

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

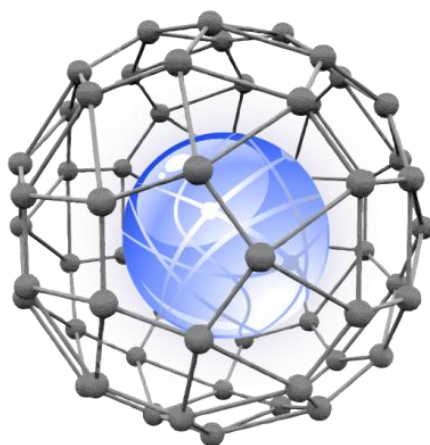
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

21 – 22 мая 2015 г.



Томск 2015

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции. 21–22 мая 2015 г. / под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 3. – 238 с.

ISBN 978-5-94621-463-6

В сборнике представлены материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии, химического материаловедения, экологии, химической технологии и инновационных разработок в химии.

**УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ**

Конференция проходит при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ 15-03-20223)

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы

ISBN 978-5-94621-463-6

© Томский государственный университет, 2015

THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE RUSSIAN FEDERATION

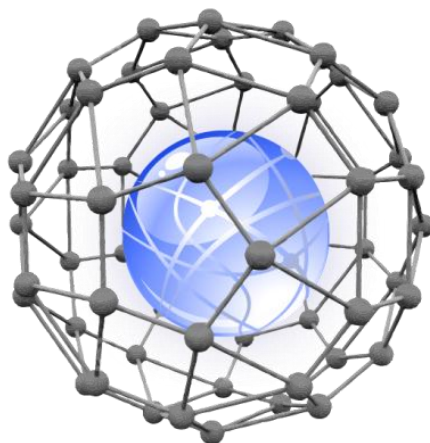
NATIONAL RESEARCH TOMSK STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY DEPARTMENT

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference

May 21 – 22, 2015



Tomsk 2015

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Multifunctional chemical materials and technologies. Collection of articles.
Vol. 3. / Edited by Yu. G. Sliznov. Tomsk, 2015. 238 с.

ISBN 978-5-89702-184-0

The abstracts of the International Scientific Conference "Multifunctional chemical materials and technologies" are presented in the collection.

It will be useful for a wide range of professionals working in the field of chemistry, chemical materials science, ecology, chemical technology and innovation in chemistry.

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ

The conference is financially supported by the Russian Foundation for basic research
(RFBR Grant 15-03-20223)

Responsibility for the content of published materials are their authors

ISBN 978-5-89702-184-0 © Tomsk State University, 2015

СЕКЦИЯ 3
SECTIONS 3

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ МЕТОДЫ
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ИСКУССТВЕННОГО СЫРЬЯ**

**HIGH PERFORMANCE AND RESOURCE SAVING METHODS FOR
PROCESSING OF NATURAL AND SYNTHETIC RAW MATERIALS**

УДК 541.183

СОРБЦИЯ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} -ИОНОВ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ИОНИТАМИ

Аббасов Алиаддин Дайян оглы, д-р хим. наук, директор института природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, AZ 7000, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Г. Алиева, 78, E-mail: ada.nat.res @ mail.ru

Мамедова Физза Садых кызы, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, Института природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, AZ 7000, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Г. Алиева, 78

Гейдарова Фарах Фарман кызы, аспирант, Института природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, AZ 7000, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Г. Алиева, 78

Джафарли Махнур Мойсун кызы, аспирант, Института природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, AZ 7000, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Г. Алиева, 78

Исследовано равновесие сорбции ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} полиамфолитами Duolite C-467 и Diaion CR-11 в зависимости от степени нейтрализации ионогенных групп, концентрации растворов и кислотности среды. Определены равновесные и кинетические параметры сорбционных процессов, вычислены термодинамические величины.

Ключевые слова: амфолиты, металл-ионы, сорбция, равновесие, изотермы, кинетические и термодинамические величины.

SORPTION OF Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} AND Pb^{2+} -IONS BY BIFUNCTIONAL CHELATING ION EXCHANGERS

Aliaddin D.Abbasov, D.Sc., Director of the Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of ANAS, 78, H. Aliev Avenue, Nakhchivan, AZ 7000, Azerbaijan, E-mail:ada.nat.res@mail.ru

Fizza S.Memmedova, Ph.D., leading researcher, Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of ANAS, 78, H. Aliev Avenue, Nakhchivan, AZ 7000, Azerbaijan

Farah F.Heydarova, postgraduate student, Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of ANAS, 78, H. Aliev Avenue, Nakhchivan, AZ 7000, Azerbaijan

Mahnur M.Dzafarli, a graduate student, Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of ANAS, 78, H. Aliev Avenue, Nakhchivan, AZ 7000, Azerbaijan

The equilibrium sorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} -ions by polyampholytes Duolite C-467 and Diaion CR-11 depending on the degree of neutralization of the ionic groups, concentrations of solutions and acidity is investigated. Equilibrium and kinetic parameters of sorption processes are defined, thermodynamic quantities are calculated.

Key words: ampholytes, metal-ions, sorption, equilibrium, isotherms, kinetic and thermodynamic quantities

Сложность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и отсутствие универсальных методов являются причиной реализации для этих целей различных способов (реагентных, электрохимических, мембранных, сорбционных) с присущими им недостатками. В настоящее время все большее внимание уделяется сорбционным процессам с использованием полимерных сорбентов. Поэтому повышение селективности сорбции имеет актуальное значение.

Целью данной работы являлось изучение сорбционного равновесия и скорости его установления в системах ионит-неорганические электролиты. Сорбцию изученных ионов проводили в статических условиях на Na-форме ионитов из водных растворов нитратов этих металлов марки х.ч. с рН 2–8 в интервале концентраций 0,5–5,0 г/мл. Полимерная матрица ионитов представляет собой полистирол, сшитый дивинилбензолом, с привитыми аминофосфоновыми (Duolite C467) и иминодиацетатными (Diaion CR-11) группами[1]. Остаточную концентрацию ионов Cu^{2+} в равновесных растворах определяли комплексометрическим методом с пиридил-азо-нафтолом (ПАН), ионов цинка и кадмия - с эриохромовым черным Т, ионов свинца - с ксиленоловым оранжевым [2]. Константы

ионного обмена в системе ионит-ионы металлов были вычислены для случая обмена одновалентного иона на двухвалентный по известной формуле:

$$K = A_{\text{Me}}^{1/2} \cdot C_{\text{Na}^+} / C_{\text{Na}^+, \text{сорб.}} \cdot A_{\text{Me}}^{1/2}.$$

Рассчитанные концентрационные константы ионного обмена для растворов с исходной концентрацией 1,0 г.л⁻¹ ионитами Duolite C-467 и Diaion CR-11 соответственно равны: $K_{\text{Cu}}=12,8$, $K_{\text{Zn}}=4,88$, $K_{\text{Cd}}=3,9$, $K_{\text{Pb}}=3,2$ и $K_{\text{Cu}}=7,8$, $K_{\text{Zn}}=4,2$, $K_{\text{Cd}}=3,4$, $K_{\text{Pb}}=5,75$. Кислотность исходных и равновесных растворов была измерена рН-метром Akvilon рН-meter-рН 410.

Кинетику сорбции ионов изучали методом ограниченного объема. Для расчета эффективных коэффициентов диффузии было использовано уравнение Г. Бойда с сотр. [3]. Величину энтропии активации рассчитывали из уравнения, предложенного Р. М. Баррером с сотр. [4]: $D_o = d^2(ekT/h) \exp(\Delta S^0/R)$, где d – путь диффузии (расстояние перескока иона), равное 0,5 нм. Энтропийные множители $-\lambda^2 \cdot \exp(\Delta S/R)$ рассчитаны по методу, предложенному С.Глестеном [4] по формуле: $D = e \lambda^2 kT/h \cdot \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-E_{\text{акт.}}/RT)$. Группы основной природы ионитов ответственны за образование координационной связи при сорбции изученных ионов при рН > 2. Группы кислотной природы в зависимости от рН раствора частично или полностью диссоциируют и отвечают за сорбцию ионов металлов в результате ионного взаимодействия. При низких значениях рН фосфорнокислые и карбоксильные группы ионитов мало диссоциированы и поэтому наблюдается конкурирующая сорбция между ионами металла и ионами водорода за функциональные группы ионитов. С ростом рН раствора константы устойчивости поверхностных комплексов ионов цинка, кадмия и свинца с функциональными группами обоих сорбентов возрастают, в то время как для ионов меди они уменьшаются. Высокие значения констант устойчивости комплексов ионов меди с функциональными группами исследуемых ионитов по сравнению с аналогичными значениями для ионов цинка, кадмия и свинца в интервале рН 3–5 способствуют тому, что в этой области рН наблюдается извлечение ионов меди. При сорбции ионитом Diaion CR-11 максимальные значения коэффициента распределения R при исходной концентрации 0,5 г.л⁻¹ для ионов Cu^{2+} – $1,62 \cdot 10^3$, для Zn^{2+} – $0,6 \cdot 10^3$, для Cd^{2+} – $0,48 \cdot 10^3$ и для Pb^{2+} – $0,94 \cdot 10^3$ см³/г. Сорбция изученных ионов из разбавленных растворов (0,1–0,25 г.л⁻¹) характеризуется более высокой степенью извлечения (98–99 %) с очисткой растворов до значений ПДК. Также определены коэффициенты распределения ряда пар: Cu/Zn , Cu/Cd , Cu/Pb и Cu/Cd,Pb из растворов с начальной концентрацией по каждому иону равная 0,25 г.л⁻¹. Количественное разделение смеси двух ионов методом селективной сорбции достигается, если R сорбируемых и несорбируемых ионов имеют следующий порядок: $R_1 > 100-300$ и $R_2 < 3-10$, а их отношение 10–30. Только у Duolite C467 в интервале рН от 4,5 до 6,5 соотношение $R_{\text{Cu}}/R_{\text{Pb}}$ значительно больше 30. На этом сорбенте при определенных условиях можно проводить количественное отделение ионов меди от ионов свинца. Высокая сорбируемость ионов меди и свинца указывает на селективность ионита Diaion CR-11 к данным ионам. При сорбции из бинарных растворов с начальной концентрацией 0,5 г.л⁻¹ (0,25 г.л⁻¹ Cu^{2+} и 0,25 г.л⁻¹ Zn^{2+} , 0,25 г.л⁻¹ Cu^{2+} и 0,25 г.л⁻¹ Cd^{2+} , 0,25 г.л⁻¹ Cu^{2+} и 0,25 г.л⁻¹ Pb^{2+}) для коэффициента разделения получены соответственно следующие величины: 12,6, 29,86 и 6,84. Как видно, при совместном присутствии ионов меди и кадмия разделение протекает более эффективно.

Изотермы сорбции ионов ионитами, построенные методом переменных концентраций, представляют собой выпуклые кривые, имеющие начальный участок, близкий к линейному (участок Генри), на котором величина сорбции практически пропорциональна концентрации ионов в растворе, т.е. при малых концентрациях происходит количественная сорбция. При рН 5–6 отмечается максимум извлечения ионов металлов. Из полученных результатов составлены ряды селективности сорбции изученных ионов исследуемыми сорбентами в интервале концентраций 0,5–5,0 г.л⁻¹: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ (для Duolite C-467) и $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (для Diaion CR-11).

Для математической обработки изотерм сорбции были использованы сорбционные модели Лэнгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона. Сорбция ионов во всей изучаемой области концентраций на этих ионитах преимущественно протекает по механизму Лэнгмюра, т.е. на поверхности полиамфолитов образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные центры в основном обладают равной энергией и энтальпией сорбции. Правильность определения параметров уравнения Лэнгмюра проверяли путем расчета теоретической формы изотерм по полученным значениям A_{\max} (предельная сорбция в монослое) и K (константа сорбционного псевдоравновесия) и сравнения полученных изотерм с опытными. Сорбция изученных катионов хорошо описывается линейной зависимостью в координатах $C_{\text{равн.}}/A - C_{\text{равн.}}$ с высоким коэффициентом корреляции ($R = 0,98-0,99$), что позволяет достаточно надежно определить величины A_{\max} и K . Сорбционное равновесие при извлечении ионов металлов устанавливается достаточно хорошо, в течение 2,5–3,0 ч. Вычисленные величины при радиусе зерна в набухшем состоянии 0,063 см времени полубомена для ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} соответственно равны: 25,5, 29,7, 33,6 и 46,6 мин. Изменение условий эксперимента (без прерывания и с прерыванием) значительно влияет на скорость сорбции ионов обеими ионитами. При низких степенях достижения равновесия зависимости $-\lg(1-F)$ от t отклоняются от прямой, а при высоких приобретают прямолинейный характер, в то время как зависимости F от $t^{1/2}$ при значениях F до 0,4–0,45 представляют собой прямые, исходящие из начала координат. Такая форма рассмотренных зависимостей характерна для ионообменных процессов, кинетика которых определяется внутренней диффузией. Повышение температуры более отчетливо сказывается при сорбции ионов свинца и кадмия ионитом Duolite C–467, т.е. чем выше энергия активации, тем в большей степени изменяется скорость сорбции при изменении температуры. Термодинамическое описание процессов было проведено при допущении идеальности твердой фазы, т.е. без учета коэффициентов активности ионов в сорбированном состоянии. Сорбция всех катионов проходит с выделением тепла ($\Delta H < 0$). Экспериментальные данные подтверждают тенденцию уменьшения энтропии при возрастании селективности сорбции. Величина энтропийного множителя для ионов меди меньше, чем для других ионов. Это говорит о более быстром установлении сорбционного равновесия. На примере сорбции ионов меди полиамфолитом Duolite C–467 приводятся вычисленные значения коэффициента диффузии, энергии активации, энтропии активации, энтальпии, свободной энергии и энтропийного множителя: $2,64 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, 14,5 кДж/моль, $-51 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $-21,5 \text{ кДж/моль}$, $-6,3 \text{ кДж/моль}$ и $5,44 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Аналогичные величины были вычислены также для других ионов обеими ионитами. В процессах с выделением тепла и уменьшением энтропии селективность управляется энтальпийным фактором.

Список литературы

1. Products for analysis and purification/sigma-aldrich.com/supelco. 2003/2004. P.453
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360с.
3. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962. 491 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336с.
5. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The Theory of Rate Processes // N.Y. and London: Princeton University, 1941. P.501

References

1. Products for analysis and purification/sigma-aldrich.com/supelco. 2003/2004. P.453
2. Shvarcenbah G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovaniye. M.: Himiya, 1970. 360s.
3. Gel'ferih F. Ionity: Osnovy ionnogo obmena. M.: IL, 1962. 491 s.
4. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena. L.: Himiya, 1970. 336s.
5. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The Theory of Rate Processes // N.Y. and London: Princeton University, 1941. P.501

УДК 628.3

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОТ МЕТАНОЛА

Абдуллаев Мустангер Шарабуттинович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт геологии Дагестанского Научного Центра Российской Академии Наук, Лаборатория физико-химических исследований, 367000, Россия, г. Махачкала, ул. Ярагского, 75

Ахмедов Магомед Идрисович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией комплексного использования промышленных подземных вод, ОАО «Газпром НПЦ Подземгидроминерал», 367000, Россия, г. Махачкала, ул. Даниялова, 23

Гаджимурадова Раиса Мирзагасановна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, Дагестанский государственный технический университет, Технологический факультет, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, пр. И.Шамиля, 70, E-mail: dstu_grm@mail.ru

Вследствие широкого использования метанола для предотвращения и ликвидации газовых гидратов на нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ) попутные и производственные сточные воды содержат значительные его количества, что обуславливает необходимость регенерации метанола из них с целью повышения экологической безопасности. В связи с этим исследования, направленные на разработку комплексной технологии очистки попутных вод НГКМ, предусматривающие дополнительную регенерацию из очищаемых вод метанола, используемого для ингибирования гидратообразования, наряду с доведением остаточной концентрации в сточных водах до предельно допустимой концентрации (ПДК), являются весьма актуальными.

Используемые на НГКМ методы регенерации метанола из сточных вод позволяют возвращать в производство только основную его часть в виде водометанольного раствора, причем остаточная концентрация в них составляет 10–130 г/дм³, что представляет серьезную угрозу для экосистемы района расположения месторождения. Поэтому нами предлагаются технологические решения очистки попутных и производственных метанолсодержащих сточных вод до ПДК и дополнительной регенерации метанола из очищаемых вод, основанные на использовании нитрита натрия в кислой среде, образующего с метанолом легколетучее соединение.

Реакция протекает количественно и достаточно быстро. Предлагаемый метод позволяет обеспечить очистку метанолсодержащих сточных вод до требований ПДК и получать водометанольную смесь, содержащую 65–75 масс % метанола, которая может быть использована при газодобыче и подготовке газа к транспортированию.

Разработанные технологические решения доочистки метанолсодержащих сточных вод объектов газоконденсатных месторождений наряду с простотой выполнения решают следующие задачи:

- очистки сточных вод от метанола до величины ПДК;
- полноты регенерации метанола и основного реагента;
- технология отличается эффективным протеканием независимо от величины общей минерализации воды и его температуры, а также от исходной концентрации метанола.

Ключевые слова: метанол, концентрация, ПДК, сточные воды, нефтегазоконденсатные месторождения, экологическая безопасность, технология очистки, нитрит натрия.

NEW TECHNOLOGY WASTEWATER TREATMENT OIL AND GAS FIELDS METHANOL

Mustanger Sh. Abdullaev, Ph.D., Senior Researcher, Institute of Geology of Daghestan Science Centre of Russian Academy of Sciences, Laboratory of Physical and Chemical Research, 75, Yaragskogo Street, Makhachkala, 367000, Russia

Magomed I. Akhmedov, Ph.D., Head of Laboratory of complex use of industrial underground waters, JSC “Gazprom NPC Podzemgidromineral”, 23, Daniyalova Street, Makhachkala, 367000, Russia

Raisa M. Gadzhimuradova, Ph.D., Associate Professor of Department of Chemistry, Daghestan State Technical University, Technological Department, 70, Shamilya Avenue, Makhachkala, 367000, Russia, E-mail: dstu_grm@mail.ru

Because of the wide use of methanol for the prevention and elimination of gas hydrates in the oil and gas fields in passing waters and industrial wastewaters contain significant amounts of methanol, which necessitates the recovery of methanol from them in order to improve environmental safety. In this regard, research aimed at developing an integrated water purification technology providing additional recovery methanol used to inhibit hydrate formation,

along with bringing the residual concentration in the wastewater to the maximum permissible concentration are highly relevant.

The methods used oil and gas fields for methanol regeneration from wastewater allow to return to the production of the basic part of it in the form of water-methanol solute, and the residual concentration in them is 10–130 g/dm³, which poses a serious threat to the ecosystem of the area of the field. Therefore, we suggest technological solutions of purification passing waters and industrial wastewaters up to the maximum allowable concentration and the additional recovery of methanol from the cleaned water, based on the use of sodium nitrite in an acidic medium, forming a volatile compound with methanol.

The reaction proceeds quantitatively and fast enough. The proposed method allows purification of a methanol containing wastewater up to the maximum allowable concentration and obtaining water-methanol mixture containing 65–75 wt % of methanol, which can be used for gas production and preparation to the transportation.

The technological solutions aftertreatment methanol-sewage facilities condensate fields, along with the ease of performing the following tasks:

- purification of wastewater up to the maximum allowable concentration;
- regeneration completeness basic reagent and methanol;
- the technology is efficient independently of the flow of the total quantity of water salinity and temperature, as well as the initial concentration of methanol.

Key words: methanol, concentration, maximum allowable concentration, wastewater, oil and gas fields, environmental safety, purification technology, sodium nitrite.

Вследствие широкого использования метанола для предотвращения и ликвидации газовых гидратов на НГКМ, его содержание в попутных и производственных сточных водах находится в интервале 0,2–90 об. % [1, 2]. Стоимость метанола, затраты по доставке, его токсичность, соблюдение экологической безопасности производства обуславливают необходимость регенерации метанола из попутных и производственных сточных вод и их соответствующей очистки.

Используемые на НГКМ методы регенерации метанола из сточных вод позволяют возвращать в производство только основную его часть в виде водометанольного раствора. Остаточная концентрация метанола в сточных водах после регенерации составляет от 10 до 110–130 г/дм³. Сбросы таких вод в окружающую среду вызывают серьезные нагрузки на экосистемы района расположения месторождения. ПДК метанола в воде хозяйственно-питьевого назначения составляет 3,0, рыбохозяйственного назначения – 0,1 мг/дм³.

Для доведения остаточного содержания метанола в сбрасываемых водах до уровня ПДК используются варианты биологической очистки [3]. Для интенсификации процесса применяют специальную метилотрофную биомассу активного ила. Эффективность удаления метанола составляет не менее 95 %. Максимально допустимая концентрация метанола в очищаемой воде при биологической очистке составляет 30 мг/дм³. Метод экологически чистый, но при больших объемах вод с высокими содержаниями метанола и растворенных солей исключается возможность его использования.

Для очистки сточных вод от метанола исследованы различные деструкционные методы. Разработан метод с использованием ультрафиолетового излучения эксилламп на димерах ксенона Xe₂, излучающих преимущественно вблизи $\lambda = 172$ нм. Для повышения производительности фотолиза авторы предлагают добавление азотной кислоты при массовом отношении кислоты к метанолу 10:1 [4]. Недостатком технологии является то, что она не обеспечивает снижение содержания метанола в сточной воде до величины ПДК и требуются большие расходы азотной кислоты, отсутствие избирательности к метанолу.

Исследованы методы очистки промышленных стоков с использованием импульсных ускорителей, озона, аддуктообразования. Недостатки перечисленных деструкционных способов – ограничения по исходной концентрации метанола в воде, образование осколочных продуктов распада метанола, которые могут быть токсичнее исходного вещества, низкая степень очистки, большие энергетические затраты, отсутствие селективности.

Наиболее перспективным представляется метод глубокого каталитического окисления метанола кислородом воздуха в аппарате с кипящим слоем катализатора [5]. Предлагаются

недорогие катализаторы на основе оксида алюминия. Очистка сточных вод этим методом позволяет довести концентрацию метанола в конденсированной парогазовой фазе на выходе из реактора до $2,2 \pm 0,2$ мг/дм³ и решить проблему сброса сточных вод.

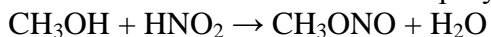
Недостатками данного метода являются: необходимость поддержания высокой температуры реакционной среды (не ниже 450 °С) и ограничения по концентрации метанола в очищаемой воде (она должна быть в интервале 45–1500 мг/дм³).

Следует подчеркнуть, что использование деструктивных методов очистки исключает принципиальную возможность регенерации и возврата метанола в производство.

В связи с этим исследования, направленные на разработку комплексной технологии очистки попутных вод НГКМ, предусматривающие дополнительную регенерацию из очищаемых вод метанола, используемого для ингибирования гидратообразования, наряду с доведением остаточной концентрации в сточных водах до ПДК, являются весьма актуальными.

Разработаны технологические решения очистки попутных и производственных метанолсодержащих сточных вод до ПДК и дополнительной регенерации метанола, основанные на использовании реагента, образующего с метанолом легколетучее соединение.

В качестве реагента используется нитрит натрия, который в кислой среде в результате взаимодействия с метанолом образует метилнитрит. С азотистой кислотой, нитритами в кислой среде или ангидридом азотистой кислоты метанол образует метилнитрит:



Следует отметить, что реакция протекает количественно и достаточно быстро. Метилнитрит легко переходит в газовую фазу, благодаря чему вода практически полностью очищается от метанола, затем поглощается раствором щелочного абсорбента и при гидролизе образует метанол и нитрит натрия. В результате дистилляции отработанного насыщенного абсорбента получают водометанольную смесь, которую возвращают в основное производство, раствор нитрита натрия, возвращаемый в голову процесса очистки.

Проведение технологических процессов с соблюдением регламентируемых параметров позволит обеспечить очистку метанолсодержащих попутных и производственных сточных вод до требований ПДК и получить водометанольную смесь, содержащую 65–75 масс. % метанола, которая может быть использована при газодобыче и подготовке газа к транспортированию.

В результате проведенных исследований разработаны технологические решения доочистки метанолсодержащих сточных вод объектов газоконденсатных месторождений, которые наряду с простотой выполнения, решают ряд задач:

- очистки сточных вод от метанола до величины ПДК;
- полноты регенерации метанола и основного реагента (нитрита натрия);
- технология отличается эффективным протеканием независимо от величины общей минерализации воды и его температуры, а также исходной концентрации метанола.

Список литературы

1. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. М.: Недра, 1968. 238 с.
2. Жданов Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984. 192с.
3. Мурзаков Б.Г., Акопова Г.С., Маркина П.А. Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод // Газовая промышленность. 2006, № 3. С. 23–27.
4. Медведев Ю.В. Облучение метанольных растворов Хе₂ и КгСl – эксилиампами барьерного разряда / Ю.В.Медведев, Ю.И.Ерофеев, М.В.Ерофеев // Газовая промышленность. 2004, № 10. С. 22–24.
5. Бренчугина М.В. Разработка технологии очистки производственных вод газоконденсатных месторождений от метанола / М.В. Бренчугина, А.С. Буйновский, З.Р. Исмагилов, В.А. Кузнецов // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311, № 3. С.64–68.

References

1. Buhgalter `E.B. Metanol i ego ispol'zovanie v gazovoj promyshlennosti. M.: Nedra, 1968. 238 s.

- Zhdanov N.V., Halif A.L. Osushka uglevodorodnyh gazov. M.: Himiya, 1984. 192s.
- Murzakov B.G., Akopova G.S., Markina P.A. Vydelenie metilotrofnyh bakterij iz mikrobiocenoza metanolsozderzhaschih vod // Gazovaya promyshlennost'. 2006, No 3. S. 23–27.
- Medvedev Yu.V. Obluchenie metanol'nyh rastvorov He₂ i KrCl – `eksiliampami bar'ernogo razryada / Yu.V. Medvedev, Yu.I. Erofeev, M.V. Erofeev // Gazovaya promyshlennost'. 2004, No 10. S. 22–24.
- Brenchugina M.V. Razrabotka tehnologii oчитki proizvodstvennyh vod gazokondensatnyh mestorozhdenij ot metanola / M.V. Brenchugina, A.S. Bujnovskij, Z.R. Ismagilov, V.A. Kuznecov // Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2007. T. 311, No 3. S.64–68.

УДК 665.61+543.54/42

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ПАРАФИНИСТОЙ ВЫСОКОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ

Ануфриев Роман Викторович, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: slaymer89@mail.ru

Волкова Галина Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36; ст. науч. сотр, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: galivvol@yandex.ru

В связи с выработкой активных запасов легкой нефти все более востребованными становятся месторождения тяжелых нефтей [1]. Разработка и применение новых технологий, основанных на физических методах воздействия, а именно высокочастотной ультразвуковой обработки (УЗО), позволяет улучшить структурно-механические свойства парафинистых высокосмолистых нефтей [2].

Цель данной работы – исследовать влияние ультразвуковой обработки на структурно-реологические свойства и состав парафинистой высокосмолистой нефти (ПВСН). В качестве объекта исследования взята парафинистая высокосмолистая нефть, с температурой застывания –19 °С, содержащая 76,8 % мас. масел (в том числе 4,0 % мас. n-алканов), 16,1 % мас. силикагелевых смол и 7,1 % мас. асфальтенов. Акустическую обработку нефти проводили на ультразвуковом дезинтеграторе типа UD–20, на рабочей частоте 22 кГц и интенсивности 6,2 Вт/см². Измерение реологических параметров образцов нефти проводили на вискозиметре Brookfield DV–III ULTRA. Температуру застывания образцов определяли на приборе «ИНПН» (КРИСТАЛЛ). ИК-спектры нефти и ее компонентов регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000 см⁻¹. Масляную фракцию нефти анализировали методом хроматомасс-спектрометрии GSMS–DFS «Termo Scientific». Проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка весьма эффективна для улучшения вязкостно-температурных параметров парафинистой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, парафинистая высокосмолистая нефть, компонентный состав, вязкость, температура застывания, масла, смолы, асфальтены.

AN ULTRASONIC TREATMENT OF THE PARAFFINIC HIGHLY RESINOUS CRUDE OIL

Roman V. Anufriev, postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: slaymer89@mail.ru

Galina I. Volkova, Ph.D., Associate professor of Department of High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: galivvol@yandex.ru

Due to the exhaustion of active light oil reserves are becoming more popular heavy oils [1]. Development and application of new technologies based on physical methods of influence, namely high-frequency ultrasonic treatment, allows to improve the structural and mechanical properties of paraffinic highly resinous oil [2]. The purpose of this work – to investigate the effect of ultrasonic treatment on the structural and rheological properties and composition of

paraffinic highly resinous oil. The object of investigation was taken paraffinic highly resinous oil with a pour point of $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$, containing 76,8 wt. % saturates (including 4,0 wt. % n-alkanes), 16,1 wt. % resins and 7,1 wt. % asphaltenes. Sonication was performed on ultrasonic disintegrator UD-20 at an operating frequency of 22 kHz and intensity of 6,2 W/cm². Rheological measurements were carried out on a rotary viscometer Brookfield DV-III ULTRA. IR spectra of oil and its components in solution CHCl₃ recorded on NICOLET FTIR-5700 spectrometer in the region 400–4000 cm⁻¹. Saturate fraction was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry GSMS-DFS "Termo Scientific". Studies have shown that ultrasonic treatment is very effective to improve the viscosity-temperature parameters paraffinic oil with a high content of resin-asphaltenes components.

Key words: ultrasonic treatment, paraffinic highly resinous crude oil, component composition, viscosity, pour point, oil, resin, asphaltenes

Исследования, проведенные ранее, показали, что изменение структурно-механических свойств нефтяных систем, обработанных в ультразвуковом поле, зависит от их компонентного состава. Максимальная депрессия температуры застывания и вязкости получена на парафинистых смолистых нефтях при соотношении смолисто-асфальтеновые компоненты: н-алканы = 2–8 [3]. В парафинистой высокосмолистой нефти, исследуемой в данной работе, это соотношение составляет 5,8. Даже кратковременная обработка этой нефти (1 мин) приводит к снижению динамической вязкости более чем в 2,5 раза (рис. 1, а). С увеличением времени воздействия депрессорный эффект усиливается, например, после 15 мин УЗО вязкость в области малых скоростей сдвига падает с 1060 мПа·с до 60 мПа·с.

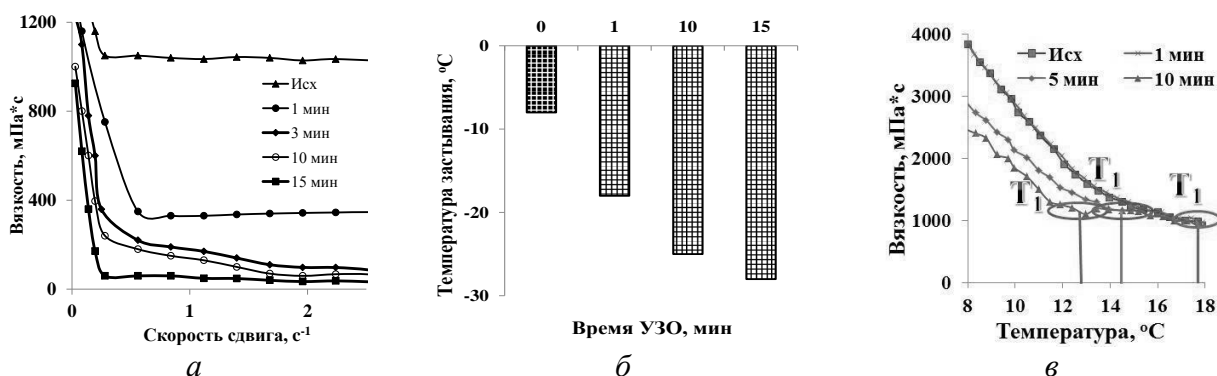


Рис. 1. Влияние времени УЗО на динамическую вязкость при 20°C (а), температуру застывания нефти (б) и температуру начала кристаллизации (в)

Депрессия температуры застывания уже через 5 минут воздействия составляет 20 °С. (рис. 1, б). Вязкостно-температурные кривые показывают, что температура начала кристаллизации для нефти, обработанной в течение 5 минут снижается почти на 4 градуса (рис. 1, в). При увеличении времени акустического воздействия вязкостно-температурные характеристики парафинистой высокосмолистой нефти улучшаются.

Переход возбужденной нефтяной системы в равновесное состояние после снятия ультразвуковой нагрузки осуществляется в течение довольно длительного периода. Вязкость и температура застывания нефти, обработанной 15 мин, остаются неизменными 5 сут. Через 7 сут вязкостно-температурные характеристики релаксирующей нефти возрастают, однако не достигают первоначальных значений (рис. 2). Для объяснения полученных эффектов исследован состав нефти и ее компонентов с использованием различных инструментальных методов. Методом хроматомасс-спектрометрии в масляной фракции нефти обнаружено присутствие н-алканов C₁₄–C₃₃; максимум распределения в гомологическом ряду приходится на н-алкан состава C₁₈H₃₈. После ультразвуковой обработки исследуемой нефти положение максимума распределения н-алканов не изменяется, но снижается доля твердых углеводородов C₁₇–C₃₃ (табл. 1). В масляной фракции образцов нефти идентифицированы следующие ароматические компоненты: алкилбензолы, нафталины, бифенилы, флуорены, фенантроны (табл. 2).

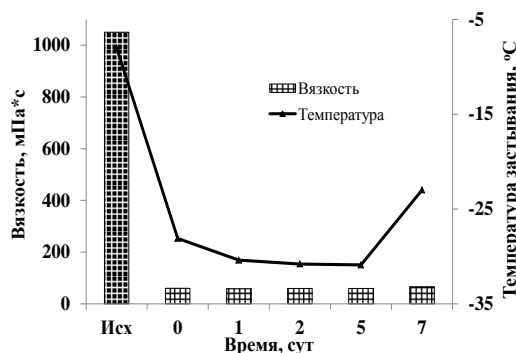


Рис. 2. Релаксация вязкости (скорость сдвига $0,56 \text{ с}^{-1}$) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и температуры застывания нефти после 15 мин УЗО

Таблица 1

Влияние УЗО на некоторые параметры состава n-алканов нефти

Время УЗО, мин	Содержание, %			К
	$C_{17}-C_{33}$	$C_{14}-C_{20}$	$C_{21}-C_{33}$	
0	88,7	59,5	40,5	1,47
5	72,8	62,6	37,4	2,06
15	75,0	63,6	37,6	1,69
30	79,9	67,3	32,7	1,75

Таблица 2

Влияние УЗО на состав масляной фракции нефти

Углеводороды	Содержание углеводородов, % масс.			
	Исходное	5 мин	15 мин	30 мин
Σ алкилбензолов	6,43	7,47	8,11	7,32
Σ нафталинов	1,45	2,40	1,30	1,22
Σ бифенилов	0,11	0,29	0,15	0,25
Σ флуоренов	–	0,19	0,23	0,22
Σ фенантронов	0,26	0,32	0,42	0,26
Идентифицировано, %	26,8	28,9	34,6	28,3

Общее количество всех идентифицированных компонентов, включая n-алканы, в маслах составило около 26–34 %, поэтому в масляной фракции могут присутствовать другие углеводороды (изо-алканы, нафтеновые и ароматические УВ), мигрировавшие из состава сложных структурных единиц в дисперсионную среду, что в комплексе с низкомолекулярными n-алканами обеспечивает снижение вязкости и температуры застывания нефти.

По результатам ИК-спектроскопии, УЗО не приводит к заметным изменениям в составе как нефти, так и фракции масел, смол, асфальтенов. Но все-таки следует отметить, что в образцах масел нефти наблюдается некоторое увеличение алифатичности, а также условного содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики. В ИК-спектрах смолистой фракции нефти снижается условное содержание ароматических и парафиновых структур. Также снижается условное содержание CH_3 -групп и соотношение CH_3 -/ CH_2 -групп. Алифатичность и разветвленность парафиновых структур возрастает. Таким образом, проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка весьма эффективна для улучшения вязкостно-температурных параметров парафинистой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Положительный эффект возрастает с увеличением времени обработки.

Список литературы

1. Рошин П.В., Петухов А.В., Васкес Карденас Л.К., Назаров А.Д., Хромых Л.Н. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2013. Т. 8. № 1.
2. Suslick K.S., Gawlenowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 2299.
3. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.

References

1. Roschin P.V., Petuhov A.V., Vaskes Kardenas L.K., Nazarov A.D., Hromyh L.N. // Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika. 2013. T. 8. No 1.
2. Suslick K.S., Gawlenowski J.J., Schubert P.F., Wang H.H. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 2299.
3. Volkova G.I. Ul'trazvukovaya obrabotka neftej dlya uluchsheniya vyazkostno-temperaturnykh harakteristik / G.I. Volkova, I.V. Prozorova, R.V. Anufriev, N.V. Yudina, M.S. Mullakaev, V.O. Abramov // Neftepererabotka i neftehimiya. 2012. No 2. S. 3–6.

УДК.622; 665.642

THERMOCATALYTIC PROCESSING OF RUBBER CONTAINING WASTES

ErmeK A. Aubakirov, D.Sc., Professor and of Head of Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, Chemistry and Chemical Technology Department, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: miral.64@mail.ru

Zheneta Kh. Tashmukhambetova, Ph.D., Associate Professor of Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, Chemistry and Chemical Technology Department, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, E-mail: zheneta@mail.ru

Kairat E. Burkhanbekov, postgraduate student in "Petrochemistry", Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, Chemistry and Chemical Technology Department, Al-Farabi Kazakh National University, Junior Researcher of Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan, E-mail: burhanbekov@mail.ru

Relevance of the work: in the world each year forming a large number of carbon-containing wastes, that part which are recycled and used as a secondary product just a small amount of the total. The other part of the carbon-containing wastes, due to lack of suitable processes and technologies have been accumulating and storing in the territories of landfills, businesses and organizations. Therefore, it is necessary to develop effective ways of recycling waste tire, which will simultaneously solve the problem of secondary use of tires and protection of the environment.

The main aim of the study: studying the hydrogenation process for producing synthetic liquid motor fuels from waste tires by thermocatalytic processing.

The methods used in the study: IR spectroscopy, gas-liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, X-ray and X-ray fluorescence analysis (XRF).

The results: the effect of hydrogenation time showed that prolonged hydrogenation under clarified experimental conditions accompanied by forming large amount of gaseous products and the tar formation, whereby there is a decrease of the total yield of liquid products. Also, using a residue of the heavy oil fraction as a source of hydrogen and paste formation agent (PFA) in the process can reduce economic expenditures and facilitate the process of hydrogenation, which is minimizing the step of producing hydrogen product. The presence of aromatic, paraffinic-naphthenic and unsaturated hydrocarbon derivatives in the obtained liquid products was confirmed by used physico-chemical methods.

Key words: hydrogenation, processing, waste tire, catalysis, liquid fuels.

Introduction

The exploration of the recycling of waste tire by destructive catalytic hydrogenation gets particular relevance in recent years, due to both the search for alternative sources of hydrocarbon raw materials and the necessity of recycling these wastes by the reason of dramatic increasing [1].

Recycling of waste rubber by thermocatalytic hydrogenation gives a high yield of liquid product relative to the non-catalytic process. Also, in the presence of catalysts low molecular weight hydrocarbons are produced by the degradation of aliphatic hydrocarbons, primarily having in the molecule C_3 or more carbon atoms, while in the low-molecular products of thermal process dominated by the less quantity of such hydrocarbons. Another reason of using catalyst is the acceleration of thermal decomposition by inserting into the substrate an acids and alkalis, as well as by the catalyst can be deeply destruction of formed slag and impurities.

The great importance of the used catalyst is the chemical nature. For example, the influence of acid catalysts to the destruction of hydrocarbons can be explained by the formation of aromatic hydrocarbons from aliphatic and naphthenic that occurs at much lower temperatures.

Experimental

As a paste formation agent (PFA) and hydrogen donor of the process was used a heavy oil fraction of "Kumkol" deposit with an initial boiling point above 500 °C [2]. This oil fraction has properties such as low sulfur content, a high content of paraffins and a pour point.

Zeolites from Tayzhuzgen deposit and wastes of ferroalloy production (WFP) were used as composite catalysts of the process.

The experiments were carried out on the batch-type installation by continuous stirring under pressure of 4,5–5,0 MPa and at temperature of 400–430 °C. Time of the experiment is 60 minutes and the weight of catalyst is 0,67 g. The ratio of waste tire crumbs and paste formation agent (WTC – PFA) is 1–1.

The obtained liquid products were subjected to distillation with different temperature fractions up to 180 °C, 180–250 °C and 250–320 °C.

Distillate samples of the thermal processing of waste tires were tested by IR spectroscopy, gas-liquid chromatography. The catalyst of the process was subjected to X-ray fluorescence analysis (XRF) and X-ray analysis.

Results and discussion

The elemental composition of the WFP catalyst defined by X-ray fluorescence analysis (XRF) is shown in Table 1.

As follows from XRF analysis, the investigating sample is enriched with iron compounds and oxides of aluminum and silicon.

Previously, the sample of the WFP catalyst was subjected to X-ray analysis to define its phase composition. It was determined therein presence of the iron oxide, silica and compounds of calcium and aluminum. This method gave possibility to suggest that metals in the catalyst are in a highly dispersed state, which probably can be causes for formation of catalytic centers with different nature, which are responsible for the activity and selectivity of the catalyst [2].

X-ray analysis also has confirmed sufficiently high content of iron compounds in the surface of the metal phase. The influence of ratio of the zeolite and WFP to the composition and yield of liquid products of the catalytic treatment of rubber crumbs is presented in Table 2. The presence of the catalyst in the process decreases the pressure in the reaction chamber through a more effective transfer of atomic hydrogen from the components of hydrogen donor solvent (PFA-Paste Formation Agent) to the radical products of the organic waste material. This is due to the deepening of the thermdestructive splitting, as evidenced by the output of gaseous products and light fractions. Moreover, presence of active hydrogen donor in the hydrogenation process enhances the conversion of raw rubber and the yield of liquid products.

Table 1

The elemental composition of the WFP catalyst

№	Name of elements	Concentration, %
1	Fe	23,241
2	Mn	0,325
3	Al	26,325
4	Si	51,334
5	Ca	4,913
6	As	0,005
7	K	1,443
8	Ti	2,414
9	Sr	0,293

Table 2

The influence of ratio of the zeolite and WFP to the composition and yield of liquid products of the catalytic treatment of rubber crumbs ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5,0\text{ MPa}$, $m_{\text{WTC}} = 15\text{ g}$, $m_{\text{PFA}} = 15\text{ g}$, $m_{\text{cat}} = 0,67\text{ g}$, $\tau = 60\text{ min}$)

Catalyst/ ratio of WFP and zeolite	PPmax Па	Yield of gas, mass. %	Yield of liquid products, mass. %				Yield of sludge, mass. %	Losses, mass. %
			Before 180 °C	180–250 °C	250–320 °C	Σ_{LP}		
Without catalyst	1,70	7,80	6,90	4,30	10,20	21,40	68,40	2,40
Zeolite	1,10	11,06	1,43	4,36	8,75	10,54	26,20	52,2
WFP	2,10	13,90	16,40	18,70	21,70	56,80	25,00	4,30
WFP – zeolite (80–20)	1,90	8,10	10,10	17,9	29,1	57,90	21,07	29,10
WFP – zeolite (60–40)	2,00	5,80	7,80	12,90	21,60	42,30	22,23	31,50

The initial stage of the catalytic processing is conversion of the rubber organic mass to the asphaltenes, which are high molecular weight compounds containing aromatic nature and large number of heteroatoms.

Formed radical fragments subsequently can be polymerized or by attaching hydrogen can be converted into stable products. The selectivity of these processes is determined by the nature of the catalyst. Catalysts which have hydrogenation activity accelerate formation reactions of light hydrocarbons, whereas the type of acidic catalysts can promote undesired reactions such as polycondensation and polymerization which lead to the formation of high molecular weight products.

One of the major drawbacks modern technologies of catalytic processing rubber wastes in the refining industry is the using expensive catalysts and high-pressure of hydrogen. This work represents the influence ratio of the zeolite and WFP to the composition and yield of liquid products. Via yield of the liquid products the optimal catalysts are WFP and WFP – zeolite (80–20), but the WFP catalyst is characterized by higher yield of fractions with boiling points up to 180 °C and 180–250 °C.

Using catalyst that enriched with iron in the hydrogenation reaction of waste tires significantly increases (2,65 times) the yield of liquid product comparing with thermdestructive processing (without catalyst) under similar conditions [3].

By the result of the experiment adding a natural zeolite to the WFP catalyst (mostly with ratio 80–20) contributes a higher yield of diesel fraction.

Infrared spectral, gas-liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry analysis of the fractionated liquid products showed the presence of paraffins, naphthenes, isoparaffins, paraffins and aromatics in thereof composition.

References

1. Sister V.G. Testing methods of pyrolysis on the experimental stand / V.G. Sister, E.M. Ivannikova, E.M. Sulman, Y.Y. Kosivtsov, Y.B. Lugovoi // Chemical and Petroleum Engineering. 2011. No 4. P. 37–40.
2. Shomanova Zh.K. Elemental analysis of waste production of the Aksu Ferroalloy Plant / Zh.K. Shomanova, Zh.Kh. Tashmukhambetova, R.Z. Safarov, Y.G. Nosenko, A.G. Kaliakparov, A.S.Shomanov // Proceedings NAS RK. Series of Chemistry and Technology. Almaty: NAS RK. 2013. No 1 (397). P. 35–41
3. Ivanov S.R., Kruglova M.Y., Platonova O.V., Oladov B.N. Current state of thermal methods of processing scrap tires and rubber wastes. M.: Publish. CSIITEpetrochem, 1985. P.49

УДК 669.4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ

Барбин Николай Михайлович, д-р техн. наук, заведующий кафедрой химии, Уральский государственный аграрный университет, 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42, E-mail: NMBarbin@mail.ru

Пашенко Оксана Васильевна, доцент кафедры химии, Уральский государственный аграрный университет, 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. К.Либкнехта, 42, E-mail: pachenko11mail.ru

Вискова Елена Георгиевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, Уральский государственный аграрный университет, 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. К.Либкнехта, 42, E-mail: elena.viskova@bk.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью переработки вторичного свинцового сырья.

Цель работы заключается в определении параметров электрохимической переработки оксида свинца в щелочно-карбонатных расплавах.

Для переработки отходов, содержащих PbO и получения металлического свинца, рассмотрен способ электрохимического получения свинца из щелочно-оксидного расплава. Описана конструкция лабораторного электролизера. Определены технологические параметры электролиза.

Ключевые слова: свинец, электролиз, PbO, расплав.

ELECTROCHEMICAL WORK OF LEAD WASTE

Nik M. Barbin, D.Sc., Head of Department of Chemistry, Ural State Agrarian University, 620075, Russia, Ekaterinburg, 42, K. Liebknecht. Street, E-mail: NMBarbin@mail.ru

Oksana V. Pashchenko, Ph.D., Associate Professor of Chemistry, Ural State Agrarian University, 620075, Russia, Ekaterinburg, 42, K. Liebknecht. Street, E-mail: pachenko11mail.ru

Elena G. Viskova, Ph.D., Associate Professor of chemistry, Ural State Agrarian University, 620075, Russia, Ekaterinburg, 42, K. Liebknecht. Street, E-mail: elena.viskova@bk.ru

Reprocessing of lead-containing wastes and used storage batteries produces lead oxide. Electrowinning of the metal from an alkali melt is proposed for processing of PbO and production of metallic lead. The design of a laboratory electrolyzer is discussed. Technological parameters of the electrolysis process are determined. Applied and engineering aspects of the electrowinning of lead are considered. Condition of the electrolytic production of lead are optimized.

Key word: lead, electrolysis, PbO, melt.

В ряде стран проведены исследования дуплекс-процесса [1, 2], при котором аккумуляторный лом, содержащий пластины и оксидно-сульфатную пасту, перерабатывают раздельно: пластины пирометаллургическим, пасту электрохимическим способом. Электрохимическое выделение свинца из его водных растворов изложено в монографии [3].

Электролитическое выделение свинца при переработке вторичного сырья и электрохимия свинца в ионных расплавах описаны в [4, 5]. Нами изучался электролиз расплавов на основе гидроксида натрия [6].

Навеску электролита помещали в тигель из оксида бериллия, выдерживали при 823 К 2–3 ч для удаления влаги. Проводили электролиз при $i = 0,05–0,1 \text{ А/см}^2$, чтобы освободиться от остатков воды. Загружали 100–200 г металлического свинца, для образования катодного слоя металла. Затем устанавливали анод и загружали PbO. Выдерживали расплав в течение часа и вели электролиз. Использовали никелевый анод. Испытывали разное расположение электродов: плоско-параллельные электроды с вертикальным расположением; жидкий свинцовый катод с железным токоподводом и горизонтальный металлический анод. Наиболее удачным оказалось использование жидкого свинцового катода и никелевого анода. В этом случае анод не растворялся, на нем происходило выделение кислорода, концентрация никеля в металле и электролите не превышала 0,01 масс. %.

В качестве расплавленных электролитов использовали: 1) NaOH – PbO; 2) NaOH – Na₂CO₃ (20 масс. %) – PbO; 3) KOH – Na₂CO₃ (20 масс. %) – PbO.

Электролиты 1 и 2 отличаются растворимостью PbO, которая уменьшается с увеличением содержания Na₂CO₃. Однако расплав NaOH – Na₂CO₃ (20 масс. %) менее летуч и менее агрессивен к конструкционным материалам по сравнению с NaOH. При использовании электролита 3 процесс электролиза не отличается от процесса в электролитах 1 и 2, но выход по току свинца ниже.

Наибольший выход по току был получен при катодной плотности тока от 0,1 до 0,3 А/см² и анодной от 0,2 до 1,0 А/см². Оптимальной являлась катодная плотность тока менее 0,2 А/см² и анодная в пределах 0,4–1,0 А/см².

Наиболее высокий выход по току получен при температурах от 753 до 823 К, а максимальный – при 783...813 К. Понижение температуры менее 753 К ведет к уменьшению растворимости PbO и повышению вязкости расплава. Мелкие капли свинца «запутываются» в нем и не попадают на катод. Это подтверждается экспериментально наличием в расплаве при данных условиях эксперимента большого количества мелких капель свинца.

Выход по току больше 90 % был получен при межполюсном расстоянии от 3,5 до 5,3 см. При его уменьшении менее 2 см падение выхода по току, по-видимому, можно объяснить усилением окисления расплавленного свинца кислородом, выделяющимся на аноде. Увеличение межполюсного расстояния больше 6 см приводит к возрастанию напряжения на электролизере и к повышенному расходу электроэнергии на единицу полученного свинца.

Список литературы

1. Lee A.Y., Cole E.R., Paulkon D.L. Elektrolytik method for recovery, of lead from scrap batteries. // Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Der. Inter. 1984. Vol. 88. P. 111.
2. Cole E.R., Lee A.Y., Paulkon D.L. Update on recovering lead from scrap batteries // J. Metals. 1985. Vol. 37, Is. 2. P. 79–83.
3. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. СПб.: Химия, 1993. 174 с.
4. Делимарский Ю.К., Туров П.П., Гитман Е.Б. Регенерация свинца отработанных аккумуляторов. // Украинский химический журнал. 1957. Т. 23, Вып. 6. С. 817–822.
5. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб.: Химия, 1994. 152с.
6. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УрОРАН, 2002, 180 с.

References

1. Lee A.Y., Cole E.R., Paulkon D.L. Elektrolytik method for recovery, of lead from scrap batteries. // Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Der. Inter. 1984. Vol. 88. P. 111.
2. Cole E.R., Lee A.Y., Paulkon D.L. Update on recovering lead from scrap batteries // J. Metals. 1985. Vol. 37, Is. 2. P. 79–83.
3. Morachevskij A.G., Vajsgant Z.I., Demidov A.I. Pererabotka vtorichnogo svincovogo syr'ya. SPb.: Himiya, 1993. 174 s.

4. Delimarskij Yu.K., Turov P.P., Gitman E.B. Regeneraciya svinca otrabotannyh akkumulyatorov. // Ukrainskij himicheskij zhurnal. 1957. T. 23, Vyp. 6. S. 817–822.
5. Morachevskij A.G., Vajsgant Z.I., Demidov A.I. `Elektrohimiya svinca v ionnyh rasplavah. SPb.: Himiya, 1994. 152s.
6. Barbin N.M., Kazancev G.F., Vatolin N.A. Pererabotka vtorichnogo svincovogo syr'ya v ionnyh solevyh rasplavah. Ekaterinburg: UrORAN, 2002, 180 s.

УДК 544.473; 547.313

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-, МИКРО-МЕЗО- И МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОЛЕФИНОВ

Бубенов Сергей Владимирович, канд. хим. наук, мл. науч. сотр. Института нефтехимии и катализа РАН, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: bubennov@list.ru

Аглиуллин Марат Радикович, аспирант Института нефтехимии и катализа РАН, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: agliullinmarat@mail.ru

Григорьева Нелля Геннадиевна, д-р хим. наук, ст. науч. сотр. Института нефтехимии и катализа РАН, 450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 141, E-mail: ngg-ink@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки эффективных гетерогенно-каталитических способов олигомеризации практически важных олигомеров циклоолефинов.

Цель работы: разработка селективных способов синтеза димеров циклоолефинов, основанных на использовании в качестве катализаторов микро- и мезопористых алюмосиликатов.

Методы исследования: катализаторы охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, ЯМР спектроскопии в твердом теле на ядрах ^{27}Al , термопрограммируемой десорбции аммиака и ИК спектроскопии с адсорбцией молекулы зонда CO , низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ртутной пориметрии, просвечивающей электронной микроскопии. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии, идентификацию – с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР- спектроскопии.

Результаты: разработаны селективные способы синтеза димеров циклоолефинов $\text{C}_6\text{--C}_8$ в присутствии цеолитных катализаторов с микро- и микро-мезо-макропористой структурой, а также мезопористых алюмосиликатов. Установлена высокая селективность микропористого цеолита HZSM-12 в димеризации циклогексена (100 %). Показано, что селективное осуществление димеризации циклогептена и циклооктена (90–95 %) возможно только на катализаторах, имеющих мезо- и макропоры.

Ключевые слова: циклоолефины, олигомеризация, цеолиты, микро-мезо-макропористые цеолиты; мезопористые алюмосиликаты.

COMPARISON OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF THE MICRO, MICRO-MESO AND MESOPOROUS ALUMINOSILICATES IN CYCLOOLEFINS OLIGOMERIZATION

Sergey V. Bubennov, Ph.D., Junior Researcher of Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Chemistry Department, 141, October Avenue, Ufa, 450075, Russia, E-mail: bubennov@list.ru

Marat R. Agliullin, postgraduate student of Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Chemistry Department, 141, October Avenue, Ufa, 450075, Russia, E-mail: agliullinmarat@mail.ru

Nellya G. Grigor'eva, D.Sc, Senior Researcher of Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Chemistry Department, 141, October Avenue, Ufa, 450075, Russia, E-mail: ngg-ink@mail.ru

Relevance of the work due to the need of development an effective methods of heterogeneous catalytic oligomerization of practically important oligomers of cycloolefins.

The main aim of the study: The development of selective methods for the synthesis of dimers cycloolefins based on the use as catalysts for micro- and mesoporous aluminosilicates.

The methods used in the study: (list the main methods) The catalysts were characterized by small angle X-ray scattering (SAXS), ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR), temperature-programmed

desorption of ammonia and IR spectroscopy with the adsorption of probe molecules of CO, porous properties investigated by nitrogen gas adsorption, mercury porosimetry, transmission electron microscopy (TEM). The reaction products were analyzed by means of gas-liquid chromatography, products were identified using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

The results: The selective methods for the synthesis of $\text{C}_6\text{--C}_8$ cycloolefins dimers in the presence of zeolite catalysts with a micro- and micro-meso-macroporous structure and mesoporous aluminosilicates are developed. The high selectivity of microporous HZSM-12 zeolite dimerization cyclohexene (100 %) was found. It has been shown that the selective implementation dimerization of cycloheptene and cyclooctene (90–95 %) is possible only by using catalysts with meso- and macropores.

Key words: cycloolefins, oligomerization, zeolites, micro-meso-macroporous zeolites; mesoporous aluminosilicates;

Олигомеры циклоолефинов находят применение в качестве перспективных присадок к нефтяным и синтетическим маслам, пластификаторов к различным полимерным материалам [1–3].

Для селективного получения димеров цикленов используют, как правило, сложные комплексы металлорганических соединений. Недостатками этих катализаторов являются сложность отделения от реакционной массы, невозможность повторного использования, нестабильность. Под действием более доступных и безопасных гетерогенных катализаторов олигомеризация проходит с образованием сложной смеси димеров и высокомолекулярных олигомеров, сопровождается реакциями изомеризации, крекинга, переноса водорода.

Целью нашего исследования является разработка селективных гетерогенно-каталитических способов синтеза димеров различных циклоолефинов, основанных на использовании микро- и мезопористых алюмосиликатов.

Изучена олигомеризация циклоолефинов (циклогексена, циклогептена, циклооктена и циклододецена) на микропористых цеолитах Y, Beta и ZSM-12 в H-форме, микро-мезопористом цеолите HY-МММ и мезопористом алюмосиликате ASM.

Олигомеризацию цикленов осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах при 40–180 °С, в растворителе или без него, количество катализатора составляло 5–50 масс. % в расчете на мономер.

Установлено, что на цеолитных катализаторах основными продуктами превращения циклоолефинов $\text{C}_6\text{--C}_8$ являются изомеры и димеры. Циклододецен в присутствии цеолитных катализаторов не образует димеров, что связано, по-видимому, со стерическими препятствиями, создаваемыми кристаллической решеткой цеолитов для протекания реакции олигомеризации. Основными продуктами его превращений являются изомеры.

Состав димеров циклоолефинов зависит от химического строения мономера, характеристик пористой структуры и кислотности катализаторов, а также условий реакции.

Среди димеров циклогексена преобладает 1,1'-бициклогексан-1-ен(1), селективность образования которого на цеолите HZSM-12 достигает 100 %. На более широкопористых цеолитных катализаторах HY и HBeta селективность образования димера 1 ниже. С повышением температуры до 150 °С и выше, помимо изомеризации циклогексена в метилциклопентены, начинают идти деструктивные процессы, приводящие к образованию гексадиенов, метилпентенов, диметилбутенов и других продуктов. Эти соединения в присутствии цеолитов, как и исходный олефин, вступают в реакции олигомеризации и соолигомеризации, что приводит к образованию сложной смеси продуктов.

Димеризация циклогептена и циклооктена под действием микропористых цеолитных катализаторов проходит не селективно. Это связано с протекающей даже при 40 °С деструктивной изомеризацией мономеров, в результате чего селективность образования димеров, в которых сохранена структура исходных соединений, составляет 50–60 %. Впервые обнаружено, что химическая структура димеров циклогептена (1,1'-бициклогептан-1-ен и 1,1'-бициклогептилиден) и циклооктена (1,1'-бициклооктан-1-ен и 1,1'-бициклоокталиден) аналогична соединениям, получаемым в присутствии металлорганических катализаторов.

Преодолеть стерические препятствия, создаваемые микрокристаллической решеткой цеолитов для селективной димеризации циклогептена и циклооктена, удалось с помощью цеолитного катализатора НУ–МММ, обладающего микро-мезо-макропористой структурой. Селективность образования индивидуальных димеров циклогептена и циклооктена на этом катализаторе достигает 90–95 % при конверсии мономеров до 60 %. Аналогичные результаты получены на мезопористом алюмосиликате ASM, несмотря на то, что концентрация кислотных центров на нем значительно ниже, чем в цеолитных катализаторах.

Список литературы

1. Кнунянц И.Л., Большой энциклопедический словарь. М.: Химия, 1998. С.792.
2. Jenkins G.N., Roberts S.M., Turner N.J. Recent Uses of Oxidoreductase Enzymes, Department of Chemistry, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, Devon, UK, EX4 4QD, 1995, <http://www.ch.ic.ac.uk/ectoc/papers/04/4-Oxidoreductases.html>.
3. US 2014/ 0242030

References

1. Knunyanc I.L., Bol'shoj `enciklopedicheskij slovar'. M.: Himiya, 1998. S.792.
2. Jenkins G.N., Roberts S.M., Turner N.J., Recent Uses of Oxidoreductase Enzymes, Department of Chemistry, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, Devon, UK, EX4 4QD, 1995, <http://www.ch.ic.ac.uk/ectoc/papers/04/4-Oxidoreductases.html>.
3. US 2014/ 0242030

УДК 665.61+543.54/42

ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И СОСТАВ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Волкова Галина Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36; ст. науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: galivvol@yandex.ru

Ануфриев Роман Викторович, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: slaymer89@mail.ru

В настоящее время в разработку вовлекаются месторождения проблемных нефтей в связи с выработкой запасов легкого углеводородного сырья [1]. Нефти, характеризующиеся высоким содержанием высокомолекулярных *n*-алканов и низким – смолисто-асфальтеновых компонентов, имеют высокие температуры застывания, а при понижении температуры наблюдается существенное повышение вязкости, вплоть до потери текучести. Для улучшения структурно-механических параметров нефтей применяются различные химические и физические методы, в том числе акустические высокочастотные воздействия [2–4]. Цель данной работы: исследование влияния высокочастотного акустического воздействия ультразвукового диапазона на структурно-реологические характеристики высокопарафинистой нефти и состав дисперсной фазы. В качестве объекта исследования взята высокопарафинистая нефть (ВПН) с температурой застывания +8°C, содержащая 98,6 % мас. масел (в том числе 10,1 % мас. *n*-алканов) и 1,4 % мас. силикагелевых смол. Ультразвуковую обработку нефтей проводили на установке UD-20 при частоте поля 22 кГц и интенсивности 6,2 Вт/см².

Определение реологических параметров проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV-III ULTRA, температуры застывания – на приборе «ИНПН» (КРИСТАЛЛ). Масляную фракцию нефти и осадков анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-DFS «Termo Scientific». ИК-спектры нефти и ее компонентов регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000 см⁻¹. Значения оптической плотности полос поглощения нормировали по оптической плотности полос в области 1465 и 1610 см⁻¹.

Показано, что ультразвуковая обработка приводит к увеличению вязкости, предельного напряжения сдвига, энергии активации вязкого течения и внутренней энергии разрушения дисперсной системы при увеличении времени обработки. По данным хромато-масс-спектрометрии в составе дисперсной фазы обработанной нефти увеличивается доля n-алканов $C_{15}H_{32}$ – $C_{16}H_{34}$ и концентрация ароматических углеводородов.

Ключевые слова: нефть, ультразвуковая обработка, дисперсная фаза, компонентный состав, вязкость, температура застывания.

EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE PROPERTIES OF HIGHLY PARAFFINIC CRUDE OIL AND COMPOSITION OF THE DISPERSED PHASE

Galina I. Volkova, Ph.D., Associate professor of Department of High Molecular Compounds and Petroleum Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: galivvol@yandex.ru
Roman V. Anufriev, postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: slaymer89@mail.ru

Key words: crude oil, ultrasonic treatment, dispersed phase, component composition, viscosity, pour point.

Обработка ВПН в ультразвуковом поле приводит к росту вязкости, предельного напряжения сдвига (τ), энергии активации вязкого течения (ΔE) дисперсий, температуры застывания (T_3), температуры фазовых переходов (T_1 – начало кристаллизации, T_2 – спонтанная кристаллизация) при увеличении времени воздействия (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Влияние времени УЗО на структурно-механические параметры ВПН

Время УЗО, мин	η , мПа·с*	τ , Па	T_3 , °C	ΔE , кДж/моль	W при различной температуре (°C), кДж		
					20	25	30
0	610	0,47	8	22	14	3	0,3
5	1770	1,37	11	38	78	10	0,4
10	2489	1,58	16	42	108	16	0,6
15	3579	1,84	17	44	193	61	0,7

* η – эффективная вязкость при скорости деформации 1 с^{-1} и температуре 20 °C .

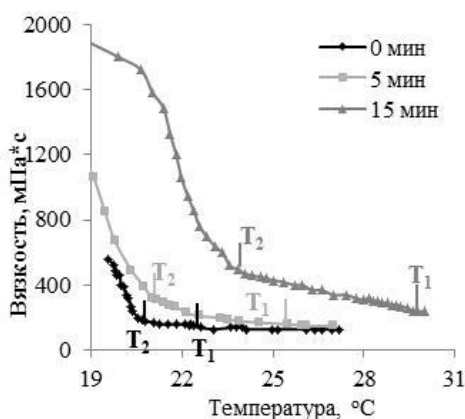


Рис. 1. Влияние времени УЗО на температуры фазовых переходов при охлаждении ВПН

Величины энергии активации вязкого течения нефти в области зарождения кристаллов парафинов растут при увеличении времени ультразвуковой обработки (УЗО) (табл. 2). В интервале температур спонтанной кристаллизации наблюдается обратная зависимость: максимальное значение энергии получено для исходной нефти. Более того, переход свободнодисперсной системы в связнодисперсную для исходной нефти происходит при более высокой температуре, чем обработанных образцов.

Таблица 2

Энергия активации вязкого течения в области температур фазовых переходов

Время УЗО, мин	ΔE , кДж/моль	
	T_1	T_2
0	7	141
5	23	96
15	18	72

По площади петли гистерезиса, образованной кривыми течения прямого и обратного хода, рассчитаны величины внутренней энергии разрушения тиксотропных систем (W) (табл. 1). Влияние УЗО на степень структурирования системы максимально при 2 °С, которая близка к температуре застывания нефти. Энергия разрушения дисперсной системы, обработанной в течение 15 мин, возрастает в 14 раз. Влияние обработки ослабевает при повышении температуры и при 30 °С практически нивелируется.

Отмеченные изменения структурно-механических свойств, повышение температур формирования дисперсной фазы после обработки влияет на седиментационную устойчивость нефти. С увеличением времени УЗО существенно возрастает масса осадков, а их молекулярная масса и температура застывания снижаются, при этом групповой состав осадков, выделенных из обработанной нефти, практически не меняется.

Согласно данным хроматомасс-спектрометрии, с увеличением времени акустического воздействия в масляной фракции осадков не меняется положение максимума молекулярно-массового распределения *n*-алканов (рис. 2), но увеличивается суммарное содержание жидких углеводородов фракции C_{15} – C_{16} (табл. 3). Кроме *n*-алканов в маслах осадков идентифицирован ряд ароматических компонентов, содержание которых увеличивается на 2,5–4,5 % по сравнению с осадком исходной нефти.

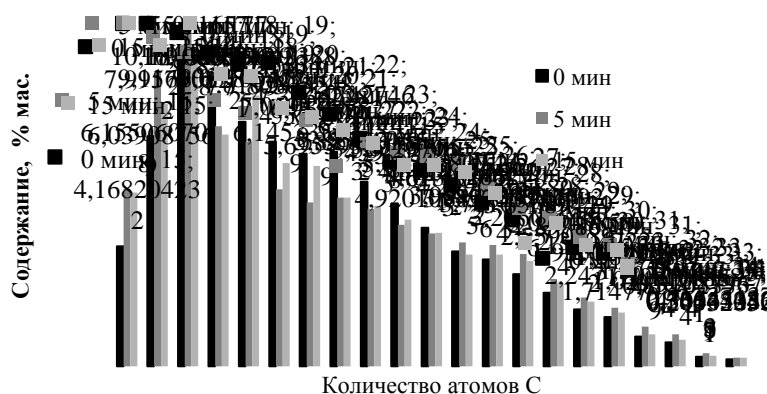


Рис. 2. Распределение *n*-алканов в масляной фракции осадков ВПН

По данным ИК-спектроскопии структурно-групповой состав масел осадков не претерпевает существенных изменений при увеличении времени УЗО. Но все-таки следует отметить тенденцию к увеличению ароматичности, разветвленности структур, содержания сульфоксидов; алифатичность масел, напротив, снижается. Структурно-групповой состав смолистой фракции осадков изменяется антибатно.

Влияние УЗО на содержание н-алканов в масляной фракции осадков ВПН

Время УЗО, мин	Содержание н-алканов, % масс.	
	C ₁₅ –C ₁₆	C ₁₅ –C ₁₆
0	12,2	12,2
5	16,4	16,4
10	16,1	16,1
15	15,2	15,2

Таким образом, проведенные исследования показывают, что УЗО высокопарафинистой нефти приводит к формированию дисперсной фазы при более высоких температурах. Кристаллизация н-алканов протекает более интенсивно, окклюдируя низкомолекулярные н-алканы и ароматические компоненты из состава сложных структурных единиц, являющихся единицами дисперсной фазы. Результаты свидетельствуют о том, что обработка в мягких условиях (низкие температуры, кратковременность воздействия) не приводит к заметному изменению состава нефти и дисперсной фазы. Результат УЗО: разрушение межмолекулярных связей и перераспределение компонентов нефти между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Но, тем не менее, положительный эффект обработки присутствует: высокопарафинистая нефть, разогретая под действием ультразвука, может быть транспортирована до момента начала кристаллизации н-алканов с меньшими затратами.

Список литературы

1. Рошин П.В. Исследование реологических свойств высоковязких и высокопарафинистых нефтей месторождений Самарской области / П.В. Рошин, А.В. Петухов, Л.К. Васкес Карденас, А.Д. Назаров, Л.Н. Хромых // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2013. Т. 8. № 1. http://www.ngtp.ru/rub/9/12_2013.pdf.
2. Клокова Т.П. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем/ Т.П. Клокова, Ю.А. Володин, О.Ф. Глаголева. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 32–34.
3. Промтов М.А. Импульсные технологии переработки нефти и нефтепродуктов / М.А. Промтов, А.С. Авсеев // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 6. С. 22–24.
4. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 3–6.

References

1. Roschin P.V. Issledovanie reologicheskikh svojstv vysokovyazkikh i vysokoparafinitnyh neftej mestorozhdenij Samarskoj oblasti / P.V. Roschin, A.V. Petuhov, L.K. Vaskes Kardenas, A.D. Nazarov, L.N. Hromyh // Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika. 2013. T. 8. No 1. http://www.ngtp.ru/rub/9/12_2013.pdf.
2. Klokova T.P. Vliyanie ul'trazvuka na kolloidno-dispersnye svojstva neftyanyh sistem/ T.P. Klokova, Yu.A. Volodin, O.F. Glagoleva. // Himiya i tehnologiya topliv i masel. 2006. No 1. S. 32–34.
3. Promtov M.A. Impul'snye tehnologii pererabotki nefiti i nefteproduktov / M.A. Promtov, A.S. Avseev // Neftepererabotka i neftehimiya. 2007. No 6. S. 22–24.
4. Volkova G.I. Ul'trazvukovaya obrabotka neftej dlya uluchsheniya vyazkostno-temperaturnyh harakteristik / G.I. Volkova, I.V. Prozorova, R.V. Anufriev, N.V. Yudina, M.S. Mullakaev, V.O. Abramov // Neftepererabotka i neftehimiya. 2012. No 2. S. 3–6.

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Волюнкина Александра Николаевна, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: a.volynkina@inbox.ru

Восмерикова Людмила Николаевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки и создания катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в процессе ароматизации низших алканов, в частности пропана, входящего в состав попутных нефтяных газов, ШФЛУ и отходящих нефтезаводских газов. На сегодняшний день производители ароматических углеводородов сталкиваются с постоянно растущей потребностью расширения сырьевой базы за счет легких углеводородов, что весьма перспективно как с экологической, так и с экономической точки зрения. Осуществить химическое превращение газообразных углеводородов в жидкие продукты в одну стадию невозможно без применения высокоактивных бифункциональных катализаторов. Основным компонентом таких катализаторов является цеолит семейства пентасил, модифицированный различными элементами, обладающими повышенной дегидрирующей способностью.

Цель работы – изучение закономерностей процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на металлсодержащих цеолитных катализаторах.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, газовая хроматография, программированная термодесорбция.

Результаты: введение в состав цеолита промотирующих добавок приводит к получению катализаторов с различными физико-химическими свойствами и оказывает влияние на скорость протекания на них отдельных стадий процесса превращения пропана.

Ключевые слова: цеолит, селективность, ароматизация, конверсия, модифицирование, ароматические углеводороды.

TRANSFORMATION OF PROPANE INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON MODIFIED ZEOLITE CATALYST

Alexandra N. Volynkina, postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: a.volynkina@inbox.ru

Lydmila N. Vosmerikova, Ph.D, Senior Researcher of Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

The necessity to develop and create catalysts with high activity and selectivity in the process of aromatization of lower alkanes, in particular propane is actuality of the work. At the present time, the producers of aromatic hydrocarbons are faced with an ever-growing need to expand the resource base at the expense of light hydrocarbons, which is very promising both environmentally and economically. To carry out the chemical transformation of components from gas into liquid organic compound in one step is not possible without the use of highly active bifunctional catalysts. The basic component of such catalysts is the zeolite of pentasyl family comprising a number of promoting additives having increased dehydrogenation ability.

The purpose of this work is to study the laws of the process of transformation of propane to aromatic hydrocarbons on metal-zeolite catalysts.

The methods used in the study: IR-spectroscopy, Gas Liquid Chromatography, temperature-programmed desorption.

The results: the introduction of the zeolite additive promoter results in the formation catalysts with different physico-chemical properties and influences the rate of separate phases of the propane transformation process.

Key words: zeolite, the selectivity, aromatization, conversion, modification, aromatic hydrocarbons.

В настоящее время в России разрабатывается более 1250 нефтяных и нефтегазоконденсатных месторождений. Добыча нефти всегда сопровождается получением определенного количества попутного нефтяного газа (ПНГ). Рациональное использование ПНГ является неотъемлемой частью эффективного энергопользования и одним из

важнейших показателей уровня промышленного развития страны [1]. Одним из оптимальных решений проблем, связанных с утилизацией ПНГ, является получение ценных химических продуктов из углеводородов C₂–C₅. Осуществить химическое преобразование компонентов ПНГ в жидкие органические соединения в одну стадию невозможно без применения высокоактивных бифункциональных цеолитных катализаторов, сочетающих в себе кислотные свойства самого цеолита и дегидрирующие свойства различных металлов [2–5]. В данной работе проведено исследование цеолитных катализаторов, содержащих цирконий, кадмий и цинк.

Для приготовления катализаторов использовали водородную форму высококремнеземного цеолита (ВКЦ) семейства пентасил с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃=40. Металлы вводили в цеолит методом его пропитки водными растворами азотнокислого цинка (Zn(NO₃)₂·6H₂O), сернокислого циркония (Zr(SO₄)₂·4H₂O) и азотнокислого кадмия (Cd(NO₃)₂·4H₂O). Концентрация металлов в цеолите составляла 3,0 % масс.

Преобразование пропана изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 400–600 °С и объемной скорости подачи пропана 500 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции. Тестирование кислотных свойств поверхности катализаторов проводили методом температурно-программируемой десорбции аммиака. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков.

Результаты исследований превращения пропана на полученных катализаторах представлены в табл. 1. На немодифицированном цеолите превращение сырья начинается при температуре реакции 400 °С, а при 500 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины C₂–C₃. С ростом температуры процесса происходит увеличение конверсии пропана и селективности образования ароматических углеводородов. На немодифицированном цеолите основным направлением протекания процесса превращения пропана является его крекинг, а селективность образования аренов не превышает 30 %.

Таблица 1

Состав продуктов превращения пропана на модифицированных цеолитных катализаторах

Катализатор	T _{реакции} , °С	X, %	A, %	S _{ар} , %	S _{кр} , %	S _{дег} , %	S _{H₂} , %
НВКЦ	450	30	2,3	7,7	81,6	8,5	1,3
	500	59	10,1	17,1	71,4	9,0	2,1
	550	88	25,6	29,1	60,3	7,6	2,5
	600	99	28,4	28,7	61,0	6,0	3,7
Zr–НВКЦ	450	31	2,4	7,7	82,6	8,2	1,5
	500	55	5,8	10,5	77,3	9,6	2,4
	550	84	18,1	21,5	66,0	9,3	3,2
	600	91	40,0	43,9	42,1	10,7	3,2
Zn–НВКЦ	450	32	4,4	13,8	76,4	4,9	4,9
	500	83	12,5	15,1	79,4	2,0	3,3
	550	99	26,2	26,5	69,3	1,2	3,1
	600	100	32,7	32,7	61,2	–	4,1
Cd–НВКЦ	450	9	2,5	27,8	46,3	13,7	11,3
	500	28	8,5	30,4	49,3	11,0	9,2
	550	64	23,5	36,7	48,0	8,7	6,4
	600	81	28,3	34,9	47,7	11,8	5,6

Введение в цеолит 3,0 % Zr не приводит к увеличению конверсии пропана, но повышает ароматизирующую активность катализатора. При температуре реакции 600 °С для данного образца выход ароматических углеводородов достигает 40 %, что значительно выше, чем для НВКЦ при этой же температуре реакции. Это свидетельствует о перспективности применения Zr-содержащих цеолитных катализаторов в процессе ароматизации пропана.

При введении в состав цеолита 3,0 % Zn наблюдается повышение общей активности катализатора при температуре реакции 500 °С, а при 550 °С пропан превращается практически полностью. В то же время на Zn-содержащем цеолите образуется практически такое же количество ароматических углеводородов, что и на исходном катализаторе.

Наименьшую из всех исследуемых катализаторов активность в процессе ароматизации пропана проявляет Cd-содержащий цеолит. Заметное образование ароматических углеводородов на нем наблюдается только при температуре 550 °С. Подъём температуры реакции до 600 °С не приводит к существенному повышению селективности образования ароматических углеводородов, при этом конверсия пропана составляет всего 81 %. Это связано с тем, что Cd-содержащие цеолиты характеризуются низкой стабильностью химического состава из-за легкого уноса активного компонента продуктами реакции в ходе протекания процесса.

Исследование кислотных свойств полученных металлосодержащих катализаторов показало, что при введении в цеолит промотирующих добавок происходит перераспределение кислотных центров по силе и концентрации, что и оказывает влияние на каталитические свойства в процессе превращения пропана, т.к. определенные активные центры ответственны за протекание той или химической реакции.

Таким образом, введение в состав цеолита промотирующих добавок приводит к получению катализаторов с различными физико-химическими свойствами и оказывает влияние на скорость протекания на них отдельных стадий процесса превращения пропана.

Список литературы

1. Васильева Е.А. Проблемы утилизации попутного нефтяного газа / Е. А. Васильева, Г. Ф. Мурзакаева, Э. М. Мухаметова, Г. В. Кириллова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 8. С. 54–57.
2. Дергачев А.А. Каталитическая ароматизация низших алканов / А.А. Дергачев, А.Л. Лapidус // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 4. С. 15–21.
3. Расулов С.Р. Перспективные катализаторы ароматизации пропана / С.Р. Расулов, Г.Р. Мустафаева, Л.А. Махмудова // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 1. С. 36–41.
4. Восмери́кова Л.Н. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком / Л.Н. Восмери́кова, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмери́ков // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 430–435.
5. Melo L. Preparation and characterization of bifunctional catalysts of the Pd, Pt/H[Ga]MFI types / L. Melo, Y. Diaz, M. Mediavilla, A. Llanos, A. Albornoz, J.L. Brito // Catalysis Today. 2008. Vol. 133–135. P. 99–105.

References

1. Vasil'eva E.A. Problemy utilizacii poputnogo neftyanogo gaza / E. A. Vasil'eva, G. F. Murzakaeva, `E. M. Muhametova, G. V. Kirillova // Zashchita okruzhayuschej sredy v neftegazovom komplekse. 2012. No 8. S. 54–57.
2. Dergachev A.A. Kataliticheskaya aromatizaciya nizshih alkanov / A.A. Dergachev, A.L. Lapidus // Rossijskij himicheskij zhurnal (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). 2008. T. LII, No 4. S. 15–21.
3. Rasulov S.R. Perspektivnye katalizatory aromatizacii propana / S.R. Rasulov, G.R. Mustafaeva, L.A. Mahmudova // Neftepererabotka i neftehimiya. 2012. No 1. S. 36–41.
4. Vosmerikova L.N. Kataliticheskaya aromatizaciya `etana na ceolitah razlichnogo strukturnogo tipa, modificirovannyh cinkom / L.N. Vosmerikova, Ya.E. Barbashin, A.V. Vosmerikov // Neftehimiya. 2014. T. 54. No 6. S. 430–435.
5. Melo L. Preparation and characterization of bifunctional catalysts of the Pd, Pt/H[Ga]MFI types / L. Melo, Y. Diaz, M. Mediavilla, A. Llanos, A. Albornoz, J.L. Brito // Catalysis Today. 2008. Vol. 133–135. P. 99–105.

УДК 542.943.7+546.811/814.82.881

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА β - И γ -ПИКОЛИНОВ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИРИДИНАЛЬДЕГИДОВ И ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Воробьев Павел Борисович, д-р хим. наук, заведующий лабораторией химии нефти и нефтехимического синтеза, АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106, E-mail: yu.ok@mail.ru

Саурмбаева Людмила Ивановна, канд. хим. наук, АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106, E-mail: saurambaeva@mail.ru
Михайловская Татьяна Петровна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106, E-mail: tanya2855@mail.ru

Югай Ольга Константиновна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106, E-mail: yu.ok@mail.ru

Серебрянская Анна Петровна, канд. хим. наук, науч. сотр., АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106

Чухно Николай Иванович, канд. хим. наук, науч. сотр., АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106

Толемисова Динара, канд. хим. наук, мл. науч. сотр., АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106

Курмаева Рая, науч. сотр., АО «Институт химических наук им. С. М. Бектурова», 500010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова, 106

Исследованы каталитические свойства ванадийоксидных катализаторов, модифицированных TiO_2 и SnO_2 , в парофазном окислении β - и γ -пиколинов в никотиновую и изоникотиновую кислоты, соответственно. Выявлено увеличение активности и селективности катализатора под воздействием модифицирующих добавок. Повышение эффективности действия катализаторов связано с изменением их фазового состава и реакционной способности V_2O_5 под воздействием TiO_2 и SnO_2 .

Ключевые слова: парофазное окисление, β - и γ -пиколины, V_2O_5 , V–Ti–O и V–Ti–Sn–O катализаторы.

CATALYTIC OXIDATIVE PROCESSING OF β - AND γ -PICOLINES IS EFFECTIVE METHOD OF SYNTHESIS OF PYRIDINEALDEHYDES AND PYRIDINECARBOXYLIC ACIDS

Pavel B. Vorobyev, D.Sc., Head of the Laboratory of Chemistry of oil and petrochemical synthesis, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan, E-mail: yu.ok@mail.ru

Lyudmila I. Saurambaeva, Ph.D., “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan, E-mail: saurambaeva@mail.ru

Tatiana P. Mikhailovskaya, Ph.D., Senior Researcher, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan, E-mail: tanya2855@mail.ru

Olga K. Yugay, Ph.D., Senior Researcher, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan, E-mail: yu.ok@mail.ru

Anna P. Serebryanskaya, Ph.D., Researcher, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan

Nikalay I. Chukhno, Ph.D., Researcher, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan

Dinara Tolemisova, Ph.D., Junior Researcher, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan

Raya Kurmakyzy, Researcher, “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences” JSC, 106, Ualikhanova Street, Almaty, 500010, Kazakhstan

It were investigated the catalytic properties of the vanadia catalysts modified TiO_2 and SnO_2 in the vapor phase oxidation of β - and γ -picolines into nicotinic and isonicotinic acid respectively. An increase in activity and selectivity of

the catalyst under the influence of modifiers was revealed. Increase of efficiency of action of catalysts is due to change of their phase composition and reactivity of vanadia under the influence of TiO_2 and SnO_2 .

Key words: vapor phase oxidation, β - and γ -picolines, V_2O_5 , $V-Ti-O$ and $V-Ti-Sn-O$ catalysts.

Коксохимические β - и γ -пиколины являются природным сырьем, а их окислительная переработка позволяет синтезировать пиридинкарбальдегиды и пиридинкарбоновые кислоты, необходимые медицине и сельскому хозяйству. Никотиновая кислота является жизненно важным витамином РР, а изоникотиновая кислота и пиридинкарбальдегид используются для получения ряда противотуберкулезных препаратов, стимуляторов и регуляторов роста растений, вулканизирующих агентов в каучуках и др. Методы переработки пиколинов в кислоты, например, такие как жидкофазное окисление в присутствии HNO_3 или $KMnO_4$ и окислительный аммонолиз в присутствии NH_3 , требуют применения коррозионностойкой аппаратуры и являются дорогостоящими и многостадийными. Прямое каталитическое окисление β - и γ -пиколинов кислородом воздуха в паровой фазе относится к наиболее рациональному и ресурсосберегающему способу синтеза пиридинкарбоновых кислот [1, 2]. Эффективность переработки пиколинов в целевые продукты зависит от активности и селективности используемых катализаторов.

Исследовано влияние состава оксиднованадиевого катализатора, модифицированного оксидами титана и олова, на эффективность его каталитического действия в окислении β -пиколина в никотиновую кислоту. Найдено, что скорость окисления β -пиколина на $V-Ti-Sn-O$ катализаторах в 1,4–1,7 раза больше скорости окисления на $V-Ti-O$ катализаторе без добавки SnO_2 и в 1,7–2,7 раза больше, чем на V_2O_5 (табл.). Удельная каталитическая активность испытанных образцов изменяется в том же порядке, как и скорость окисления 3-метилпиридина, поскольку удельная поверхность образцов примерно одинаковая и составляет 0,7–0,8 м²/г. Показано, что в интервале температур 280–340 °С на ванадий-титаноксидном катализаторе с добавкой SnO_2 избирательность образования никотиновой кислоты может составлять 82–94 %, что на 18–32 % больше, чем на катализаторе без SnO_2 .

Зависимость скорости окисления β -пиколина от состава катализатора

Исходный состав катализатора			$W \cdot 10^6$, ммоль/г·мин
V_2O_5 , масс. %	TiO_2 , масс. %	SnO_2 , масс. %	
100	0	0	2,0
12,4	87,6	0	3,3
11,9	78,3	9,8	5,5
11,3	69,9	18,8	3,9
10,9	62,1	27,0	3,7
10,0	48,5	41,5	3,6
9,0	31,5	59,5	3,4

*Скорость подачи β -пиколина – 206 г, воздуха – 11100 л, воды – 870 г на 1 л катализатора в час. Время контакта – 0,14 с. Температура – 380 °С.

Испытания оксиднованадиевого, ванадий-титанового и ванадий-титан-оловянного катализаторов в газофазном окислении γ -пиколина проводили в реакторе, моделирующем элемент промышленного контактного аппарата. И в этой реакции $V-Ti-O$ и $V-Ti-Sn-O$ катализаторы по своей каталитической активности превосходят V_2O_5 (рис. 1). На двухкомпонентном $V-Ti-O$ -катализаторе меньше всего образуется пиридин-4-альдегида. Введение в состав ванадий-титанового катализатора добавки диоксида олова повышает количество альдегида в продуктах реакции. На всех трех катализаторах наибольший выход изоникотиновой кислоты составляет 60 %. Однако на пентоксиде ванадия он достигается при температуре 350 °С, на $V-Ti-O$ -катализаторе – при 290 °С, а на $V-Ti-Sn-O$ -катализаторе при температуре 310 °С. Введение модификаторов (TiO_2 и SnO_2) в оксиднованадиевый катализатор увеличивает его активность, оцениваемую по конверсии исходного вещества, и

понижает температуру максимального выхода пиридин-4-альдегида и изоникотиновой кислоты на 40–60 °С.

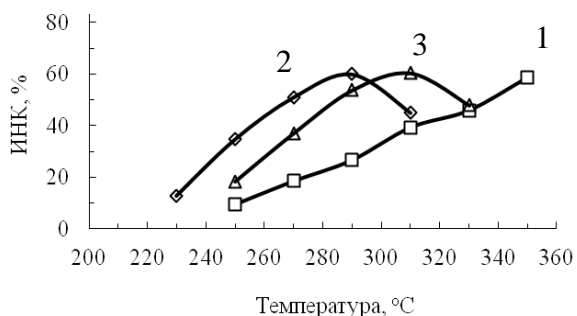
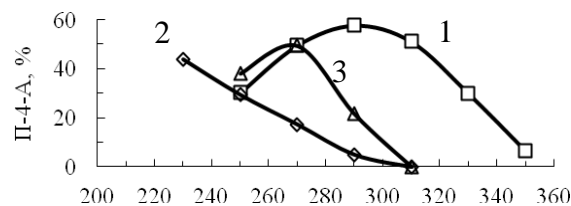
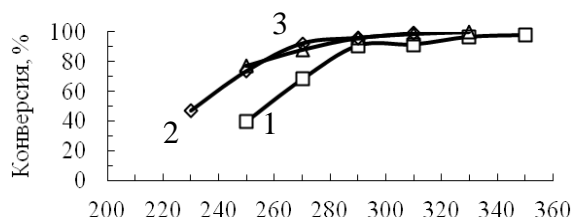


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию γ -пиколина (а), выход пиридин-4-карбальдегида (б) и изоникотиновой кислоты (в) на оксидованадиевых катализаторах различного состава
Молярное соотношение γ -пиколин: O_2 : H_2O = 1:14:110. Обозначение кривых (катализаторы, масс. %): 1 – V_2O_5 , 2 – 22,15 % V_2O_5 + 77,85 % TiO_2 , 3 – 9 % V_2O_5 + 59,5 % SnO_2 + 31,5 % TiO_2

Варьированием скорости подачи воздуха, воды, времени контакта и температуры найдены оптимальные условия окислительной переработки β - и γ -пиколинов соответственно в никотиновую и изоникотиновую кислоты. Подобраны условия приготовления оксидных V–Ti–O и V–Ti–Sn–O катализаторов и исследован их фазовый состав. Выявлено, что повышение эффективности действия двух- (V–Ti–O) и трехкомпонентных (V–Ti–Sn–O) катализаторов в окислительных реакциях связано с изменением их фазового состава и реакционной способности V_2O_5 под воздействием TiO_2 и SnO_2 . Мерой реакционной способности служила скорость термической диссоциации оксида ванадия(V), которую контролировали по количеству выделяющегося кислорода. Найдено, что скорость выделения кислорода многократно возрастает при переходе от индивидуального V_2O_5 к двухкомпонентным V–Ti–O и V–Sn–O, а также к трехкомпонентным V–Ti–Sn–O смесям. Результаты испытаний ванадийсодержащих катализаторов в окислении β - и γ -пиколинов согласуются с результатами квантовохимических расчетов в кластерном приближении. Согласно расчетам, добавки TiO_2 и SnO_2 к V_2O_5 способствуют увеличению сродства к протону (нуклеофильности) активного кислорода пентоксида ванадия. Последний участвует в депротонировании окисляющегося метильного заместителя.

Список литературы

1. Srinivasa D. Active sites in vanadium/titanium catalysts for selective aerial oxidation of β -picoline to nicotinic acid / D. Srinivasa, W.F. Hölderich, S. Kujathb, M.H. Valkenbergb, T. Rajaa, L. Saikiaa, R. Hinzeb, V. Ramaswamy // J. Catal. 2008. 259 (2). P. 165–173.
2. Yugay O. Oxidation of 3- and 4-methylpyridines on vanadia-anatase and vanadia-rutile catalysts / O. Yugay, T. Mikhailovskaya, D. Sembaev, P. Vorobyev // Eur.Chem.-Tech. J. 2012. No 4. P. 337–342.

УДК 541.128:542.943:547.211:546.74

НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Галанов Сергей Иванович, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Сидорова Ольга Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки каталитических систем для процесса получения синтез-газа.

Цель работы: синтез и сопоставление характеристик никель-содержащих блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с гранулированными каталитическими системами в реакции парциального окисления природного газа, основными параметрами являются размер кристаллитов активного компонента и производительность катализатора по синтез-газу.

Методы исследования: хроматография, определение площади удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, электронная растровая микроскопия, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, катализ.

Результаты: проведена сравнительная характеристика никель-содержащих блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с гранулированными каталитическими системами в реакции парциального окисления природного газа.

Ключевые слова: никель-содержащие системы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическое осаждение, парциальное окисление углеводородов, дисперсность.

NIKEL-CONTAINING CATALYSTS OF PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS IN SYNTHESIS-GAS

Sergey I. Galanov, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Olga I. Sidorova, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Relevance of the work is caused by need of development of catalytic systems for process receiving synthesis gas.

The main aim of the study: synthesis and comparison of characteristics of the nickel-containing block catalysts received by the self-propagating high-temperature synthesis with the granulated catalytic systems in reaction of partial oxidation of natural gas; key parameters are the size of crystallites of an active component and productivity of the catalyst on synthesis gas.

The methods used in the study: chromatography, determination of the area of a specific surface by method of low-temperature adsorption of nitrogen, electronic raster microscopy, element analysis, X-ray phase analysis, catalysis. The results: the comparative characteristic of the nickel-containing block catalysts received by the self-propagating high-temperature synthesis with the granulated catalytic systems in reaction of partial oxidation of natural gas is carried out.

Key words: nickel-containing systems, self-propagating high-temperature synthesis, chemical precipitation, partial oxidation of hydrocarbons.

Развитие водородной энергетики подразумевает использование водорода в различных энергетических процессах: как основного вида топлива для топливных элементов (ТВЭ) или как вспомогательного сырьевого потока для улучшения характеристик используемых углеводородных энергоносителей. В ближайшей перспективе основными производственными процессами получения водорода в промышленных масштабах остается конверсия природного газа, основным углеводородным компонентом которого является метан [1, 2]. В настоящее время используется паровая конверсия природного газа или совмещенная паровая конверсия с дозированием CO₂, парокислородная конверсия метана или гомогенное парциальное окисление метана кислородом реализовано фирмой Shell,

предлагаются комбинированные способы получения водорода [2, 3]. Все вышеупомянутые технологии получения синтез-газа становятся рентабельны при больших мощностях производства. Разрабатываемый альтернативный метод – парциальное (селективное) каталитическое окисление (ПКО) природного газа кислородом воздуха. Эта экзотермическая (с выделением тепла) реакция может проводиться на монолитных (блочных) или гранулированных катализаторах в автотермическом режиме при малом времени контакта (0,001–0,5с), что позволяет обеспечить высокую производительность при малых размерах реактора и, таким образом, существенно снизить габариты и стоимость оборудования, а также уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии [4, 5].

В приготовлении блочных катализаторов принципиально иным является подход, ориентированный на изготовление монолитного катализатора, имеющего высокое соотношение «геометрическая поверхность/объем» с активным компонентом, включенным непосредственно в сотовую структуру. Это можно реализовать в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), варьируя металлическую и оксидную составляющую в носителе [4, 6]. Недостатком монолитов как катализаторов являются также проблемы масштабирования и проблема разработки специальных конструкций реакторов [5], в этом плане гранулированные каталитические системы имеют значительные преимущества.

В реакции парциального каталитического окисления углеводородов для получения высоких выходов целевых продуктов и производительности по синтез-газу имеет значение дисперсность никеля, обеспечивающая суммарную каталитически активную поверхность металла. В случае блочных катализаторов, полученных СВС, воздействие реакционной среды при высоких температурах реакции 750–850 °С в течение 20–25 часов способствует диспергированию металлического никеля и увеличению суммарной площади активного компонента Ni, что позволяет достичь производительности по синтез-газу $7,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3(\text{синтез-газа})/\text{см}^3(\text{катализатора}) \cdot \text{ч}$. Для каталитических систем, полученных методом осаждения, показано, что химический состав оксидной фазы влияет на размер частиц металлического никеля. Для гранулированных катализаторов, полученных методом соосаждения, наблюдается обратный процесс – агломерация частиц никеля, связанная с высокотемпературной эксплуатацией в окислительно-восстановительной среде. Для каталитических систем, полученных методом осаждения, после 25 часовой эксплуатации средний размер частиц (по ОКР) металлического никеля в 3–4,5 раза меньше размеров Ni в СВС блоках, что позволяет достичь производительности по синтез-газу $8,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{ч}$, при снижении средней температуры по слою катализатора на $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с блоками, полученными СВС.

Список литературы

1. Столяревский А.Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 2. С. 26–32.
2. Hydrogen and syngas production and purification technologies /edited by Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2010. 533 p.
3. Aasberg-Petersen K. Natural gas to synthesis gas – catalysts and catalytic processes / Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C.V., Schjodt N.C., Sehested J., Thomsen S.G. // Journal of Natural gas science and engineering. 2011. № 3. P. 423–459.
4. Галанов С.И. Селективное каталитическое окисление природных газов в синтез-газ в автотермическом реакторе / С.И.Галанов, О.И.Сидорова, А.Е.Квач // Газохимия. 2010. № 13(3). С. 36-39.
5. Галанов С.И. Парциальное окисление природного газа в синтез-газ на блочном катализаторе в автотермическом режиме / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, К.А. Косырева // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 3. С.26–30.
6. Merzhanov A. G. Historical retrospective of SHS: An autoreview / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol.17. № 4. P.242–265.

References

1. Stolyarevskij A.Ya. Tehnologiya polucheniya sintez-gaza dlya vodorodnoj `energetiki // Al'ternativnaya `energetika i `ekologiya. 2005. No 2. S. 26–32.
2. Hydrogen and syngas production and purification technologies /edited by Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2010. 533 p.
3. Aasberg-Peterse K. Natural gas to synthesis gas – catalysts and catalytic processes / Aasberg-Petersen K., Dybkjaer Ovesen C.V., Schjodt N.C., Sehested J., Thomsen S.G. // Journal of Natural gas science and engineering. 2011. No 3. P. 423–459.
4. Galanov S.I. Selektivnoe kataliticheskoe okislenie prirodnyh gazov v sintez-gaz v avtotermicheskom reaktore / S.I.Galanov, O.I.Sidorova, A.E.Kvach // Gazohimiya. 2010. No 13(3). S. 36–39.
5. Galanov S.I. Parcial'noe okislenie prirodnogo gaza v sintez-gaz na blochnom katalizatore v avtotermicheskom rezhime / S.I. Galanov, O.I. Sidorova, K.A. Kosyreva // Neftepererabotka i neftehimiya. 2011. No 3. S.26–30.
6. Merzhanov A. G. Historical retrospective of SHS: An autoreview / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol. 17. No 4. P. 242–265.

УДК 634.1:581.1.036:664.8.037

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Ганин Евгений Владимирович, канд. техн. наук, доцент кафедры машины и аппараты химических и пищевых производств, Оренбургский государственных университет, факультет прикладной технологии и инженерии, 460018, Россия, г. Оренбург, пр. Победы, 13, E-mail: ganin-ev@mail.ru
Султанова Эльвира Наильевна, аспирант кафедры машины и аппараты химических и пищевых производств, Оренбургский государственных университет, факультет прикладной технологии и инженерии, 460018, Россия, г. Оренбург, пр. Победы, 13, E-mail: mahpp@mail.osu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что процесс измельчения сырья – самая распространенная и очень энергоемкая операция в технологическом процессе переработки зернового сырья в пищевой и перерабатывающей промышленности. Подсчитано, что на измельчение ежегодно тратится не менее 5 % всей производимой в мире энергии, включая энергию двигателей внутреннего сгорания. Таким образом, актуальной задачей технологических процессов измельчения является снижение их энергоёмкости. Для снижения энерго- и ресурсозатрат при измельчении целесообразно применять криовоздействия. Выбор оптимальных режимов измельчения, а также выбор оптимальных воздействий на исходные материалы и подбор измельчающих машин является основной задачей в процессе измельчения зернового сырья в процессе.

Цель работы: заключалась в разработка энерго- и ресурсосберегающих методов переработки зернового сырья с использованием температурных и влажностных воздействий в технологии производства пищевых продуктов, кормов и других органических материалов.

Методы исследования: общенаучные, специальные и экспериментальные.

Результаты: были полученные данные, из которых следует, что не для каждого измельчающего устройства охлаждение сырья положительно влияет на количество продукта и величину энергоёмкости.

Ключевые слова: измельчение, криогенное воздействие, влияние температуры и влажности на механические характеристики зерна.

RESOURCE SAVING METHODS GRAIN PROCESSING RAW MATERIALS USING TEMPERATURE AND MOISTURE EFFECTS

Evgeny V. Ganin, Ph.D., Associate professor of The Department of Equipments and Devices for Chemical and Food Industries, Orenburg State University, Faculty of Applied Biotechnology and Engineering, 13, Pobedy Avenue, Orenburg, 460018, Russia, E-mail: ganin-ev@mail.ru

Elvira N. Sultanova, postgraduate student of The Department of Equipments and Devices for Chemical and Food Industries, Orenburg State University, Faculty of Applied Biotechnology and Engineering, 13, Pobedy Avenue, Orenburg, 460018, Russia, E-mail: mahpp@mail.osu.ru

The relevance of this work based on knowledge that grinding process raw materials is the most common and a highly energy intensive process in the food and chemical industries. It is known, annually 5 % of the world energy is energy used by grinding. So global energy saving task is to reduce energy intensity for grinding process. The paper presents an approach to reduce the energy consumption in grinding process by cryo-technology.

The main aim of the research paper was development energy saving and resource reduction techniques for processing of plant materials in the production of food, feed or other organic materials under the influence of temperature and humidity.

Research methods: general scientific, special and experimental methods were used.

Results: obtained data show the effect of cryogenic temperature and humidity on the grinding process of plant materials. A structure of grinding device, however, has some effect on this process as well. So a structure of grinding device should be considered to reduce the energy consumption in grinding process by cryo-technology.

Keywords: grinding, crusher, cooling, temperature and moisture effects, cryogenic impact, cryogenic temperatures, grinding process, cryo-technology.

Известно, что проводились исследования по влиянию температуры, влажности, а также как совместного воздействия температуры и влажности на механические характеристики зерна [1].

Исследовали, как влияет температура, а также совместно температура и влажность на механические характеристики пшеницы Цезиум 31 из Алтайского края. Мучнистую и стекловидную фракции зерна подвергали воздействию отрицательных и положительных температур, а затем измельчению [1]. Было установлено, что влияние температуры на изменение механических свойств зерна сказывается наиболее интенсивно при переходе от отрицательных к положительным температурам (от -10 до $+10$ °C), и при дальнейшем повышении температуры это влияние проявляется менее заметно [1].

Также установлено, что влияние температуры сравнительно мало сказывается на сопротивляемости зерна измельчению и на величине вновь образованной поверхности. Гораздо большее влияние оказывает влажность и еще большее совместное действие температуры и влажности, так как нагрев влажного зерна значительно увеличивает его пластичность.

Из исследований сделали вывод, что с повышением температуры в диапазоне от -10 до $+40$ °C сопротивляемость зерна измельчению возрастает, а вновь образованная поверхность уменьшается [1].

С повышением температуры от -10 до $+10$ °C (при $W = 10,0$ %) сопротивляемость измельчению мучнистой пшеницы увеличилась на 62 %, а с $+10$ до $+22$ °C на 20 % [1].

Низкие температуры действуют не только на оболочки, но и на весь объем зерна. Если температура зерна отрицательна (-10 °C и ниже), то свободная и связанная влага, всегда находящаяся в порах, капиллярах и межклеточных пространствах зерна, превращаясь в лед и расширяясь, расшатывает структуру зерна и ослабляет связи между его составными частями. В результате этого сопротивляемость зерна измельчению снижается. Кроме того, снижение температуры приводит к уменьшению кинетической энергии поступательного движения молекул вещества, снижает их скорость и длину свободного пробега: зерно становится менее вязким и пластичным, увеличивается его хрупкость [1].

Сумма этих двух однозначно действующих факторов (расшатывание структуры и повышение хрупкости зерна) обуславливает резкое уменьшение сопротивляемости зерна измельчению. Наоборот, при повышении температуры зерно становится более вязким и пластичным, утрачивает хрупкость, в результате чего сопротивляемость зерна измельчению возрастает, а вновь образованная поверхность уменьшается. Однако, начиная с температуры $+25-30$ °C, интенсивность нарастания указанных свойств зерна начинает снижаться [1].

Также выяснено, что влияние температуры и влажности сказывается не только на измельчении механических характеристик зерна, но и на таких технологических показателях, как вымол оболочек, выход и качество муки, производительность предприятия и т.п. [1].

Необходимо отметить, что эти исследования носят ограниченный характер, так как проводились по влиянию низких и высоких температур на механические свойства зерна пшеницы, предназначенной для переработки в муку, и исследования проводились в довольно узком температурном диапазоне.

Кроме того необходимо отметить, что замораживание пищевых продуктов при температуре ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ вымораживается еще только незначительное количество воды, лишь при температуре минус $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс замораживания является практически законченным. Часть еще не вымороженной при этой температуре воды связана прочно с другими компонентами пищевого продукта, например, с белками и углеводами, в результате чего эта часть не замораживается также при сверхнизких температурах [2].

Если пищевой продукт замораживается, то еще не замерзшая жидкость вследствие образования кристаллов насыщается в период протекания процесса замораживания все больше и больше растворимыми веществами. В результате этого на замораживание оставшиеся части воды требуется все более низкая температура [2].

При температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ вымораживается еще только незначительное количество влаги, а при температуре ниже $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс замораживания является практически законченным. Часть еще не вымороженной при этой температуре влаги связана прочно с другими компонентами пищевого продукта [2].

В связи с тем, что нас интересовало растительное сырье предназначенное для производства кормов, а не зерно пшеницы, перерабатываемое в хлебопекарную муку, нами были расширены границы его температурной обработки, причем первоначально исследовался его отрицательный диапазон.

Для экспериментальных исследований были выбраны: зерно ячменя, у которого значительное количество клетчатки находится в наружных пленках и лужга гречихи, подсолнечника, в которой содержание клетчатки достигает 50 %. [3].

Проводился поиск оптимальных отрицательных температур, в более широком диапазоне, при которых замораживание сырья оказывает какое-либо влияние.

Причем необходимо отметить, что исходное сырье охлаждали до температуры $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. То есть границы отрицательных температур были значительно увеличены.

С учетом рекомендаций предыдущих исследователей предварительно перед заморозкой сырье увлажняли в диапазоне 14–20 % в течение 18 часов с последующим отволаживанием.

Особенность эксперимента также заключалась, в том, что подготовленные образцы измельчали на различных видах измельчающих устройств, а не только на вальцевом станке, то есть, учитывался способ воздействия на материал. В ходе эксперимента измеряли производительность процесса измельчения, регистрировалась мощность и контролировалась крупность полученного продукта.

Выводы:

1) в результате исследований были полученные данные, из которых следует, что не для каждого измельчающего устройства охлаждение сырья положительно влияет на производительность и снижение удельной энергоемкости, что можно объяснить как биохимическим составом продукта, содержанием влаги в нем, так и видом воздействия, с помощью которого происходит измельчение;

2) на следующем этапе исследований нами предполагается переход от отрицательных к положительным температурам, которые воздействуют на сырье. Кроме того, мы предлагаем не постепенный переход с пошаговым набором температуры, а резкий контрастный «скачок» от отрицательных температур к положительным ее значениям, так называемый «температурный шок». Предполагается, что подобная подготовка позволит измельчать сырье с повышенным содержанием клетчатки при более низких значениях удельной энергоемкости.

Список литературы

- 1 Наумов И.А. Совершенствование кондиционирования и измельчения пшеницы и ржи. М.: Издательство «Колос», 1975. 175 с.
- 2 Тимченко Н.Н. Совершенствование технологии замораживания растительного сырья гранулированным диоксидом углерода. «Теория и практика актуальных исследований»: Материалы Международной научно-практической конференции. 17 апреля 2012 г.: Сборник научных трудов. Краснодар, 2012. Т. 2. С 257–260.
- 3 Ганин Е.В., Антимонов С.В, Соловых С.Ю., Кишкилев С.В. Энергоресурсосберегающие технологии в линии по производству кормов и кормовых добавок. Наука и образование в современном обществе: вектор развития: Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 3 апреля 2014 г. Часть VI. М.: «АР-Консалт», 2014. 164 с.

References

1. Naumov I.A. Sovershenstvovanie kondicionirovaniya i izmel'cheniya pshenicy i rzhi. M.: Izdatel'stvo «Kolos», 1975. 175 s.
- 2 Timchenko N.N. Sovershenstvovanie tehnologii zamorazhivaniya rastitel'nogo syr'ya granulirovannym dioksidom ugleroda. «Teoriya i praktika aktual'nyh issledovaniy»: Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. 17 aprelya 2012 g.: Sbornik nauchnyh trudov. Krasnodar, 2012. T. 2. S 257–260.
- 3 Ganin E.V., Antimonov S.V, Solovyh S.Yu., Kishkilev S.V. `Energoresursosbergayuschie tehnologii v linii po proizvodstvu kormov i kormovyh dobavok. Nauka i obrazovanie v sovremennom obschestve: vektor razvitiya: Sbornik nauchnyh trudov po materialam Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii 3 aprelya 2014 g. Chast' VI. M.: «AR-Konsalt», 2014. 164 s.

УДК 547.458.81

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА МИСКАНТУСА

Гисматулина Юлия Александровна, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых и альтернативных древесине целлюлозосодержащих источников. Целью работы являлось исследование целлюлозы многофункционального назначения, полученной из новой технической культуры (энергетического растения) российского мискантуса. Методы, использованные в данной работе, включают в себя инновационные способы выделения целлюлозы с использованием доступных реактивов с исключением серо- и хлорсодержащих реагентов, а также стандартные химические методы анализа растительного сырья и целлюлозы. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования российского мискантуса в качестве целлюлозосодержащего сырья, поскольку в работе представлены качественные характеристики целлюлозы, полученной азотнокислым способом, и нитратов целлюлозы, синтезированных из нее, со свойствами коллоксилина, а также приведена информация о возможности получения целлюлозы для бумажной промышленности и ферментализаторов – питательной среды для ряда продуктов микробиологического синтеза (биоэтанола, бактериальной целлюлозы и т.д.)

Ключевые слова: российский мискантус, энергетическая культура, целлюлоза, азотнокислый способ, нитраты целлюлозы.

POLYFUNCTIONAL CELLULOSE FROM *MISCANTHUS*

Yulia A. Gismatulina, postgraduate student, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), 1, Socialisticheskaya Street, Biysk, 659322, Russia, E-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

The topicality of the research is governed by the necessity to find new cellulosic sources alternative to wood. The work is aimed at investigating cellulose of multifunctional purpose, obtained from the new energy crop Russian Miscanthus. The methods used in the present study include innovative techniques to isolate cellulose by employing available reagents, except for sulfur and chlorine reagents, as well as by standard chemical methods of analysis of plant raw materials and cellulose. The findings indicate that it is promising to utilize Russian Miscanthus as the cellulosic biomass

because the present work demonstrates good qualities of the cellulose derived by the dilute nitric-acid method and of the cellulose nitrates which have been synthesized therefrom and have Colloxylin properties; information on the possibility to produce pulp for paper industry and fermentolyzates—nutrient media for many products of the microbiological synthesis (bioethanol, bacterial cellulose, etc.) is provided.

Key words: Russian *Miscanthus*, energy crop, cellulose, dilute nitric-acid method, cellulose nitrates.

Целлюлоза является востребованным продуктом многоцелевого назначения и стартовой основой для получения широкого спектра новых материалов в различных областях науки и промышленности – фармацевтической, биомедицинской, электронной, пищевой, целлюлозно-бумажной, текстильной и других.

В настоящее время к числу основных сырьевых источников целлюлозы относятся древесина (содержание целлюлозы 40–50 %) и хлопчатник (содержание целлюлозы 95–98 %). В России крупномасштабное производство целлюлозы традиционно ориентировано на древесину. Несмотря на огромные запасы древесины в России, ее использование для производства целлюлозы имеет ряд серьезных ограничений: высокая стоимость инфраструктуры, необходимой для освоения лесных массивов; экологически неблагоприятные технологии выделения целлюлозы из древесины; медленное возобновление лесных массивов. В связи с этим идет активный поиск новых быстро возобновляемых растительных источников высококачественной целлюлозы для многоцелевого использования [1].

В связи с прогрессирующим дефицитом трудновозобновляемого сырья и развитием биоконверсии растительного сырья была рассмотрена новая энергетическая культура – мискантус. Мискантус – это род многолетних, легко возобновляемых, травянистых растений семейства мятликовых, который может составить достойную конкуренцию древесине по такому параметру, как скорость роста биомассы 10–15 т с гектара в год [2]. В период 2008–2014 гг. в ИПХЭТ СО РАН были разработаны различные способы переработки российского мискантуса в целлюлозу и сопутствующие продукты: гидротропный способ (целлюлоза и лигнин одновременно) [3], гидротермобарический [4], азотнокислый способ (целлюлоза высокого качества) [5], комбинированный (целлюлоза для бумажной отрасли) [5].

Целью работы являлось выделение целлюлозы из мискантуса, пригодной для нитрования, и получение других ценных продуктов.

Объектом исследования являлся мискантус сорта Сорановский – *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерник китайский, урожая 2013 года (возрастом три года), выращенный на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН в 2013 году [7].

Химический состав мискантуса: массовая доля (м.д.) жировосковой фракции (ЖВФ) – 2,81 %, зольность – 4,62 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 22,11 %, м.д. пентозанов – 25,10 %, м.д. целлюлозы по Кюршнеру – 47,84 %. Определение всех показателей проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [8].

В табл. 1 приведен анализ качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом. Показатели качества целлюлозы определены по стандартным методикам для полупродуктов и целлюлозы [8].

По данным табл. 1 следует, что целлюлоза, полученная азотнокислым способом из мискантуса, характеризуется высоким качеством, а именно: м.д. α -целлюлозы – 95 %, зольность – 0,10 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 0,68 %, м.д. пентозанов – 0,61, СП составляет 940. Данная целлюлоза была пронитрована серно-азотной смесью в условиях получения коллоксилина. В табл. 2 представлены характеристики и выход полученного образца нитрата целлюлозы (НЦ).

Таблица 1

Анализ качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом из мискантуса урожая 2013 года

Образец	М.д. α-целлюлозы*, %	СП	М.д. лигнина*, %	Зольность*, %	М.д. пентозанов*, %
Целлюлоза	95	940	0,68	0,10	0,61

* – в пересчете на а.с.с.; СП – степень полимеризации.

Таблица 2

Характеристики и выход образца НЦ мискантуса

Образец	М.д. азота, %	Вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	М.д. золы, %	Выход*, %
НЦ мискантуса	12,23	23	95	0,39	148

* – в пересчете на исходную целлюлозу.

Из табл. 2 следует, что образец НЦ, полученный с выходом 148 %, характеризуется следующими показателями: м.д. азота – 12,23 %, вязкость – 23 сП, растворимость в спиртоэфирной смеси – 95 % и м.д. золы – 0,39 %. По результатам термогравиметрического анализа данный образец НЦ характеризуется высокой температурой разложения – 210 °С, методом ИК-спектроскопии обнаружено соответствие со справочными данными нитрата хлопковой целлюлозы. Таким образом, образец НЦ из мискантуса по своим характеристикам сопоставим со штатными лакомастичным и нитропленочным коллоксилинами и может быть использован для изготовления технических тканей с нитроцеллюлозным покрытием и нитропленок.

Кроме химической трансформации целлюлоза является субстратом для эффективного ферментативного гидролиза в глюкозу [4]. Ферментативные водные гидролизаты используются в качестве доброкачественной питательной среды для микробиологического синтеза: биоэтанола [8], бактериальной целлюлозы [9] и молочной кислоты. По проделанной работе можно сделать вывод, что мискантус является перспективной целлюлозосодержащей энергетической культурой, из которой можно получить ряд ценных продуктов.

Список литературы

1. Ткачева Н.И. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов / Н.И. Ткачева, С.В. Морозов, И.А. Григорьев, Д.М. Могнонов, Н.А. Колчанов // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2013. Т. 55. № 8. С. 1086–1107.
2. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячковская Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* – Anderss.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14, № 1. С. 122–126.
3. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса // Ползуновский вестник. 2010. № 4. С. 198–206.
4. Makarova E. I., Budaeva V. V., Skiba E. A., Sakovich G. V. Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of *Miscanthus* and oat hulls // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, No. 1. P. 67–71.
5. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of *Soranoskii Miscanthus* // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 60–68.
6. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. № 1–1. С. 47–50.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
8. Vaibakova O. V., Skiba E. A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from *Miscanthus* // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 69–74.
9. Гладышева Е.К. Обоснование выбора питательной среды для синтеза бактериальной целлюлозы // Вестник Алтайской науки. 2014. № 1 (19). С. 307–310.

References

1. Tkacheva N.I. Modifikaciya cellyulozy – perspektivnoe napravlenie v sozdanii novyh materialov / N.I. Tkacheva, S.V. Morozov, I.A. Grigor'ev, D.M. Mogonov, N.A. Kolchanov // Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya B. 2013. T. 55. No 8. S. 1086–1107.
2. Shumnyj V.K., Veprev S.G., Nechiporenko N.N., Goryachkovskaya T.N., Slyn'ko N.M., Kolchanov N.A., Pel'tek S.E. Novaya forma Miskantusa kitajskogo (veernika kitajskogo, Miscanthus sinensis – Anderss.) kak perspektivnyj istochnik cellyulozosoderzhashego syr'ya // Vavilovskij zhurnal genetiki i selekcii. 2010. T. 14, No 1. S. 122–126.
3. Denisova M.N., Mitrofanov R.Yu., Budaeva V.V., Arhipova O.S. Cellyuloza i lignin, poluchennye gidrotrofnym sposobom iz miskantusa // Polzunovskij vestnik. 2010. No 4. S. 198–206.
4. Makarova E. I., Budaeva V. V., Skiba E. A., Sakovich G. V. Enzymatic hydrolysis of celluloses obtained via the hydrothermal processing of Miscanthus and oat hulls // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, No. 1. R. 67–71.
5. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. R. 60–68.
6. Gismatulina Yu.A. Issledovanie himicheskogo sostava miskantusa sorta Soranovskij urozhaya 2013 goda // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. No 1–1. S. 47–50.
7. Obolenskaya A.V., El'nickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellyulozy. M.: `Ekologiya, 1991. S. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
8. Baibakova O. V., Skiba E. A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from Miscanthus // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. R. 69–74.
9. Gladysheva E.K. Obosnovanie vybora pitatel'noj sredy dlya sinteza bakterial'noj cellyulozy // Vestnik Altajskoj nauki. 2014. No 1 (19). S. 307–310.

УДК 547.915

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГЛИЦЕРООКСИДА КАЛЬЦИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СОЕВОГО МАСЛА МЕТАНОЛОМ

Данов Сергей Михайлович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органических веществ, Дзержинский политехнический институт Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, факультет химической и пищевой инженерии, 606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49

Есипович Антон Львович, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., Дзержинский политехнический институт Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, факультет химической и пищевой инженерии, 606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49

Рогожин Антон Евгеньевич, аспирант, Дзержинский политехнический институт Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, факультет химической и пищевой инженерии, 606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49,
E-mail: anton.dpi@yandex.ru

Белоусов Артем Сергеевич, ведущий инженер, Дзержинский политехнический институт Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, факультет химической и пищевой инженерии, 606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49

В настоящее время в условиях сокращения запасов ископаемых ресурсов и загрязнения окружающей среды биодизель (метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК)) является наиболее перспективной заменой минеральному топливу. МЭЖК получают в процессе переэтерификации растительных масел, при этом соответствующие триглицериды в присутствии катализатора реагируют со спиртом. Исследование процесса переэтерификации соевого масла метанолом с использованием в качестве катализатора оксида кальция показало, что во время индукционного периода, глицерин взаимодействует с основными центрами CaO с образованием глицероксида кальция. Таким образом, в качестве основного катализатора переэтерификации триглицеридов метанолом выступает глицерооксид кальция, накапливаемый в ходе индуктивного периода [1–2]. Цель данной работы заключалась в исследовании основных закономерностей процесса переэтерификации соевого масла метанолом с использованием нового синтезированного катализатора – глицерооксида кальция. Исследование распределения основных центров на поверхности катализатора проводили с использованием

индикаторов Гамета по методике описанной в работе [3]. Измерение площади поверхности катализатора проводили с использованием адсорбционно-десорбционного метода по стандартной методике ВЕТ. Для количественного определения состава смеси продуктов использовали хроматографический метод. В ходе исследования процесса переэтерификации были определены оптимальные условия: массовое соотношение катализатора к маслу 1 % массовый; мольное соотношение соевого масла к метанолу 1 к 9; температура процесса 60 °С, время 180 мин. В этих условиях выход биодизеля достиг 95,6 %. Каталитическая активность глицерооксида кальция не снижалась в течение 5 циклов.

Ключевые слова: триглицерид, переэтерификация, оксид кальция, глицерооксид кальция, биодизель.

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY CALCIUM GLYCEROXIDE IN THE TRANSESTERIFICATION REACTION OF SOYBEAN OIL WITH METHANOL

Sergey M. Danov, D.Sc., Professor, Head of Department of Technology of Organic Substances, Dzerzhinsky Polytechnic Institute Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R. E. Alekseev, Faculty of Chemical and Food Engineering, 49, Gaidar Street, Dzerzhinsk, 606026, Russia

Anton L. Esipovich, Ph.D., Leading Researcher, Dzerzhinsky Polytechnic Institute Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Faculty of Chemical and Food Engineering, 49, Gaidar Street, Dzerzhinsk, 606026, Russia

Rogozhin E. Anton, postgraduate student, Dzerzhinsky Polytechnic Institute Nizhny 49, Gaidar Street, Dzerzhinsk, 606026, Russia E-mail: anton.dpi@yandex.ru

Belousov S. Artem, Leading engineers, Dzerzhinsky Polytechnic Institute Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Faculty of Chemical and Food Engineering, 49, Gaidar Street, Dzerzhinsk, 606026, Russia

Nowadays, biodiesel (fatty acid methyl esters (FAMEs)) is considered as one of the most promising alternatives for the mineral diesel fuel due to the decrement reserves of petroleum resources and the increasing of environmental problems. FAME is synthesized from direct transesterification of vegetable oils, where the corresponding triglycerides react with a short-chain alcohol in the presence of a catalyst. Investigation of the transesterification of soybean oil with methanol using as catalyst CaO showed that during the induction period the formed glycerol reacts with basic sites of calcium oxide to form calcium glyceroxide. So, calcium glyceroxide, accumulated during the induction period, acts as the base catalyst of transesterification of triglycerides with methanol [1–2]. The aim of this work was to study the basic laws of the transesterification of soybean oil with methanol using the new synthesized catalyst – calcium glyceroxide. The basic strength of the catalysts was estimated using Hammett indicators method as described at [3]. The surface area of the catalysts was determined by using the adsorption desorption method by the standard Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Chromatographic method was used for the quantitative determination of composition of the product mixture. In the process of studying of the transesterification process optimal conditions have been identified: the weight ratio of catalyst to oil 1 % wt; the molar ratio of soybean oil to methanol 1:9; process temperature 60 °С, time 180 minutes. The yield of biodiesel reached 95,6 % under these conditions. The catalytic activity of the calcium glyceroxide catalyst did not decreased significantly after 5 runs.

Key words: triglyceride, transesterification, calcium oxide, calcium glyceroxide, biodiesel

Одним из наиболее доступных катализаторов процесса переэтерификации является оксид кальция, однако при использовании данного катализатора в процессе переэтерификации наблюдается индукционный период, что приводит к увеличению времени реакции [4–5]. Исследование взаимодействие оксида кальция с реакционной массой показало, что образующийся глицерин в процессе переэтерификации взаимодействует с основными центрами оксида кальция, в результате чего образуется глицерооксид кальция. ИК-спектры синтезированного глицерооксида кальция и отработанного оксида кальция после проведения переэтерификации оказались идентичными, что подтверждает образование глицерооксида кальция в ходе реакции переэтерификации.

В ходе исследования было выявлено, что глицерооксид кальция устойчив к воздействию окружающей среды, он не взаимодействует с влагой и CO₂ из воздуха. Глицерооксид кальция сохраняет свою каталитическую активность даже после 30 дней, в то время как оксид кальция дезактивируется после 1 часа хранения на открытом воздухе.

Синтезированный глицерооксид кальция имеет меньшую площадь поверхности, но проявляет гораздо более высокую основность по сравнению с оксидом кальция прокаленным при 600 °С, поэтому является более активным катализатором в реакции переэтерификации (табл. 1).

Таблица 1

Физические и химические характеристики СаО и глицерооксида кальция

Катализатор	Общая площадь поверхности (м ² /г)	Индикаторы Гамета	Основность (ммоль/г)
СаО прокаленный при 600 °С	4,4	6,8 < Н < 9,3	0,08
Глицерооксид кальция	1,2	6,8 < Н < 18,4	>1

В ходе исследования было определено, что при увеличении массы катализатора с 0,2–1,0 % масс. происходит увеличение скорости реакции и выхода биодизеля. Максимальный выход биодизеля 92 % получен при добавлении 1 % масс. глицерооксида кальция. При добавлении большего количества катализатора, большее количество продуктов адсорбировалось на его поверхности, что приводило к уменьшению выхода МЭЖК.

Исследование влияния мольного соотношения на скорость реакции показало, что при увеличении соотношения метанола к маслу происходит ускорение реакции переэтерификации и увеличение равновесного выхода биодизеля. Выход МЭЖК увеличился с 61 до 92 % при увеличении мольного соотношения метанола к маслу от 3:1 до 9:1. Дальнейшее увеличение соотношения метанола к маслу не привело к увеличению выхода биодизеля.

Исследование влияния температуры процесса на реакцию переэтерификации показало, что при повышении температуры увеличивается скорость реакции, и выход биодизеля. При температуре 60 °С выход биодизеля за первые 2 часа ведения процесса составил 83 %, в то время как при температуре 30 °С выход был всего 4,8 %.

В ходе исследования были определены оптимальные условия проведения процесса переэтерификации соевого масла метанолом, а так же показано, что синтезированный глицерооксид кальция является более основным катализатором по сравнению с СаО и проявляет высокую каталитическую активность в реакции переэтерификации.

Список литературы

1. Esipovich A. Improving methods of CaO transesterification activity/ A. Esipovich, S. Danov, A. Belousov, A. Rogozhin // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. Vol. 395. P. 225–233.
2. Kouzu M. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel/ M. Kouzu, M. Tsunomori, S. Yamanaka, J. Hidaka // Advanced Powder Technology. 2010. Vol. 21. P. 488–494.
3. Mootabadi H. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts/ H. Mootabadi, B. Salamatinia, S. Bhatia, A.Z. Abdullah // Fuel. 2010. Vol. 89. P. 1818–1825.
4. Boey P-L. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review/ P-L. Boey, G.P. Maniam, S.A. Hamid // Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 168. P. 15–22.
5. Kawashima A. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production/ A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda // Bioresource Technology. 2009. Vol. 100. P. 696–700.

УДК 666.762.1.001.5

СИНТЕЗ МУЛЛИТА В СМЕСЯХ КВАРЦПИРОФИЛЛИТОВОЙ ПОРОДЫ СО ФТОРИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ

Горбатенко Виктория Валерьевна, канд. техн. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Институт физики высоких технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 643050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: vikval@mail.ru

Вакалова Татьяна Викторовна, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Институт физики высоких технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 643050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: tvv@tpu.ru

Погребенков Валерий Матвеевич, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии силикатов и наноматериалов, Институт физики высоких технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 643050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: chtd@tpu.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что в настоящее время алюмосиликатная керамика с муллитовой кристаллической фазой находит широкое применение в различных отраслях науки и техники.

Цель работы заключалась в изучении физико-химических особенностей синтеза муллита в смесях кварцпиррофиллитовой породы со фторирующим компонентом.

Методы исследования: термогравиметрия, химический анализ, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия.

Результаты: установлено, что фтораммонийная обработка при температуре 650 °С кварцпиррофиллитовой (45 % пиррофиллита и 53 % кварца) породы меняет традиционную схему синтеза муллита из метапиррофиллита на синтез муллита из фторированного пиррофиллита через стадии образования промежуточных продуктов в виде трифторида алюминия и топаза.

Ключевые слова: пиррофиллит, гидродифторид аммония, фторирование, термообработка, синтез, фазообразование, муллит, топаз, корунд.

SYNTHESIS OF MULLITE IN MIXTURES OF QUARTZ-PYROPHYLLITE ROCK WITH A FLUORIDE-FORMING COMPONENT

Viktoriya V. Gorbatenko, Ph.D., Associate Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of Physics and Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: vikval@mail.ru

Tatyana V. Vakalova, D.Sc., Professor of Department of Silicate and Nanomaterials Technology, Institute of Physics and Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tvv@tpu.ru

Valery M. Pogrebenkov, D.Sc., Professor of Department of Silicate and Nanomaterials Technology, Institute of Physics and Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: chtd@tpu.ru

Relevance of the work due to the fact that currently, silica-alumina ceramics with mullite crystal phase is widely used in various fields of science and technology.

Aim of this work was to study the physical and chemical characteristics of the synthesis of mullite in mixtures quartz-pyrophyllite rock with a fluoride-forming component.

The methods used in the study: thermogravimetry, chemical analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, electron microscopy.

Results: it was established that fluor-ammonium treatment at 650 °C quartz-pyrophyllite (pyrophyllite 45 % and 53 % silica) rocks changes the traditional scheme of the synthesis of mullite meta-pyrophyllite pyrophyllite synthesis of fluorinated pyrophyllite step through the formation of intermediate products in the form of aluminum trifluoride and topaz.

Key words: pyrophyllite, ammonium difluoride, fluorination, heat treatment, synthesis, phase formation, mullite, topaz, corundum.

Высокий уровень функциональных свойств алюмосиликатных керамических материалов определяется не только общим содержанием муллита, но и его структурно-морфологическим состоянием (призматической или игольчатой формой частиц).

Основной трудностью, связанной с получением муллита из природного алюмосиликатного сырья, является необходимость изыскания новых эффективных низкотемпературных способов синтеза муллита с целью получения муллитовой керамики с пониженным содержанием стеклофазы и формированием муллита неизометрического габитуса, что в совокупности обусловит улучшение ее эксплуатационных свойств (химической стойкости, термостойкости, огнеупорности, механической прочности при обычной и высоких температурах).

Одним из перспективных направлений повышения доли синтезируемого муллита является обогащение продукта обжига природного алюмосиликатного сырья от кремнеземистой составляющей (как в виде свободного кварца, всегда имеющегося в сырье, так и в виде структурной составляющей минерала) непосредственно в процессе синтеза. В этом отношении представляет интерес использование способа разложения силикатов под действием фтор-иона [1–3]. При этом наиболее удобным фторирующим агентом для вскрытия силикатных материалов являются фториды аммония, представляющие в нормальных условиях неагрессивные кристаллические вещества, которые при нагревании взаимодействуют с оксидом кремния с образованием гексафторосиликата аммония по реакции:



Способность к сублимации при температуре 320 °С позволяет эффективно удалять образовавшийся гексафторосиликат аммония и, соответственно, избыточный оксид кремния из алюмосиликатной матрицы, обеспечивая, тем самым, возможность повышения выхода муллита.

В данной работе в качестве природного алюмосиликатного сырьевого компонента использовалась пирофиллитсодержащая порода месторождения Куль-Юрт-Тау (Республика Башкортостан).

Для выяснения возможности и сущности процесса низкотемпературного взаимодействия между пирофиллитом и гидродифторидом аммония проводились исследования физико-химических процессов, протекающих в смесях пирофиллитовой породы с недостатком ГДФА, и в стехиометрическом соотношении по муллиту (соотношение пирофиллит: ГДФА – 1 : 1,6).

Дериватографические исследования смесей пирофиллитовой породы с ГДФА показали, что присутствие гидродифторида аммония в составе шихты влияет на поведение пирофиллита при нагревании, изменяя температурный интервал процесса дегидратации минерала и разрушения его кристаллической решетки.

Процесс фтораммонийной обработки пирофиллитовой породы осуществляли путем нагрева смесей тонкоизмельченной породы с соответствующей навеской гидродифторида аммония при температуре 650 °С с выдержкой 1 час. Выбор температуры фторирования производился исходя из необходимости полного удаления образующегося по реакции (1) гексафторосиликата аммония из продуктов фторирования пирофиллитовой породы. Затем образцы из термофторированных смесей обжигались в интервале температур 800–1300 °С.

Сопоставление результатов дериватографии с рентгеновскими исследованиями и ИК-спектроскопией позволяет с уверенностью утверждать, что присутствие гидродифторида аммония не только вносит изменения в процесс термодеструкции пирофиллита, но и в корне меняет схему синтеза муллита из пирофиллита.

В частности выявлено, что процесс синтеза муллита в продукте фторирования пирофиллита проходит через стадии образования промежуточных продуктов в форме трифторида алюминия и топаза. Причем, состав и количество промежуточных продуктов термофторирования пирофиллитовой породы зависят от количества вводимого фторагента.

Установлено, что продуктами фторирования при 650 °С минеральных составляющих кварцпиррофиллитовой породы в исследуемых смесях как с недостатком ГДФА (составы с соотношением породы к ГДФА, равным 1:1 и 1:1,3), так и смеси стехиометрического состава (пиррофиллит: ГДФА = 1:1,6) являются трифторид алюминия, метапиррофиллит в смеси с остаточным (непрореагировавшим) кварцем. Причем уменьшение интенсивности рентгеновских рефлексов кварца во фторированном продукте по сравнению с их интенсивностью в термообработанной при температуре 650 °С исходной породе без ГДФА указывает на значительное взаимодействие ГДФА с грубодисперсной кварцевой составляющей кварцпиррофиллитовой породы с образованием гексафторосиликата аммония по реакции (1). Исследование дальнейших процессов фазообразования в температурном интервале 900–1300 °С показало, что фторирование кварцпиррофиллитовой породы обеспечивает снижение температуры полной диссоциации структуры пиррофиллита (метапиррофиллита) с 1100 до 800 °С и температуры синтеза игольчатого муллита с 1200 до 900 °С. Оптимальным соотношением кварцпиррофиллитовой породы к гидродифториду аммония является отношение 1 : 1,6, что обеспечивает при температуре 1300 °С повышение выхода игольчатого муллита (с размером частиц 20–30 мкм в длину и 3–5 мкм в поперечнике) с 12 до 68 масс. % и содержание остаточного кварца не более 15–18 масс. %. Иглы, переплетаясь между собой, образуют армирующий кристаллический сросток, что в перспективе будет способствовать получению высокопрочных керамических материалов.

Список литературы

1. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. и др. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидродифторидом аммония // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69, Вып. 8. С. 1248–1251.
2. Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Погребенков В.М. Фторидная технология получения муллитовых изделий из кварц-топаза // Стекло и керамика. 2006. № 12. С. 23–25.
3. Погребенкова В.В., Вакалова Т.В., Горбатенко В.В., Грехова М.В. Особенности процессов фазообразования муллитокорундовых материалов в смесях каолина со фторирующим компонентом // Новые огнеупоры. 2010. № 6. С.39–44.

References

1. Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., `Eпов D.G. i dr. Processy obeskremlivaniya pri pererabotke i obogaschenii mineral'nogo syr'ya gidrodiftoridom ammoniya // Zhurnal prikladnoy himii. 1996. T. 69, Vyp. 8. S. 1248–1251.
2. Bujnovskij A.S., D'yachenko A.N., Pogrebenkov V.M. Ftoridnaya tehnologiya polucheniya mullitovyh izdelij iz kvarc-topaza // Steklo i keramika. 2006. No12. S. 23–25.
3. Pogrebenkova V.V., Vakalova T.V., Gorbatenko V.V., Grehova M.V. Osobennosti processov fazoobrazovaniya mullitokorundovyh materialov v smesyah kaolina so ftoriruyuschim komponentom // Novye ogneupory. 2010. No 6. S.39–44.

УДК 666.972.162

ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Дебелова Наталья Николаевна, канд. техн. наук, доцент кафедры химии, Томский государственный архитектурно-строительный университет, общеобразовательный факультет, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, E-mail: mackevichn72@mail.ru

Завьялов Павел Борисович, магистрант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, энергетический институт НИИ ТПУ, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 49, E-mail: pavel_223@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, профессор кафедры химии, Томский государственный архитектурно-строительный университет, общеобразовательный факультет, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Подшивалов Иван Иванович, канд. техн. наук, доцент кафедры основания, фундаменты и испытания сооружений, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, E-mail: ivanpodchivalov@list.ru

Защита капиллярно-пористых строительных материалов и изделия на их основе от проникновения влаги является актуальной задачей не только в практическом, но и теоретическом плане. Цель работы заключалась в исследовании физико-химических свойств гидроизоляционного состава на основе модифицированного низкомолекулярного полиэтилена и выявления возможности его применения в качестве гидроизоляционного покрытия. Модифицирование исходного полимера проводили методом его окисления с помощью барботирования кислорода воздуха и нагревания до температуры 160 °С. Приведены результаты экспериментальных исследований свойств гидрофобизатора для его применения в качестве водоотталкивающего материала. Определены отдельные физико-химические свойства гидроизолятора, такие как: адгезия к поверхности капиллярно-пористых тел, водопоглощение, паропроницаемость. Показано, что предложенный состав может применяться в качестве гидроизоляционного материала для защиты капиллярно-пористых материалов от влаги.

Ключевые слова: гидроизоляция, гидрофобная защита, водопоглощение, капиллярно-пористые материалы, структура.

WATERPROOFING MATERIALS BASED ON MODIFIED POLYETHYLENE WAX

Nataliya N. Debelova, Ph.D., Associate Professor of the chemistry department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Soleynaya Sq., Tomsk, 634003, Russia, E-mail: mackevichn72@mail.ru

Pavel B. Zavuylov, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: pavel_223@mail.ru

Yuri S. Sarkisov, D.Sc., Professor of the chemistry department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Soleynaya Sq., Tomsk, 634003, Russia, E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Ivan I. Podshivalov, Ph.D., Associate Professor of foundations, basements and testing department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Soleynaya Sq., Tomsk, 634003, Russia, E-mail: ivanpodchivalov@list.ru

The paper focuses on the problem of waterproofing of capillary-porous construction materials and products produced therefrom. The aim of this work is to study physicochemical properties of the waterproofing compound based on modified Polyethylene wax and the possibility of its application in the capacity of waterproofing coating. The barbotage-type oxidation process and heating up to 160 °C were used to modify the original polymer. The paper presents the experimental results on the properties of the water-repellent agent to be used as a waterproofing material and its physicochemical properties, namely, adhesion to the surface of capillary-porous materials, water absorption, and vapor permeability. The results show that the suggested compound can be used as a waterproofing material for protection of capillary-porous material from moisture.

Key words: waterproofing, waterrepellency, water absorption, capillary-porous material, structure

Низкомолекулярный полиэтилен является побочным продуктом при получении высокомолекулярного полиэтилена высокого давления, обладает высокой адгезионной способностью к поверