с бором – бориды – представляют собой очень важный и обширный класс неорганических соединений, отличающихся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также высокими показателями электро- и теплопроводности. Одним из наиболее важных представителей боридов является диборид хрома CrB_2 [1].

В Новосибирском государственном техническом университете на кафедре химии и химической технологии проводят реакции синтеза водорода методом селективного каталитического пиролиза легких углеводородов. Одним из продуктов процесса является нановолокнистый углерод (НВУ), обладающий рядом уникальных свойств, по сравнению с обычным углеродным материалом (сажей). В частности, он имеет высокое значение удельной поверхности (~200 $м^2/г$) [2].

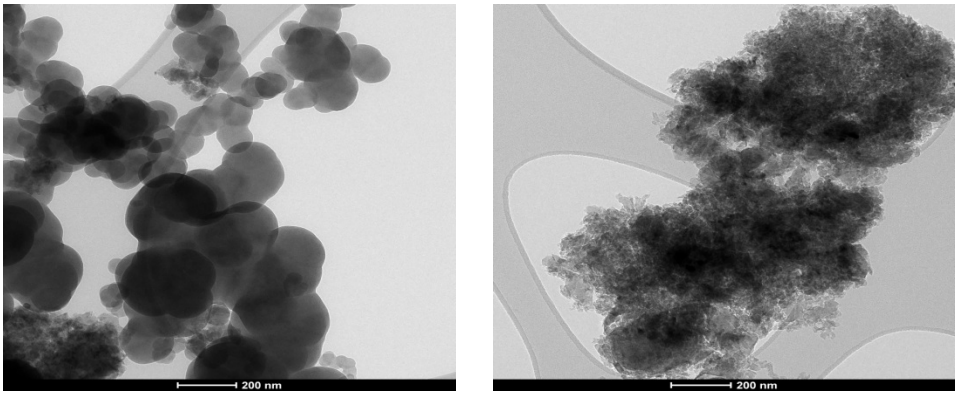


Рис. 1. Снимки просвечивающей электронной микроскопии углеродных материалов (слева – сажа, справа – НВУ)

Именно НВУ был использован для синтеза CrB_2. Также в реакции синтеза в качестве реагента выступили высокодисперсные порошки карбида бора B_4C [3] и оксида хрома (III) Cr_2O_3 с размером частиц менее 1 мкм. Шихта для карбидоборного синтеза CrB_2 готовилась в соответствии со стехиометрией для реакции: $Cr_2O_3 + B_4C + 2C = 2CrB_2 + 3CO\uparrow$.

Полученная шихта засыпалась в тигель из стеклоуглерода, далее тигель помещался в кварцевый химический реактор, который, в свою очередь, помещался в индукционную печь тигельного типа. Синтез диборида хрома проходил в среде аргона, он необходим для того, чтобы избежать нежелательного азотирования карбида бора при высоких температурах.

Было проведено три реакции синтеза при температурах 1300°C, 1500°C и 1700°C, время выдержки в печи 20 минут. Экспериментальная убыль массы (за счет выделения CO) составила 24,41%; 31,12%; и 36.08% для различных температур соответственно, а в свою очередь расчетная составила 36,2%. Экспериментальная убыль массы при температуре 1700°C очень близка к расчетной, что говорит о практически полном протекании процесса синтеза CrB_2.

Рентгенофазовый анализ (*Рис. 2.*) показал, что практический чистый однофазный продукт был получен при температуре 1700°C.

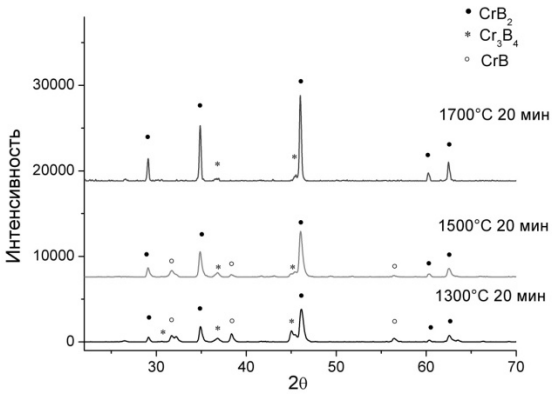


Рис. 2. Дифрактограммы образцов диборида хрома

На дифрактограммах образцов, полученных при температуре ниже 1700°C, наблюдаются пики CrB, Cr_3B_4 и CrB_2. Это говорит о том, что, предположительно, процесс образования диборида хрома проходит через постепенное образование фаз $Cr_2B \rightarrow Cr_5B_3 \rightarrow CrB \rightarrow Cr_3B_4 \rightarrow CrB_2$. Так как было установлено, что до конца прореагировал только один образец (при 1700 °C), дальнейшим испытаниям подвергался только он.

По данным растровой электронной микроскопии (*Рис. 3.*) установлено, что частицы диборида хрома агрегированы, имеют удлиненную форму с округлыми краями. Диаметр частиц находится на уровне 2 мкм, длина достигает 4 мкм.

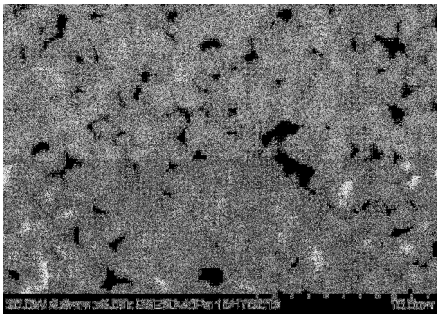


Рис. 3. Снимок растровой электронной микроскопии полученного образца диборида хрома

Согласно результатам атомно-эмиссионной спектрометрии, содержание хрома в образце составляет 68,06%, содержание бора 31,07%, что близко к расчётному значению. Примеси содержаться на уровне 1,5%. Выполнив седиментационный анализ, выяснили, что средний размер частиц составил 7,95 мкм, рассчитанные величины стандартного отклонения и коэффициента асимметрии показали, что частицы имеют широкий диапазон дисперсности, а кривая распределения симметрична.

Как было сказано ранее, диборид хрома очень устойчив к окислению в агрессивных средах, в частности, к окислению кислородом [1], поэтому было решено провести термический анализ полученного образца CrB_2. Стоит отметить, что при окислении всех боридов при температуре ~450°C образуется бороксидная пленка B_2O_3, которая препятствует дальнейшему окислению, это и характеризует высокую коррозионную стойкость диборида хрома [4]. Заметное окисление боридов наблюдается лишь при температуре ~1200°C, когда становится заметной летучесть B_2O_3.

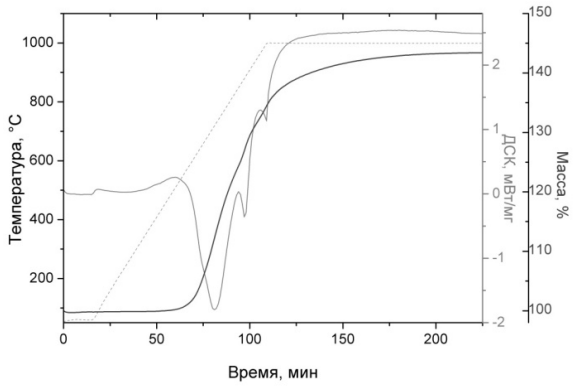


Рис. 4. ТГ – ДСК кривые образца диборида хрома

По результатам термического анализа (*Рис. 4.*) полученный образец диборида хрома начинает окисляться при температуре 498°C, а при выдержке при температуре 1000°C в течение 3 часов он окисляется на 44%. Процесс окисления характеризуется тремя пиками тепловыделения. Максимальное тепловыделение наблюдается при температуре 719°C, второй и третий пики образуются при температурах 882°C и 999°C.

Таким образом, проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод, что НВУ является очень хорошим и перспективным материалом для получения высокодисперсного, практически чистого порошка CrB_2 карбидоборным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я., Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание. - М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Kuvshinov G.G. Mogilnykh Yu.I., Kuvshino D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition // Carbon. – 1997. – V. 37. – P. 1239–1246.
3. Krutskii Y.L., Bannov A.G., Sokolov V.V. a.o. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – V.8. – Is. 3–4. – P. 191–198.
4. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление тугоплавких соединений. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 112 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В АЛЮМИНИИ ПРИ ЕГО ЛЕГИРОВАНИИ ВОЛЬФРАМАТОМ ЦИРКОНИЯ

В.С. Шадрин

Научный руководитель:, д.ф.-м.н. профессор С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: vshadrin91@gmail.com

FORMATION OF INTERMETALLIC PARTICLES IN ZrW_2O_8 DOPED ALUMINUM

V.S. Shadrin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskiy str., 2/4, 634055

E-mail: vshadrin91@gmail.com

Abstract. *Al-Zr-W-O metal matrix composites were obtained by pressureless sintering of Al – ZrW_2O_8 powder compacts in protective atmosphere. The structure of the composites obtained was investigated. It was found that during the sintering process WAl_{12} and $ZrAl_3$ intermetallic particles were formed.*

Металломатричные композиты как новое поколение материалов могут использоваться во многих отраслях промышленности и представляют высокую научную, технологическую и коммерческую значимость. Использование интерметаллидов в качестве упрочнителя благодаря лучшей смачиваемости металлом, близкому значению КТР и некоторым другим свойствам позволит обеспечить более прочную связь между матрицей и упрочнителем, а также добиться сочетания, например, таких свойств как прочности и пластичности, термо- и коррозионной стойкости в полученном композите. В дополнение к этому формирование частиц интерметаллидов посредствам *in situ* реакции позволит добиться высокой химической чистоты полученных композитов, лучшей адгезии между компонентами и отсутствия переходных слоев на границе раздела фаз, гомогенного распределения включений в матрице алюминия.

Целью данной работы являлось получение композиционных материалов системы Al-Zr-W-O свободным спеканием в защитной атмосфере, анализ структуры полученных композитов.

В качестве исходных компонентов были использованы порошок технически чистого алюминия АСД-6 и порошок вольфрамата циркония ZrW_2O_8, полученный гидротермальным методом [1]. Содержание вольфрамата циркония составляло 10 мас.%. Смешивание порошков проводилось в планетарной мельнице АГО-2 с частотой вращения 1820 об./мин. Длительность механической обработки составляла 30 сек, 1 мин, и 5 мин. Образцы были изготовлены методом холодного прессования в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 80 МПа. Спекание образцов производилось в атмосфере аргона при температуре 600 °С.

Исследования морфологии порошков, структуры изготовленного композита проводилось на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega3. Определение удельной поверхности ($S_{уд}$) проводилось по методу БЭТ на анализаторе удельной поверхности Sorbi-M. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с фильтрованным CuKα излучением.

Порошок алюминия был представлен сферическими частицами, средний размер которых составил 3 мкм. Порошок ZrW_2O_8 был представлен агломератами нерегулярной формы и стержневидными частицами, средний поперечный размер которых составлял 200 нм [1].

Смешивание порошков в планетарной мельнице проводилось с целью достижения гомогенного распределения частиц ZrW_2O_8 в порошке алюминия. РЭМ исследования показали, что 30 секунд механической обработки достаточно для достижения гомогенного распределения частиц ZrW_2O_8 в порошке алюминия, Рис.1. Увеличение длительности механической обработки привело к росту среднего размера частиц и образованию агломератов, рис.2.

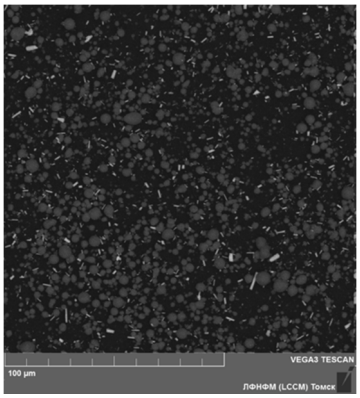


Рис. 1. РЭМ изображение порошка после 30 сек. обработки

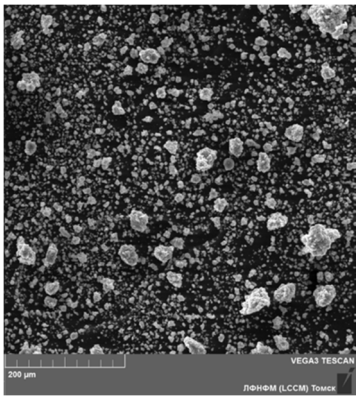


Рис.2. РЭМ изображение порошка после 5 минут обработки

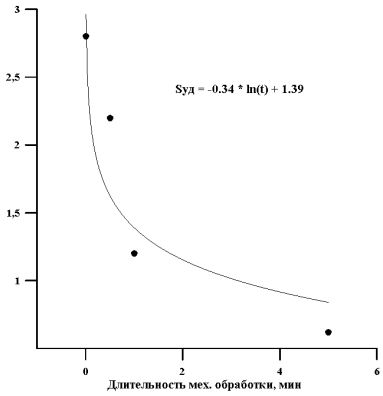


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности порошка от времени мех. обработки

Зависимость удельной поверхности порошка от времени механической обработки представлена на рис. 3. Исходное значение удельной поверхности составляло 2,8 $м^2/г$, однако уже после 30 сек механической обработки произошло уменьшение значение Syd до 2,2 $м^2/г$. После 5 минут обработки значение $S_{уд}$ составило 0,62 $м^2/г$ что свидетельствует об агломерации порошка.

Проведенные рентгеновские исследования позволяют сделать вывод, что в процессе механической обработки реакций между компонентами порошковой смеси не происходит, исходный химический состав сохраняется.

На РЭМ изображении, рисунок 4, видны особенности структуры синтезированного материала. Они представлены: пористой матрицей, вытянутыми темными областями и светлыми частицами, распределенными как в матрице, так и в темных вытянутых областях, рис. 4. Пористость изготовленных образцов составила 38%. Содержание светлых частиц в матрице и темных областях – 3% и 20% соответственно. Средний размер светлых частиц составил 0,5 мкм. Очевидно, что в процессе спекания происходит перераспределение добавки в объёме материала.

Согласно данным EDAX анализа матрица представлена алюминием с содержанием оксида алюминия около 4%. В светлых частицах присутствуют атомы вольфрама, циркония и алюминия.

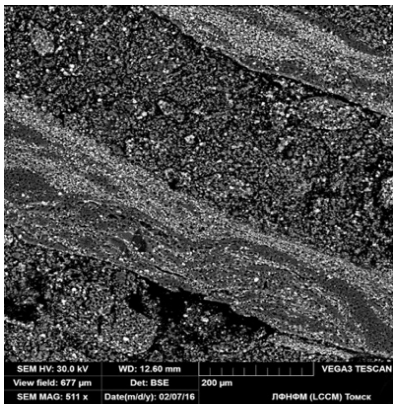


Рис. 4. РЭМ изображение травленой поверхности композита.

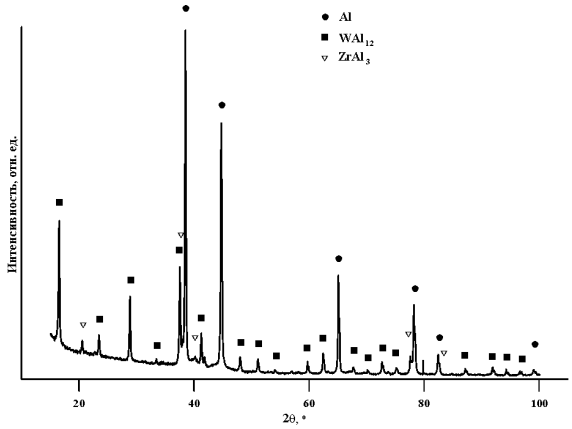


Рис. 5. Рентгенограмма композита

Проведенный рентгенофазовый анализ после спекания показал наличие в структуре материала алюминия, WAl_{12} и $ZrAl_3$, рис. 5. Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки интерметаллидов хорошо согласуются с литературными данными для алюминида вольфрама $a(WAl_{12})$=7,5803 Å и алюминида циркония $a(ZrAl_3)$=4,0130 Å. Параметр решетки алюминия увеличен по сравнению с литературными данными и составляет a(Al)=4,0527 Å.

Анализ уширения пиков алюминия и WAl_{12} по построенным зависимостям Холла-Вильямсона, позволил определить значения ОКР (D) и микроискажений решетки (ε): для алюминия D = 55 нм, $\varepsilon = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$; для WAl_{12} D = 250 нм и $\varepsilon = 8 \cdot 10^{-3}$.

Комплексный анализ структуры материала позволяет сделать предположение , что в процессе спекания вольфрамат циркония разлагается, и формируются фазы WAl_{12} и $ZrAl_3$. Согласно [2] формирование WAl_{12} происходит через экзотермическую реакцию взаимодействия алюминия с оксидом вольфрама. Выделяемое тепло может приводить к нагреву алюминия выше температуры плавления. В расплавленном алюминии быстрее протекают процессы диффузии, а также происходит растворение атомов Zr и W с последующей кристаллизацией интерметаллидов. Вероятно именно с этими процессами связано перераспределение добавки в объеме материала.

Таким образом, в ходе работы установлено, что в процессе спекания порошковой смеси Al – ZrW_2O_8 происходит разложение вольфрамата циркония с последующим формированием фаз интерметаллидов. Интерметаллиды в объеме материала представлены светлыми включениями, средний размер которых 0,5 мкм. В процессе спекания происходит перераспределение добавки в объеме материала, вызванное тепловыми эффектами.

Работа выполнена в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и особенности структуры вольфрамата циркония с аномальными тепловыми свойствами / Е.С. Дедова, В.С. Шадрин, А.И. Губанов, С.Н. Кульков // Перспективные материалы. – 2014. – № 5. – С. 22–26.
2. Preparation and Characterization of Aluminum Matrix Composites Based on Al – WO_3 System / G.H. Fan [et. al.] //J. All. Comp. –2012. – V 545. –P. 130–134.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

О.В. Шаравина[1], А.М.Аюрова[2], Н.Н. Герасимова[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

FEATURES OF STRUCTURE AND DISTRIBUTION OF THE LOW-MOLECULAR AND HIGH-MOLECULAR NITROGEN-CONTAINING BASES OF HIGH-PARAFFINIC OIL

O.V. Sharavina, A.M. Ayurova, N.N Gerasimova

Scientific Supervisor: Associate Prof. Dr. N.N. Gerasimova,

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050, Institute of Petroleum Chemistry Siberian

[2]Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk, Akademichesky Av., 4634055

E-mail: dm@ipc.tsc.ru

***Abstract**. Distribution and structure of the nitrogen-containing bases in high-paraffinic and low-paraffinic oils are studied. It is shown that both oils contain high-molecular and low-molecular connections. High-paraffinic oil differs in the increased content of high-molecular connections with strongly developed alkyl replacement. The bases with underdeveloped replacement have similar qualitative structure.*

В общем объеме разведанных углеводородных запасов неуклонно растет доля нефтей, обогащенных твердыми парафинами (П) [1]. Переход к нетрадиционному сырью требует создания новых технологий его добычи, транспорта и переработки. Решение этих задач осложняется из-за недостатка информации о химической природе компонентов таких нефтей. Особого внимания заслуживают азотсодержащие основания (АО). Являясь природными поверхностно-активными веществами, они могут участвовать в образовании отложений, снижающих эффективность добычи и транспорта нефтей. Кроме того, являясь химически и термически устойчивыми, АО негативно влияют на процессы каталитической переработки нефтяных фракций. В связи с этим выявление особенностей распределения и состава АО в нефтях с высоким содержанием П важно для понимания их участия в указанных процессах.

В докладе представлены результаты сравнительного изучения азотсодержащих оснований в высокопарафинистой (ВПН) и малопарафинистой (МПН) нефтях.

Концентрации П составляют 1,6 и 9,2 % мас., в ВПН и МПН, соответственно. При этом анализируемые нефти незначительно отличаются по плотности (867,0–873,3 кг/м^3), содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (7,7–11,3 % мас.), общего ($N_{общ.}$=0,21–0,26 % мас.) и основного ($N_{осн.}$=0,02–0,03 % мас.) азота.

Для выделения АО из деасфальтенизированных нефтей использовали схему, основанную на осаждении высокомолекулярных соединений ($К_{HCl}$) газообразным хлористым водородом и экстракции низкомолекулярных соединений ($К_{H2SO4}$) уксуснокислым раствором серной кислоты [2]. Сложные смеси высокомолекулярных соединений разделяли на растворимые ($К_{HCl}^{гр}$) и не растворимые ($К_{HCl}^{гнр}$) в гексане компоненты [3]. Результаты выделения и фракционирования АО приведены в таблице 1. Общий выход оснований из МПН, значительно выше, чем из ВПН. В первом случае с ними связано 61,7 % отн. основного азота нефти, во втором случае 33,3 % отн. В соответствии с условиями применяемой методики выделенные основания являются полициклическими соединениями с алкильным обрамлением, ограниченным 15–20 атомами углерода. Низкое содержание АО со сравнительно слаборазвитым алкильным замещением в ВПН указывает на присутствие в её составе значительного количества АО с более развитым замещением. Методом ЖАХ на оксиде кремния, импрегнированном HCl, из рафината ВПН, освобожденного от $К_{HCl}$ и $К_{H2SO4}$, выделены фракции высокомолекулярных АО (Ф-1 и Ф-2), в которых содержится 32,4 % отн. $N_{осн.}$ нефти (таблица 1).

Из результатов экстракционного разделения АО, составляющих $К_{HCl}$, следует (таблица 1), что в обеих нефтях присутствуют гексанорастворимые соединения с меньшими средними молекулярными массами (ММ) и наиболее высокомолекулярные гексанонерастворимые соединения. Доля не растворимых в гексане компонентов в составе высокомолекулярных оснований ВПН выше (75,8 % отн.), чем в составе высокомолекулярных оснований МПН (52,6 % отн.). В них сосредоточено 10,2 и 19,4 % отн. основного азота ВПН и МПН, соответственно.

Таблица 1

Выделение и разделение азотсодержащих оснований

Образец	Средняя молекулярная масса, а.е.м.		Выход из нефти, % мас.		Доля Nосн. нефти, % отн.	
	МПН	ВПН	МПН	ВПН	МПН	ВПН
$К_{HCl}$	949	836	2,05	0,66	46,9	24,8
$К_{H2SO4}$	368	354	0,23	0,11	14,8	8,5
$К_{HCl}^{гр}$	668	598	0,97	0,16	27,5	14,6
$К_{HCl}^{гнр}$	1200	1243	1,08	0,50	19,4	10,2
Ф-1	-	926	-	5,03	-	17,6
Ф-2	-	800	-	0,87	-	14,8

В соответствии с данными структурно-группового анализа средние молекулы оснований образцов $К_{HCl}^{гнр}$, $К_{HCl}^{гр}$, Ф-1 и Ф-2 представлены полициклическими нафтено-ароматическими структурами с различным по величине алкильным обрамлением (таблица 2) [4]. В обеих нефтях высокомолекулярные соединения $К_{HCl}^{гнр}$ отличаются наибольшей общей цикличностью (Ко). Средние молекулы оснований $К_{HCl}^{гр}$ и Ф-1 и Ф-2. характеризуются значительно меньшим числом Ко. В полициклических ядрах средних молекул большинства образцов насыщенные циклы (Кнас) преобладают над ароматическими (Ка). Средние молекулы высокомолекулярных соединений $К_{HCl}^{гнр}$ имеют наименее развитое алкильное обрамление (Сп), представленное метильными заместителями. На это может указывать величина отношения общего числа парафиновых атомов углерода (Сп) к числу концевых атомов углерода в заместителях (Сγ). Одновременно средние молекулы оснований Ф-1 и Ф-2 отличаются максимальным числом алкильных атомов углерода, которые могут образовывать длинные (до $С_8$) заместители.

Таблица 2

Структурно-групповой состав азотсодержащих оснований

Параметры		МПН		ВПН			
		$К_{HCl}^{гр}$	$К_{HCl}^{гнр}$	$К_{HCl}^{гр}$	$К_{HCl}^{гнр}$	Ф-1	Ф-2
Число алкильных углеродных атомов в средней молекуле	Сп	13,21	4,60	9,96	4,48	33,43	20,45
	Сγ	2,99	4,60	2,41	4,48	4,61	4,65
Кольцевой состав	Ко	7,94	18,89	5,58	21,83	7,01	8,16
	Ка	3,97	8,25	2,33	9,19	4,91	3,34
	Кн	3,97	10,63	3,25	12,64	2,10	4,82

Методом хромато-масс-спектрометрии среди низкомолекулярных оснований $К_{H2SO4}$ МПН и ВПН идентифицированы практически одинаковые ряды алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, дибензохинолинов и азапиренов (таблица 3). В обоих случаях доминируют алкилбензохинолины. Сравнительно высоко относительное содержание алкилхинолинов. Максимумы распределения низкомолекулярных АО в одноименных гомологических рядах совпадают.

Таблица 3

Распределение азааренов

Соединение	Эмпирическая формула	Содержание, % отн. идентифицированных соединений	
		МПН	ВПН
Алкилхинолины (C_3–C_{10})	$C_nH_{2n-11}N$	27,2	19,3
Алкилбензохинолины (C_1–C_8)	$C_nH_{2n-17}N$	45,4	75,8
Алкилдибензохинолины (C_1–C_6)	$C_nH_{2n-23}N$	16,4	1,9
Алкилазапирены (C_1–C_6)	$C_nH_{2n-21}N$	11,0	3,9

Таким образом, показано, что в составе ВПН и МПН присутствуют высокомолекулярные и низкомолекулярные АО. Особенностью оснований ВПН является повышенное содержание высокомолекулярных соединений с сильно развитым алкильным замещением. Малоалкилированные основания характеризуются сходным качественным составом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запивалов Н.П. Нефтегазовый комплекс России: состояние и перспективы на XXI век // Георесурсы. – 2002. – № 1. – С. 32–35.
2. Шаравина О.В., Герасимова Н.Н. Азотсодержащие основания смолистых компонентов нефти Крапивинского месторождения // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды XII Международн. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2015. – С. 559–561.
3. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей / В сб. Инструментальные методы исследования нефти под ред. Г. В. Иванова – Новосибирск: Наука. – 1987. – С. 49–67.
4. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolisates // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.

PRODUCING ULTRADISPERSED MATERIAL CU-SI SYSTEM IN ELECTRODISCHARGE PLASMA

K.N. Shatrova, A.Ya. Pak

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ayapak@tpu.ru

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ CU-SI В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

К.Н. Шатрова, А.Я. Пак

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ayapak@tpu.ru

Аннотация. *В работе показана возможность получения ультрадисперсных материалов системы Cu-Si в электроразрядной плазме дугового разряда. Получены кубические модификации ультрадисперсной меди, кремния, а также фаза силицида меди η″-Cu_3Si. Установлено, что в зависимости от места сбора порошкового продукта в экспериментальной установке (в реакторе, на электродах) соотношение перечисленных выше компонентов продукта различно.*

INTRODUCTION

Copper silicide may be produced by various methods such as magnetron sputtering [1], self-propagating high-temperature synthesis [2], crystal growing from the melt [3], mechanical activation of initial components in a ball mill [4], vacuum sintering [5], copper ion implantation into silicon substrate [6]. These materials can be used in microelectronics technology, the silicon production, the electric energy storage device production [7-9]. According to the silicon-copper system's phase diagram, three crystal modifications are stable under normal conditions: η″-Cu_3Si, ε-$Cu_{15}Si_4$, γ-Cu_5Si [10-12].

In this paper, the possibility of ultrafine material production in silicon-copper system are shown, particularly copper silicides are obtained. Moreover, control method of product phase composition are suggested by separately product collecting from different parts of the experimental facility.

EXPERIMENTAL

The experiment for powder product obtainment in the silicon-copper system was carried out using a pulsed plasma accelerator with copper electrodes [13, 14]. The micro silicon powder was placed into the plasma formation zone. During the working cycle the electric discharge generates the plasma. After it the synthesized product was separately collected from the reactor walls and the plasma accelerator's electrode system.

The crystalline phases of the synthesis product were determined by X-ray diffractometry (XRD) using Shimadzu XRD 7000 (CuKα-radiation) diffractometer with the counter monochromator Shimadzu CM-3121. Qualitative X-ray analysis was made using a database PDF2+.

Transmission electron microscopy (TEM) was carried out using the Philips CM12 microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

According to X-ray diffraction (Fig. 1a), b), three main crystalline phases such as copper silicide η"-Cu_3Si (ICDD № 00-059-0263), cubic silicon (c-Si), cubic copper (c-Cu) can be identified in the product. Quantitative analysis of the X-ray diffraction patterns revealed that the powder, collected from the reactor walls, contains about 65% c-Si, about 1% c-Cu and up to 34% η"-Cu_3Si (Fig. 1a), while the powder, collected from the accelerator electrodes, contains up to 80% η"-Cu_3Si, about 14% c-Si and 6% c-Cu (by volume, estimation was carried out by known method using integrated intensity of X-ray diffraction pattern). Thus, the obtained crystalline phase ratio depends on the place of powder product collection.

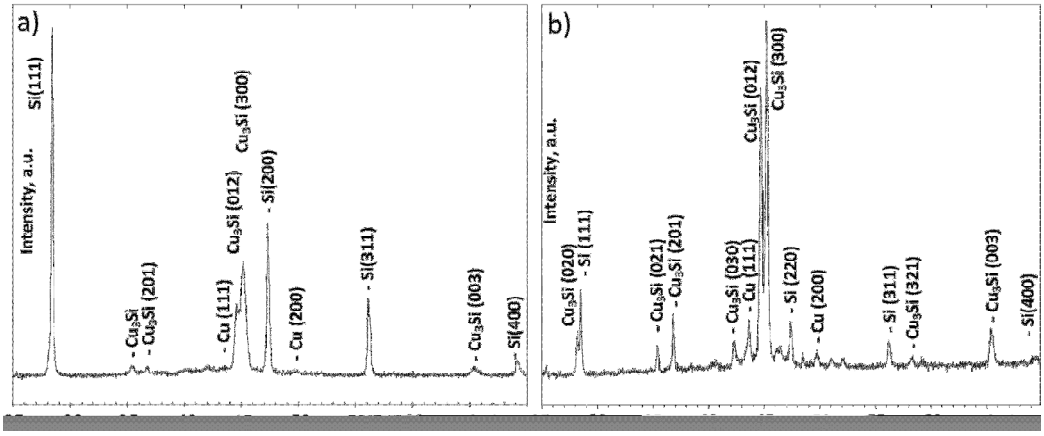


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the product: a) collected from the reactor, b) collected from the plasma accelerator electrodes

As a result of image analysis, obtained by transmission electron microscopy, including selected area electron diffraction (SAED), objects, identified by X-ray diffractometry, was visualized. Fig. 2a) shows the bright field image in which objects of the identified phases (c-Si, c-Cu, and η"-Cu_3Si) are marked. Fig. 2b) shows a typical pattern of SAED. As can be seen at Fig 2a the η"-Cu_3Si crystals have the form like a sharpened at the end of the nanorod. This form is typical for the monocrystals structure of silicon carbides Cu_3Si as have been shown before [15].

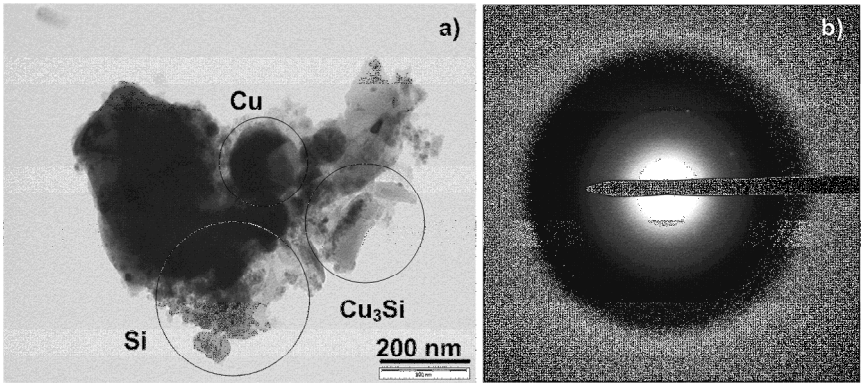


Fig. 2. The results of transmission electron microscopy: a) the bright field image b) SAED

Interpretation of TEM-data allows to calculate the crystal interplanar space sizes of the product objects: d = 2,04 Å, d = 1,88 Å, d = 1,59 Å, d = 1,31 Å, d = 1,25 Å, d = 1,11 Å. These data agree with the X-ray diffraction results, taking into consideration of possible errors in interplanar space determining.

CONCLUSION

In this paper, the possibility of ultrafine material production in silicon-copper system are shown using electropulsed facility generating electric discharge plasma, in particular, the cubic copper, cubic silicon and copper silicide η"-Cu_3Si phases were obtained. In addition, the possible of product obtainment with different above-mentioned phase ratio by separate product collection in different parts of the experimental facility is found.

The authors heartily thank scientific adviser professor A. A. Sivkov (Tomsk Polytechnic University) for the opportunity to carry out the experiment on coaxial magnetoplasma accelerator. This work was supported by the Russian Federation President's fellowship (СП-1189.2015.1).

REFERENCES

1. Laracuente, A.R., Baker, L.A., Whitman, L.J. (2014). Copper silicide nanocrystals on hydrogen-terminated Si(001). Surface Science, no. 624, pp. 52–57.
2. Bernard, F., Souha, H., Gaffet, E. (2000). Enhancement of self-sustaining reaction Cu_3Si phase formation starting from mechanically activated powders. Materials Science and Engineering: A, no. 284, pp. 301–306.
3. Olofinjana, A.O., Atrens, A. (1997). Properties of rapidly solidified binary copper alloys. Materials Letters, no. 31, pp. 87–92.
4. Souha, H., Bernarda, F., Gaffetc, E., Gillot, B. (2000). Reactivity of Cu_3Si of different genesis towards copper(I) chloride. Thermochimica Acta, no. 351, pp. 71–77.
5. Cai, H., Tong, D., Wang, Y., Song, X., Ding, B. (2011). Reactive synthesis of porous Cu_3Si compound. Journal of Alloys and Compounds, no 509, pp. 1672–1676.
6. Wen, C.-Y., Spaepen, F. (2007). Filling the voids in silicon single crystals by precipitation of Cu_3Si. Philosophical Magazine, no 87, pp. 5565–5579.
7. Polat, B.D., Eryilmaz, O.L., Keleş, O., Erdemir, A., Amine, K. (2015). Compositionally graded SiCu thin film anode by magnetron sputtering for lithium ion battery. Thin Solid Films, no. 596, pp. 190–197.
8. Xu, K., He, Y., Ben, L., Li, H., Huang, X. (2015). Enhanced electrochemical performance of Si–Cu–Ti thin films by surface covered with Cu_3Si nanowires. Journal of Power Sources, no. 281, pp. 455–460.
9. Moon, T., Kim, Ch., Park, B. Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries. Journal of Power Sources, no. 155, pp. 391–394.
10. Hultgren, R., Desai, D.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M., Kelley, K.K. (1973). Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society of Metals.
11. Lüdecke D. (1987). A thermodynamic assessment of the Cu-Si system. Calphad, no 11, pp. 135–142.
12. Chromik, R.R., Neils, W.K., Cotts, E.J. (1999). Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system. Journal of Applied Physics, no. 86, pp. 4273–4281.
13. Sivkov, A.A., Pak, A.Y., Rakhmatullin, I.A., Shatrova, K.N. (2014). Production of ultrafine tungsten carbide in a discharge plasma jet. Nanotechnologies in Russia, no. 9, pp. 682–687.
14. Shanenkov, I.I., Pak, A.Ya., Sivkov, A.A., Shanenkova Yu.L. (2014). Energy efficiency of electric pulse installation based on a high-current plasma accelerator. MATEC Web of Conferences, no. 19, pp. 01030.
15. Jung S.J., O'Kelly C.J., Boland J.J. Position Controlled Growth of Single Crystal Cu_3Si Nanostructures // Crystal Growth & Design. 2015. V. 15. № 11. P. 5355–5359.

ВЛИЯНИЕ МАССЫ ПРЕКУРСОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

К.Н. Шатрова, И.И. Шаненков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shatrova.xiusha@yandex.ru

MASS PRECURSORS EFFECT ON PHASE COMPOSITION OF PLASMA DYNAMIC SYNTHESIS PRODUCT

K.N. Shatrova, I.I. Shanenkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: shatrova.xiusha@yandex.ru

***Abstract**. In this paper, the precursor optimal amount to obtain the purest of cubic tungsten carbide WC_{1-x} by direct plasmodynamic synthesis were determined. The synthesized products were examined by X-ray diffractometry. According to the X-ray patterns cubic tungsten carbide powder with 92 % (wt) WC_{1-x} was obtained using tungsten mass of 0,6 g.*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особое внимание уделяется электрокаталитическим свойствам карбидов вольфрама, т.к. они могут выступать в качестве подложки для платинового катализатора, что позволит снизить стоимость топливных элементов и повысить их эффективность [1, 2].

Известно, что гексагональный карбид вольфрама со стехиометрией WC является доминирующей фазой в системе углерод-вольфрам. Тем не менее, существуют еще две менее распространенные фазы W_2C и WC_{1-x}, причем кубическая фаза WC_{1-x} отличается узким диапазоном температурной стабильности, что делает ее наиболее трудной для получения в сравнении с гексагональными WC и W_2C [3].

Согласно недавнему теоретическому анализу [4], плотность состояний вблизи уровней Ферми фазы WC_{1-x} в 2 раза больше, чем у W_2C и в 6 раз больше, чем у WC. Это дает основания предполагать, что WC_{1-x} может быть наиболее активным катализатором среди указанных трех фаз карбида вольфрама. В связи с этим кубический карбид вольфрама WC_{1-x} в настоящее время является объектом активных исследований.

К настоящему моменту опубликован ряд статей [5–7], в которых удалось синтезировать кубическую модификацию карбида вольфрама, причем продукт плазмодинамического синтеза показывает наилучшие результаты с позиции выхода кубической фазы. В данной работе проведено исследование по определению оптимального количества исходного реагента с целью получения продукта с как можно большим содержанием кубического карбида вольфрама WC_{1-x}, путем прямого плазмодинамического синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемый способ основан на использовании сильноточного (порядка 10^5 А), импульсного (порядка 10^{-4} с), коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами. Подробно методика проведения эксперимента описана в наших предыдущих работах [7, 8].

Была проведена серия из трех экспериментов. В качестве исходного реагента использовался микронный порошок вольфрама массой 1,0 г, 0,7 г и 0,6 г, который закладывался в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда. Синтезированные продукты без предварительной подготовки анализировались методом рентгеновской дифрактометрии при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuKα-излучение, λ = 1,54 Å) с графитовым монохроматором Shimadzu CM-3121 при шаге 0,02 град и выдержке 1 с. Качественный рентгенофазовый анализ был проведен с использованием эталонов из базы структурных данных PDF2+.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при закладке исходного вольфрама массой 1,0 г (1), 0,7 г (2) и 0,6 г (3). Как видно из дифрактограмм, при массе вольфрама 1,0 г и 0,7 г в продукте синтеза присутствуют, помимо основной фазы - WC_{1-x}, гексагональные фазы – W и W_2C, причем максимумы как W_2C, так и W являются достаточно интенсивными. При уменьшении массы закладки вольфрама до 0,6 г отражения, соответствующие чистому W, исчезают, а также снижается интенсивность максимумов W_2C, при этом процентное содержание фазы WC_{1-x} составляет 92 % (масс).

Данные изменения можно объяснить, используя фазовую диаграмму системы W – C [3]. По всей видимости, при массах закладки 1,0 г и 0,7 г наблюдается избыток вольфрама. Поэтому в процессе охлаждении карбид-вольфрамовой плазмы до температуры ~3000 К первоначально образуется кубическая фаза WC_{1-x}, связывая основную часть присутствующего углерода, что приводит к снижению его атомного содержания в плазме. В связи с недостатком углерода при дальнейшем охлаждении образуется W_2C, а также остается некоторое количество чистого вольфрама (область 1 на рис. 2). При закладке вольфрама 0,6 г. также сначала образуется WC_{1-x}, а затем при снижении температуры образуется гексагональный карбид вольфрама W_2C (область 2 на рис. 2). Тем не менее, отсутствие следов чистого W свидетельствует о том, что такая масса закладки является наиболее оптимальной с позиции соотношения атомного содержания W и C, что позволяет сместить рабочую область в регион 2 и избавиться от присутствия других «лишних» фаз.

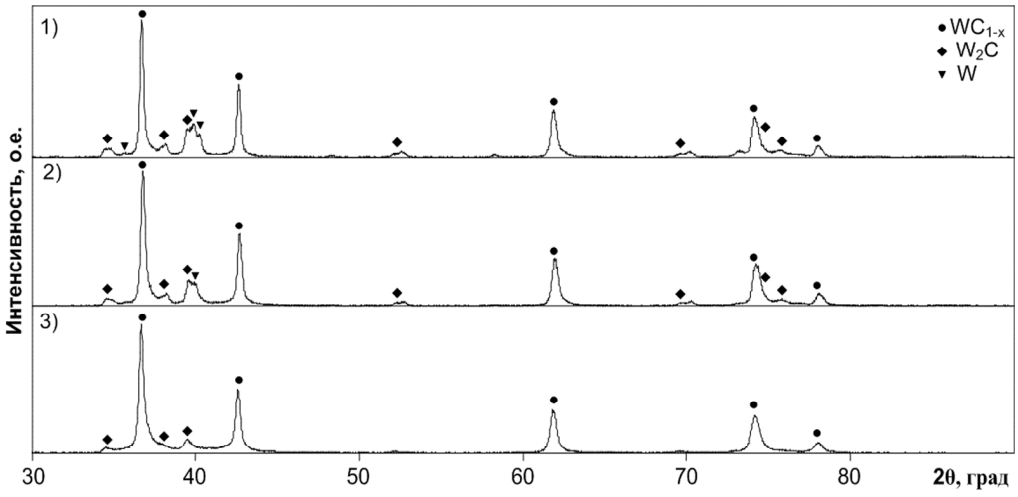


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза

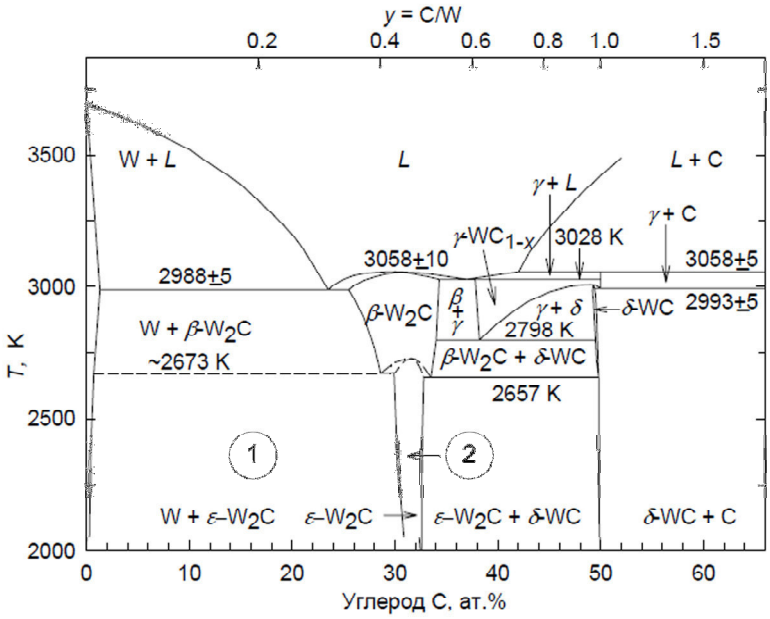


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы W – C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы было определена оптимальная масса закладки исходного реагента для получения наиболее чистого кубического карбида вольфрама WC_{1-x} путем прямого плазмодинамического синтеза. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, при массе закладываемого исходного вольфрама, равной 0,6 г, выход фазы кубического карбида вольфрама увеличивается до 92 % масс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikolic V.M., Perovic I.M., Gavrilov N.M., Pašti I.A., Saponjic A.B., Vulic P.J., Karic S.D., Babic B.M., Marceta Kaninski M.P. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages // Int. Journal of Hydrogen energy. – 2014. – № 39. – P. 11175–11185.
2. He C., Meng H., Yao X., Shen P.K. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis // Int. Journal of Hydrogen energy. – 2012. – № 37. – P. 8154–8160.
3. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. – 272 с.
4. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V. 70. – № 1. – P. 64–71.
5. Gao Y., Song X., Liu X., Wei C., Wang H., Guo G. On the formation of WC_{1-x} in nanocrystalline cemented carbides // Scripta Materialia. – 2013. – V. 68. – № 2. – P. 108–110.
6. Zheng H.J., Yu A.M., Ma C.A. Polyporous C@WC_{1-x} composite and its electrocatalytic activity for p-nitrophenol reduction // Chinese Chemical Letters. – 2011. – V. 22. – № 4. – P. 497–500.
7. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2015. – № 48. – P. 51–55.
8. Sivkov A.A., Pak A.Y., Shanenkov I.I., Kolganova Y.L., Shatrova K.N. Synthesis of ultra dispersed graphite-like structures doped with nitrogen in supersonic carbon plasma flow // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – V. 66. – № 1. – 012001.

ПОЛУЧЕНИЕ 4,10-ДИ(ОКСО-2-ПИРРОЛИДИНАЦЕТИЛ)-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

А.В. Шевченко, Д.А. Кулагина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. С.В. Сысолятин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирское отделение Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН),

Россия, г.Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: Mey-knoni@bk.ru

SYNTHESIS OF 4,10-DI(OXO-2-ACETYLPYRROLIDINE)-2,6,8,12-TETRAACETYL-2,4,6,8,10,12-HEXAAZAISOWURTZITANE

A.V. Shevchenko, D.A. Kulagina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Sysolyatin

Institute of Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS),

Russia, Byisk, ul. Socialisticheskaya, 1, 659322

E-mail: Mey-knoni@bk.ru

Abstract.*It is the first time that a derivative of 2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane derivative with 1-oxo-2-pyrrolidine acetic acid has been obtained. This chemical entity offers a high nootropic activity according to prediction.*

Интерес к производным гексаазаизовюрцитана обусловлен их необычной структурой.

Эти соединения представляют собой каркасные азотистые гетероциклы, что позволяет ожидать наличия у них высокой биологической активности. Новейшие исследования свойств этих соединений выявили наличие у них биологической активности, так крайне низкий уровень токсичности[1, 2, 3].

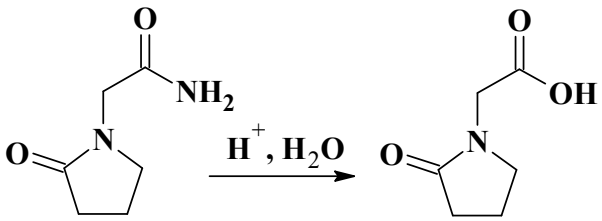
На настоящий момент одна из самых распространенных причин смертности в России – нарушения мозгового кровообращения (инсульты). Для лечения инсультов и в период восстановительной терапии широко применяются ноотропные лекарственные препараты ряда рацетамов, улучшающие обменные процессы, происходящие в коре головного мозга при различных заболеваниях ЦНС, особенно связанных с сосудистыми нарушениями и патологией обменных процессов головного мозга, и значительно снижающие риск возникновения тяжелой инвалидности после терапии.

На основе производных 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана возможно создание нового класса ноотропных препаратов, которые будут применяться для непосредственного лечения и в период восстановительной терапии такого серьезного заболевания как инсульт и способствовать улучшению при таких состояниях как синдром Дауна и дислексия [4].

В данной работе представлен метод получения новейшего производного 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, который согласно проведенным анализам по программе PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), может обладать высокой ноотропной активностью.

Строение 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана **4** дает возможность изучения реакций замещения водорода аминогрупп, например реакции ацилирования [5]. Прохождение таких реакций позволяет получать широкий ряд соединений.

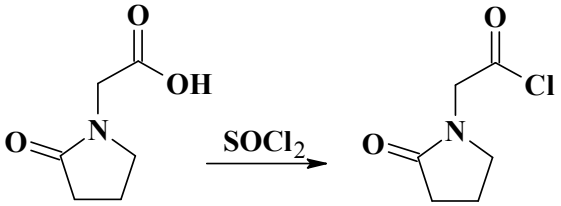
В процессе изучения реакции ацилирования 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана нами впервые было синтезировано производное с фрагментом 1-оксо-2-пирролидинуксусной кислоты **2,** полученной из пирацетама **1.**



22%

1 **2**

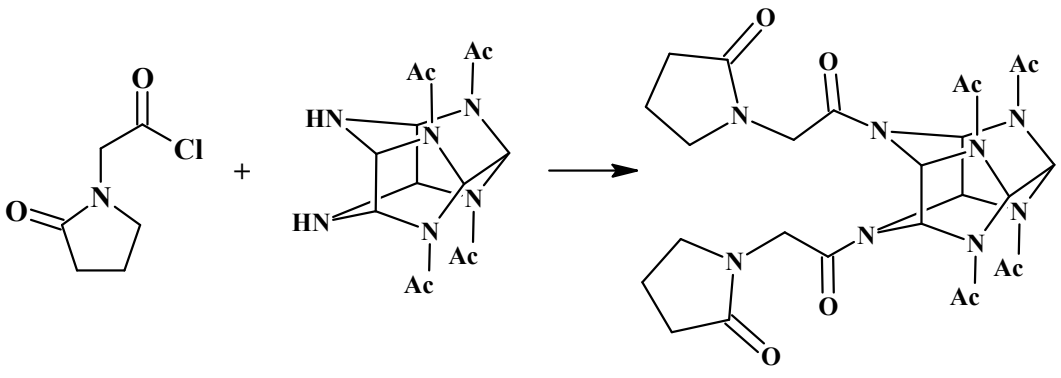
Ацилирующим агентом выступил хлорангидрид этой кислоты **3**. Хлорангидрид 1-оксо-2-пирролидинуксусной кислоты готовится непосредственно перед использованием, так как не выдерживает даже небольшой срок хранения.



100%

2 **3**

При взаимодействии полученного хлорангидрида **3** с 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитаном был синтезирован 4,10-ди(оксо-2-пирролидинацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан **5**. Реакцию проводили в среде ацетонитрила при температуре кипения растворителя. Применение ацетонитрила позволяет получать чистый продукт без дополнительного выделения и очистки. Время процесса составило 3 часа. При увеличении времени выдержки наблюдалось снижение выхода и осмоление продукта.



70%

3 **4** **5**

Строение полученного соединения было подтверждено ЯМР- и ИК-спектроскопией. ИК-спектроскопия дизамещенного производного подтверждает отсутствие аминогрупп в полученном соединении.

В настоящий момент подготовленные образцы проходят доклинические исследования в НИИФиРМ РАМН.

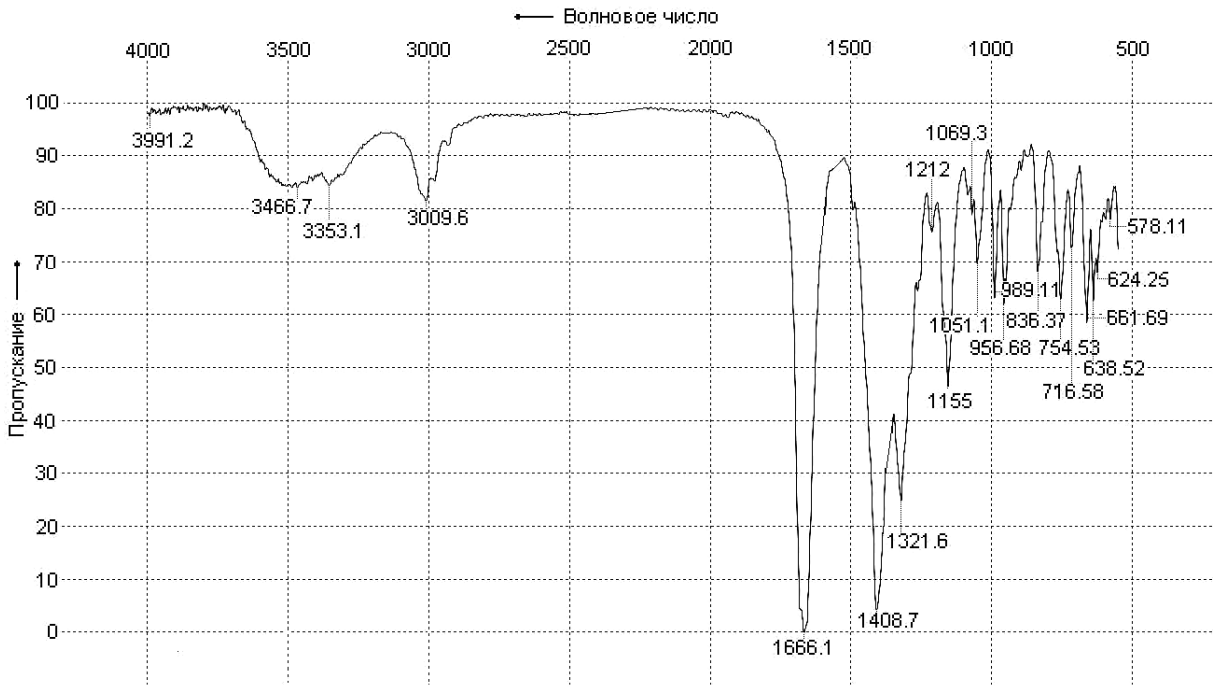


Рис.1. ИК-спектр 4,10-ди(оксо-2-пирролидинацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gialih L., Hou-Jen T., Yi-Hon T. Cages Amines as the Stopper Inhibitors of Cholinesterases // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2003. – № 13. – P. 2887–2890.
2. Толстикова Т.Г., Морозова Е.А., Сысолятин С.В., Калашников А.И., Жукова Ю.И., Сурмачев В.Н. Синтез и биологическая активность производных 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$] додекана // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 18. – С. 511–516.
3. Пат. 2565766 Российская Федерация, МПК C 07 D 487/22, A 61 P 29/00. 4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекана в качестве анальгетического средства и способ его получения / Крылова С.Г., Амосова Е.Н., Зуева Е.П. и др.; заявл. 17.11.14 ; опубл. 20.10.15, Бюл. № 29. – 10 с.
4. Машковский М. Д. Лекарственные средства. – М.: Новая Волна, 2005. – С. 111–115.
5. Кулагина Д.А., Малыхин В.В., Сысолятин С.В. Ацилирование 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,$0^{3,11}$,$0^{5,9}$]додекана никотиновыми кислотами / Ползуновский вестник. – 2015. – №4. – т. 1. – с. 119–122.

ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ТОНКОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

М.В. Шерстобоева[1], Е.Е. Емельяненко[2], Г.В. Лысак[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: merycher@mail.ru

ASSESSMENT OF SURFACE PROTOLYTIC CENTRES OF FINE-FIBER PLASTICS BY IR SPECTROSCOPY AND POTENTIOMETRIC TITRATION

M.V. Sherstoboeva[1], E.E. Emelianenko [2], G.V. Lysak[2]

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: merycher@mail.ru

Abstract. *Protolytic properties of fine-fiber plastics (FFP) based on polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) were investigated. Acidic (carboxylic, hydroxyl) and basic Lewis centers (esters, carbonates, epoxies) were discovered on a surface of FFP using by IR spectroscopy. The number of active groups of various nature and their pKa values were estimated by potentiometric titration of FFP in aqueous and non-aqueous media. The fibers tested possess low capacity for both acidic and basic centers on it.*

Тонковолокнистые полимерные материалы (ТВПМ) на основе полипропилена (ПП), полиэфиров, гетероцепных и других термопластичных полимеров синтезированы сравнительно недавно, но уже успешно применяются в качестве адсорбентов для очистки воды от тяжелых и токсичных металлов, сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности загрязненных водных бассейнов, как фильтровальные, геотекстильные материалы. Кроме того, ТВПМ могут выступать носителями для каталитически активных частиц. Они дешевы, доступны, способны к регенерации и могут быть легко утилизированы. Эффективность применения ТВПМ зависит от протолитических свойств их поверхности, природы и количества активных центров. Поскольку активные центры ТВПМ характеризуются слабыми протолитическими свойствами, для определения их количества и силовых показателей (pKa) использовали метод потенциометрического титрования в неводных средах.

Цель работы: определение поверхностных центров ТВПМ на различной основе и оценка их протолитических свойств методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования в неводных средах.

В работе изучены ТВПМ на основе полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК). ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 (США), pH и *E* раствора измеряли на pH-метр/милливольтметре PP-15 (Германия). Потенциометрическое титрование кислотных центров проводили раствором NaOH в водно-ДМФ среде (40 : 60), основных центров – раствором $HClO_4$ в уксусной кислоте.

Отнесение полос поглощения ТВПМ в ИК-спектрах осуществляли на основе литературных данных [1]. Результаты идентификации функциональных групп на поверхности волокон методом ИК-спектроскопии представлены в таблице 1. Видно, что ТВПМ имеют кислотные (карбоксильные) и основные центры Льюиса (эфиры, эпоксиды), которые в воде характеризуются слабыми протолитическими свойствами.

Таблица 1

Результаты идентификации поверхностных центров ТВПМ методом ИК-спектроскопии

№	Основа	ν, $см^{-1}$		Отнесение полос
		Исходный полимер	ТВПМ	
1	ПП	3250–3500 2966 (сл.); 2918 (сл.) 1740 (сл.); 1650 (сл.) 1376; 1456	отсут. 2966; 2918 1717 1376 (сл.); 1456 (сл.) 1241; 1094	OH (–COOH, H_2O) C–H (–CH_2–, –CH_3) C=O (–COOH) C–H; C=C C–O–C
2	ПЭТФ	3250–3650 2983; 2890 1718 1259; 1118; 1097	3402 (сл.) 2983; 2890 (сл.) 1718 1259; 1118; 1097	OH (–COOH, H_2O) C–H (–CH_2–, –CH_3) C=O (–COOH, –COO–) –COO–
3	ПК	2988; 2870 1771 1504 1221; 1107; 1079	2988; 2870 1771 1504 1221; 1107; 1079	C–H (–CH_2–, –CH_3) C=O (–O–C–O–) C=C –O–C–O–

Для оценки слабокислотных центров получены кривые потенциометрического титрования ТВПМ раствором NaOH в водно-ДМФ среде (рис. 1).

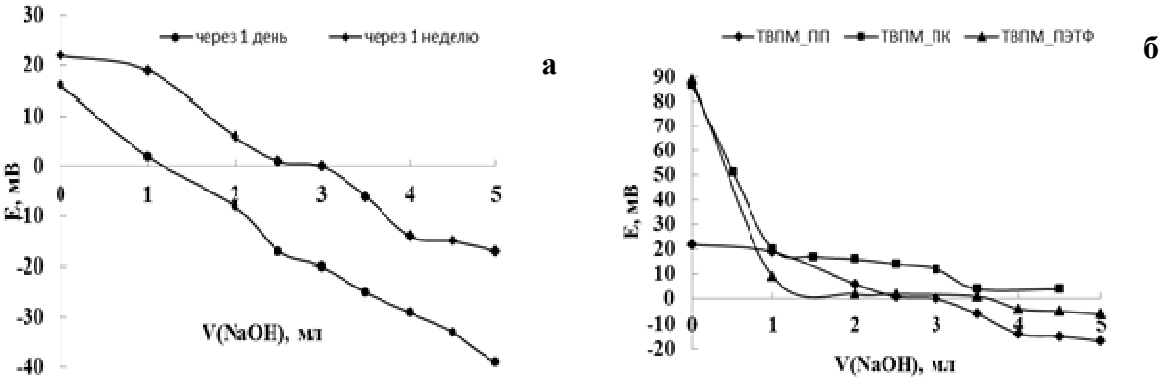


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ТВПМ в водно-ДМФ среде раствором NaOH: а – ТВПМ на основе ПП во времени; б – ТВПМ на основе ПП, ПЭТФ и ПК (измерение Е через неделю)

На рис. 1а представлены кривые титрования ТВПМ на основе ПП с измерением потенциала через сутки и неделю. На кривой титрования проявляется два скачка. Видно, что равновесие в смешанном растворителе при титровании волокон устанавливается продолжительное время (до 7 дней). Кривые титрования ТВПМ на основе ПЭТФ и ПК имеют один скачок. Значения ёмкости различных кислотных центров (Е), полной обменной ёмкости (ПОЕ) ТВПМ и рКа приведены в табл. 2.

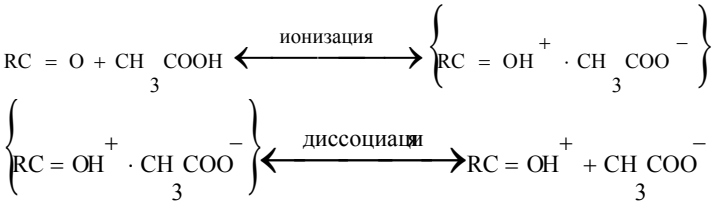
Таблица 2

Результаты определения констант диссоциации (рКа) кислотных центров ТВПМ и их количества методом потенциометрического титрования в среде H_2O:ДМФ

Основа ТВПМ	Е, ммоль/г	ПОЕ, ммоль/г	рКа	[рКа]	
				CH_3COOH	катионит КБС
ПП	E_1= 0.017 E_2= 0.036	0.053	8,13 ± 0,18 8,47 ± 0,11	8,30	8,41
ПЭТФ	0.037	0.037	8,41 ± 0,21		
ПК	1.30	1.30	8,36± 0,16		

Величина рКа ТВПМ согласуются с рКа для мономерного аналога карбоксильных групп – уксусной кислоты и карбоксильного катионообменника типа КБС в водно-ДМФ среде с массовой долей ДМФ 60%.

На кривых титрования ТВПМ раствором $HClO_4$ в воде и уксусной кислоте скачки практически отсутствовали. Это указывает на то, что в воде основные центры Льюиса характеризуются очень слабыми свойствами. Отсутствие скачков в CH_3COOH может быть связано с тем, что в органическом растворителе преобладают процессы ассоциации и образования ионных пар вследствие его низкой диэлектрической проницаемости [2], то есть процессы диссоциации электронодонорных протолитических центров подавлены. Так, диссоциацию карбонила в уксусной кислоте можно представить следующим образом:



Это не позволило провести оценку ёмкости основных центров ТВПМ и их констант диссоциации.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлены кислотные (карбоксилы, гидроксилы) и основные центры Льюиса (эфиры, карбонаты, эпоксиды) на поверхности ТВПМ. Кислотные центры характеризуются очень слабыми протолитическими свойствами (рКа~8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. – М.: Химия, 1976. – 471 с.
2. Безуглый В. Д. [и др.] Титриметрические методы анализа неводных растворов. – М.: Химия, 1986. – 386 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОДЕАЗОТИРОВАНИИ

А.В. Моисеев, Ю.А. Юдина
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.Н. Томина, доцент, к.х.н. Н.М. Максимов
Самарский государственный технический университет,
Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100
E-mail: yuliayudina94@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ACTIVITY OF $Ni_6PMo_nW_{12-n}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ CATALYSTS IN THE HYDRODENITROGENATION

A.V. Moiseev, Yu.A. Yudina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.N. Tomina, assistant prof., PhD N.M. Maximov
Samara State Technical University, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244, 443100
E-mail: yuliayudina94@gmail.com

Abstract. *Catalytic activities of Ni-MoW(S)/Al_2O_3 catalysts were determined in the hydrodenitrogenation of organic nitrogen compounds in the presence of DBT. The catalysts demonstrated different k_{HDN} for each of the model compounds. The mixed Ni-MoW catalysts showed the greatest activities. The activation energy was calculated for reaction of each model mixture compound on each catalyst. From these data it can be concluded that hydrodenitrogenation of heavier polycyclic organic nitrogen compounds should be used Ni-MoW(S)/Al_2O_3 mixed catalysts with a larger molar content of tungsten, than for hydrodenitrogenation of pyrydine.*

Гидрогенизационные процессы используются для регулирования углеводородного и фракционного состава перерабатываемых нефтяных фракций, очистки их от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, металлов и других нежелательных примесей, улучшения эксплуатационных (потребительских) характеристик нефтяных топлив, масел и сырья нефтехимии. Основополагающую роль в протекании реакций процесс гидроочистки играет катализатор. Активность катализатора в отношении различных реакций процесса существенным образом зависит от состава сырья. Одним из наиболее информативных и экспрессных методов получения информации о такой зависимости является испытание катализаторов на модельных соединениях. Исследования активности катализаторов в отношении реакций гидродеазотирования крайне важны, поскольку химическое преобразование азоторганических соединений в процессе гидроочистки является ключевым условием нормальной работы процессов, для которых осуществляется подготовка сырья (например, изомеризация, риформинг, каталитический крекинг).

Был синтезирован ряд Ni-MoW/Al_2O_3 катализаторов с различным мольным соотношением Mo/W. В качестве носителя использовалась $\gamma\text{-}Al_2O_3$**,** полученный при прокаливаниипереосажденной гидроокиси алюминия AlOOH. Пористая структура носителя модифицировалась путем введения триэтиленгликоля на гидротермальной стадии синтеза носителя. Катализатор готовили пропиткой носителя по влагоемкости совместным водным раствором соединений-предшественников активных компонентов (Mo, W, Ni), а именно: фосфорномолибденовая кислота $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 17H_2O$ (х.ч.), фосфорновольфрамовая кислота $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 29H_2O$

(х.ч.), карбонат никеля (ч.д.а.), раствор стабилизировали лимонной кислотой. Сушку приготовленных катализаторов проводили при температурах 60, 80, 110 °С в течение 2 ч. Для определения содержания оксидов металлов и показателей пористой структуры часть приготовленных катализаторов прокаливали при 550 °С в течение 2 ч. В ходе эксперимента определенно содержания оксидов металлов и показателей пористой структуры.

Содержание активных компонентов представлено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание предшественников активных компонентов в катализаторах

Образец	Содержание, % масс.		
	NiO	MoO_3	WO_3
Ni_6PW_{12}	2,6	-	20
$Ni_6PMo_2W_{10}$	2,7	2,1	16,7
$Ni_6PMo_4W_8$	2,8	4,1	13,3
$Ni_6PMo_6W_6$	2,7	6,2	10
$Ni_6PMo_8W_4$	2,6	8,3	6,7
$Ni_6PMo_{10}W_2$	2,8	10,3	3,3
Ni_6PMo_{12}	2,6	12,4	-

Перевод катализаторов из оксидной формы в сульфидную проводился в газовой фазе в реакторе микропроточной установки в токе сероводорода при следующих условиях: t = 500 °С, P = 0,11 МПа, $C(H_2S)$ = 70 % об., расход (H_2) = 5 л/ч.

Схема установки представлена на рис. 1.

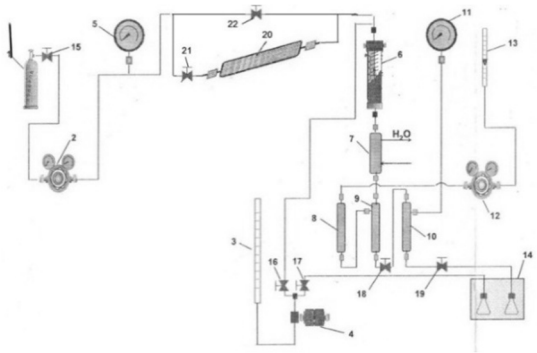


Рис. 1. Микропроточная установка определения кинетической активности катализаторов с предреактором для генерирования сероводорода

Определение каталитической активности проводилось на микропроточной установке (рис. 1) на модельных смесях, представленных в табл. 2, при условиях: температура 240, 280, 320 °С, P = 3,0 МПа, ОСПС = 20 $ч^{-1}$. Расчет констант гидродеазотированиясоединений проводился в модели 1 порядка.

Таблица 2

Состав модельной смеси

Модельная смесь	Растворитель	Содержание гетероэлементов (ppm) и соединений, % масс.				
		Сера из ДБТ	Азот из пиридина	Азот из хинолина	Азот из акридина	Декан
1	Толуол	(1500)	(400)	(400)	(400)	1,0

Полученные результаты исследований представлены на рис. 2-4.

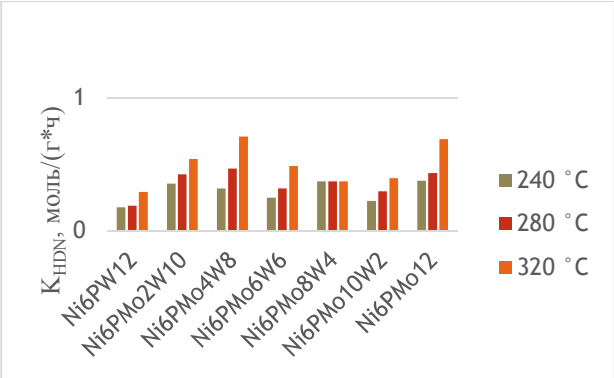


Рис. 2. K_{HDN} пиридина (модельная смесь 1)

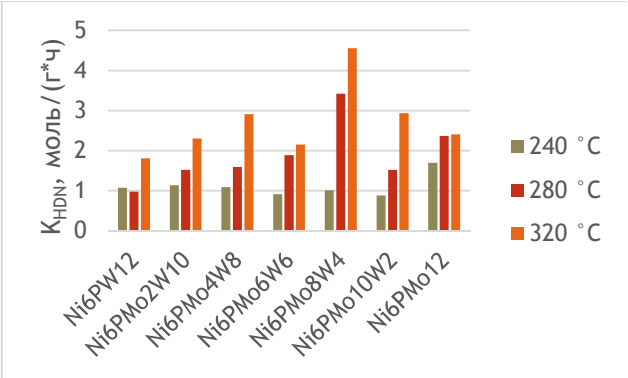


Рис.3. K_{HDN} хинолина (модельная смесь 1)

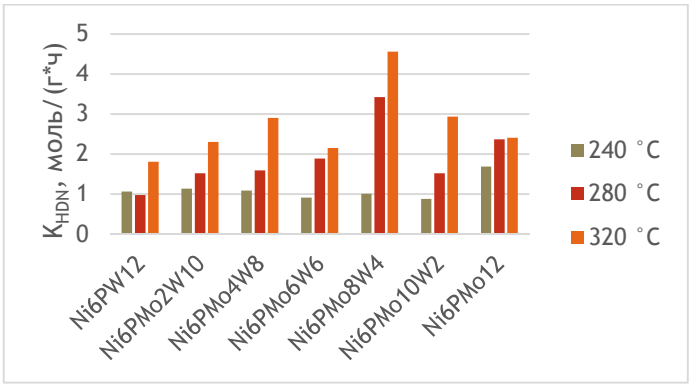


Рис. 4. K_{HDN} акридина (модельная смесь 1)

Как следует из представленных графиков в реакции гидродеазотировании исследуемые катализаторы проявляют различную активность. В случае гидродеазотирования пиридина наибольшую активность показал $Ni_6PMo_4W_8$ катализатор, для хинолина и акридина - $Ni_6PMo_8W_4$.

Для каждого соединения рассчитаны энергии активации. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3

Наблюдаемая энергия активации реакции гидродеазотирования, кДж/моль

Катализатор	Пиридин	Хинолин	Акридин
Ni_6PW_{12}	15,9	1,9	16,6
$Ni_6PMo_2W_{10}$	13,4	35,9	22,4
$Ni_6PMo_4W_8$	25,3	23,2	31,1
$Ni_6PMo_6W_6$	21,2	58,8	27,2
$Ni_6PMo_8W_4$	-	66,9	47,8
$Ni_6PMo_{10}W_2$	17,9	38,5	38,1
Ni_6PMo_{12}	19,3	49,4	11,1

Для гидродеазотирования максимальные значения наблюдаемая энергия активации принимала для катализаторов с мольным соотношением Mo/W от 1:2 до 2:1. По мере увеличения числа циклов в азоторганическом соединении значение максимума энергии активации в ряду катализаторов увеличивалось при уменьшении мольного отношения Mo/W. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что для гидрдродеазотирования более тяжелых полициклических азоторганических соединений целесообразно использовать смешанные АНМВ катализаторы с большим мольным содержанием вольфрама, чем в случае гидродеазотирования производных пиридина.

DESIGN OF AUTOMATED HYDROCARBON FACILITY

A.A. Yurkin, V.A. Bokov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.V. Chukhareva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: Yurkin0660@mail.ru

ПРОЕКТИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ И УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

А.А. Юркин, В.А. Боков

Научный руководитель: зав. каф. ТХНГ, доцент Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Yurkin0660@mail.ru

Аннотация. *Современное развитие нефтяной отрасли предполагает наличие ресурсоэффективных технологий, которые базируются на технических, экономических и экологических принципах. Нарушение технологических режимов транспортировки углеводородов может привести к невосполнимым потерям природных ресурсов и нанести существенный экологический ущерб. Поэтому международные экологические стандарты ИСО 14000 предполагают повышенные виды ответственности к предприятиям, допустившим указанные нарушения. Тем не менее, нефтяные компании ежегодно несут серьезные финансовые затраты, связанные с аварийными или чрезвычайными ситуациями при транспорте нефти и нефтепродуктов. В связи с вышеуказанным, возникает необходимость в совершенствовании существующих и разработке новых эффективных и быстрореализуемых технологий локализации и утилизации нефтяных разливов.*

The modern development of oil and gas industry requires application of resource-efficient technologies which are based on technical, economic and ecological principles. The violation of hydrocarbon transport regulations could lead to irreversible losses of natural resources and result in significant environmental damage. That is why, international ecological standards ISO 14000 aim to persuade the companies to take more responsibility for violation of these regulations [1]. However, the number of oil and gas transportation accidents does not decline, and oil and gas companies annually have serious financial losses [2]. This proves the necessity to enhance and develop new effective and easy-to-apply technologies aimed at oil spill localization, elimination and further utilization.

The volume of spilled hydrocarbons to be utilized urges to develop efficient, reasonably priced, and ecologically safe technologies based on the various physical and chemical methods of separation.

Today, there are both foreign and Russian companies which are focused on oil spill elimination and further utilization and purification of oil and oil slurries. The reviews of the research literature reveals the most widely applied technologies, which have been developed by Russian companies (LLC «Avantage», LLC «Spetzautocom», ZAO «RusEcoProject») and foreign manufacturers (LLC «Alfa Laval», AG «MOG») [3-5].

The facility produced by Swedish company «Alfa Laval» has been chosen as one of the most successful decisions in terms of technical basis and cost efficiency. The main facility's characteristics are listed in Table 1.

All calculations were made per one month of facility operation, given that it was a five-day working week and 8-hour work day. The calculations involved the current prices for purification of liquid oil slurry that is a rather low-cost material, with the price being 1250 rub/m^3.

Table 1

"Alfa Laval" facility characteristics

Company	**Capacity**	**Price**	**Processing capacity**	**Methods of purification**
LLC «Alfa Laval»	45 kVt	13 000 000	9 m^3/hour	Phys-Chem-Bio
Price for a block	**Cost of operation (network)**	**Cost of operation (field)**	**Total profit**	**Payback period**
	34 560		1 800 000	7,5 month

The advantages of Swedish project are as follows: high utilization quality of any oil products, compliance with modern environmental standards, high reliability and technical support guaranteed by the manufacturer. However, the facility discussed has some limitations: impossibility of feedstock reprocessing due to high performance and need for consumables (filter cartridges and chemical reagents).

Having considered all the advantages and limitations of "Alfa Laval" project, the authors have made an attempt to develop a new facility within import substitution framework with due regard to the listed characteristic features.

Based on the calculations which involve the costs related to the proposed facility operated from different power sources, it has been revealed that one of the most effective methods to cut utilization cost is the possibility to carry out all works stationary. Depending on the operating conditions, autonomous field work will be 3-4 times more expensive (Table 2).

Table 2

Characteristics of the proposed project

Company	**Capacity**	**Price**	**Processing capacity**	**Methods of purification**
JSC «We»	15 kVt	1 545 200	2 m^3/hour	physical
Price for a block	**Cost of operation (network)**	**Cost of operation (field)**	**Total profit**	**Payback period**
300 000	11 520	47 232	400 000	4 month

Another main feature of the proposed project is an application of physical methods of purification. Unlike biological and chemical methods, the proposed project contributes to achieving the required level of source material (feedstock), as its structure remains constant. Therefore, it can be stated that the new project is resource efficient and it makes possible to partially reprocess the source material (feedstock) for further utilization (for example, for road pavement or building materials production, etc.)

It should be noted that the change of the Russian Federation towards industry development implies application of domestic details and components because of financial benefits. As a result, the project cost at the stage of facility assembly, as well as the cost of the final product could be significantly reduced with the little changes in quality level as opposed to Swedish and British analogues.

The authors have carried out the feasibility study in terms of short-term prospect (3 years) and long-term perspective (10 years) of the proposed project implementation including Swedish analogue if using only physical methods of reprocessing. The cost of one cubic meter of the product was 500 rubles. Among other possible expenses, only energy consumption was considered. Unlike "Alfa Laval" facility, the proposed solution has

obvious advantages in terms of short-term prospect as profit significantly exceeds the cost. Long-term perspective does not evidence any significant difference in profits (Table 3).

Table 3

Profit and work volume comparison for short- and long- term perspectives

Characteristics	**Alfa Laval facility (one installation)**	**Proposed facility (four installations)**
Performance (m^3/hour)	9	8
Expenses (facility assembly and energy, 3 years)	14 244 160 rubles	6 595 520 rubles
Total profit (3 years)	25 920 000 rubles	23 040 000 rubles
Volume of reprocessed materials (3 years)	51 840 m^3	46 080 m^3
Expenses (facility assembly and the energy, 10 years)	17 147 200 rubles	7 563 200 rubles
Total profit (10 years)	86 400 000 rubles	76 800 000 rubles
Volume of reprocessed materials (10 years)	172 800 m^3	153 600 m^3

The present study demonstrates the following:

- ✓ the proposed project is of low cost in comparison with European analogues;
- ✓ due to high mobility and small number of staff required to operate the facility (up to 3 persons including an operator), it is possible to eliminate oil spills in-situ which, in its turn, contributes to significant cost reduction as compared with the ex-situ methods;
- ✓ having a proper financing, the further development and serial production of the proposed facility will provide qualified specialists with new workplaces and contribute to addressing the issue concerning small local spills far from big refineries;
- ✓ the equipment performance is enough to utilize the wastes of a small refinery.

REFERENCES

1. Russian Business Consulting (RBC) [Electronic resource]: Russian Business Consulting / Electronic journal. M., 2000. URL:http://t.rbc.ru/tyumen_freenews/19/11/2014/956527.shtml. Retrieved 27.01.15).
2. Independent Newspaper [Nezavisimaya gazeta]. (2000.) [Electronic resource]: Electronic journal. M., URL: http://www.ng.ru/ng_energiya/2014-12-09/11_vred.html. Retrieved 27.01.15.
3. Storm-15 Machine. [Electronic resource]: official web site “Man oil group”. URL: http://www.manoilgroup.com/media/storm-15-ru.pdf. Retrieved 17.09.14.
4. Patent 94012433 Russian Federation, Int.Cl. H 04 B 1/38, H 04 J 13/00. Method for Treatment of Oil Sludge and Soil Decontamination / Zorkin V.A., Bushueva N.N., Pobedinskiy N.A., Beznosov V.N., Chevardova N.P., Aisin E.Kh., Moiseev P.A., Chalchenko V.P.; Proprietors: Zorkin V.A., Bushueva N.N., Pobedinskiy N.A., Beznosov V.N., Chevardova N.P., Aisin E.Kh., Moiseev P.A., Chalchenko V.P. – № 94012433/26; date of filing. 08.04.94; date of publication 20.08.96, Bull. № 36 (Part II). – 3 p.
5. Patent 2434051 Russian Federation, Int.Cl. H 04 B 1/38, H 04 J 13/00. Mobile Module Unit for Utilization of Oil-Slime and Rejects of Products of Oil and Gas Processing / Il’in R.J., Luk’janov A.S., Seregin S.N., Zakhar’ev G.G., Magzanov S.I., Sidorenko V.N.; Proprietors: ZAO "Rusehkoproekt" (RU) – № 2000131736/09; date of filing 11.06.10; date of publication 20.11.11, Bull. № 32 (Part II). – 3 p.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДИЭФИРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

С.Л. Юртанов, В.В. Ботвин

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: yu.semen@mail.ru

CATALYST NATURE INFLUENCE ON THE PROCESS OF LACTIC ACID CYCLIC ESTER OBTAINMENT

S.L. Yurtanov, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. G. Filimoshkin

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: yu.semen@mail.ru

Abstract. *This work is devoted to investigation of the influence of catalyst nature and its amount on the yield and purity of lactide that is an initial monomer for high molecular weight polylactide production. It was shown that zinc oxide is the most effective catalyst of cyclization in the series of the catalysts such as* ZnO, Sb_2O_3, Al_2O_3, $CaAl_2O_4$. *Furthermore, the relation between the yield and the purity of lactide and the amount of ZnO has an extremal character. Lactide with a maximum yield and purity more than 98 % was obtained with 0,5 wt.% of the catalyst.*

Как известно, экологические проблемы, в большинстве случаев, возникают в результате жизнедеятельности человека. Один из ярких примеров – загрязнение окружающей среды полимерами на основе нефтепродуктов, которые, во-первых, разлагаются в течение столетий, а, во-вторых, в процессе их деградации выделяют токсичные вещества. В качестве альтернативы ученые предложили использовать биоразлагаемые материалы, синтезируемые из возобновляемого сырья. К одному из таких материалов относится полилактид (ПЛ) – алифатический полиэфир, обладающий высокими потребительскими свойствами и способностью к биоразложению под воздействием влаги, света и соответствующих микроорганизмов, а потому безвредный для окружающей среды. ПЛ широко используется в медицине, фармакологии, легкой и пищевой промышленности [1].

Основным способом получения высокомолекулярного ПЛ является полимеризация с раскрытием цикла диэфира молочной кислоты – лактида, который, в свою очередь, получают путём каталитической деполимеризации олигомеров молочной кислоты, схематично представленной на рисунке 1.

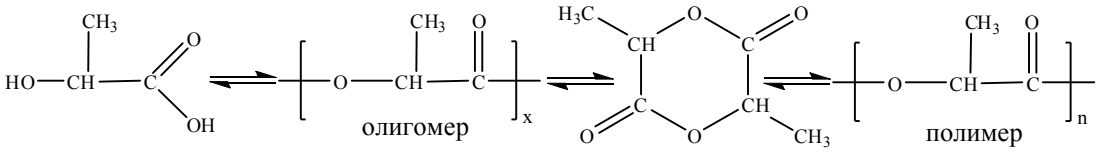


Рис.1. Схема получение высокомолекулярного полилактида

В связи с этим, изучение процесса синтеза лактида как мономера для получения ПЛ является важной и актуальной задачей.

Целью работы является изучение влияния природы и количества катализатора на выход и чистоту лактида, синтезируемого из олигомеров молочной кислоты.

В качестве исходного вещества использовали 80%-ный водный раствор *l*-молочной кислоты (*l*-МК) (Purac, Нидерланды). Рассчитанное количество раствора *l*-МК помещали в выпарную колбу роторного испарителя, где начинали синтез при температуре 130 °С и давлении 500 мбар. Затем постепенно в течение 5 часов изменяли температуру до 180 °С, а давление – до 100 мбар. Методом ГПХ определяли среднечисленную ($\overline{M_n}$) и среднемассовую ($\overline{M_w}$) молекулярные массы, а также степень полимеризации ($\overline{X_n}$) и полидисперсность (D) полученных олигомеров:

$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	$\overline{X_n}$	D
600 г/моль	1100 г/моль	9	1,8

Ранее мы показали, что для получения лактида с высокими выходом и чистотой необходимо использовать олигомеры *l*-МК с $\overline{M_w}$ около1000 г/моль [2-3]. Синтез лактида проводили из 50 г олигомера *l*-МК при температуре 210 °С и давлении 9 – 13 мбар, как в присутствии катализатора, так и без него. В качестве катализатора использовали ZnO, Sb_2O_3, Al_2O_3, $CaAl_2O_4$ в количестве 1 масс.%. Полученный лактид-сырец очищали двукратной перекристаллизацией из этилацетата. Образцы анализировали методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ. Результаты синтеза лактида представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость выхода и содержания лактида от типа катализатора

№	Катализатор	Масса сырца, г	Выход сырца, %	Содержание лактида в сырце, % (ВЭЖХ)	Содержание очищенного лактида, % (ВЭЖХ)
1	ZnO	45,26	90,51	77,60	99,2
2	Sb_2O_3	47,92	95,85	73,90	97,6
3	Al_2O_3	35,52	71,03	54,00	96,9
4	$CaAl_2O_4$	36,15	72,30	59,90	97,7
5	Без катализатора	34,89	69,77	52,10	96,7

Несмотря на то, что наибольший выход сырца получен при синтезе лактида в присутствии Sb_2O_3, содержание лактида в сырце и после его очистки максимально в случае ZnO. Таким образом, подходящим катализатором циклизации является ZnO, в присутствии которого получаются высокочистые мономеры (не менее 98 %) для синтеза высокомолекулярного ПЛ.

Мы оценили влияние количества наиболее эффективного катализатора на выход и чистоту лактида. Для этого варьировали количество катализатора от 0,1 до 5,0 масс. % при условиях, описанных выше. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 следует, что выход лактида-сырца от массовой доли практически не зависит, однако для получения лучших результатов увеличивать количество ZnO более 0,5 масс.% не следует. Идентификацию очищенного лактида проводили методом ЯМР ^{1}H спектроскопии (рисунок 2).

Таблица 2

Зависимость выхода и содержания лактида от количества ZnO

№	Количество ZnO, %	Масса сырца, г	Выход сырца, %	Содержание лактида в сырце, % (ВЭЖХ)	Содержание очищенного лактида, % (ВЭЖХ)
1	0,1	47,31	94,62	72,17	96,38
2	0,5	45,23	90,45	75,38	98,67
3	1	44,44	88,88	70,39	96,85
4	2	4156	83,12	71,53	96,69
5	5	42,06	84,11	71,63	95,80

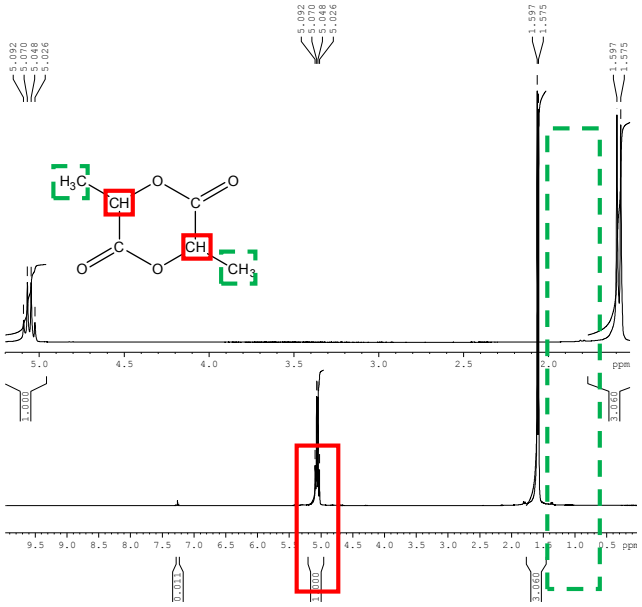


Рис.2. ЯМР ^1H спектр очищенного лактида

Таким образом, влияние природы и количества катализатора на выход и чистоту лактида в работе можно выразить двумя основными выводами:

1. Для получения высокочистого лактида из олигомера *l*-МК с большим выходом наиболее подходящим катализатором является ZnO.

2. Установлено, что для получения лактида, пригодного для синтеза полилактида с высокой молекулярной массой, оптимальным является небольшое содержание ZnO (0,5 масс.%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamad K. Properties and medical applications of polylactic acid: a review // eXPRESS Polymer Letters. – 2015. – Vol.9. – No.5. – P. 435–455.
2. Ботвин В. В. Влияние молекулярной массы олигомеров молочной кислоты на выход лактида и его чистоту // Перспективы развития фундаментальных наук : Сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых. – Томск, 2015. – Т. 2. – С. 347–349.
3. Гордеева О.С. Синтез олигомеров *l*-молочной кислоты и лактида из них // Полифункциональные материалы и химические технологии : Материалы Международной научной конференции. – Томск, 2015. – С. 71–73.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка С.А. Поробова

Редактор Г.А. Воронова, И.А. Курзина

Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического
университета сертифицирована в соответствии с
требованиями ISO 9001:2008
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru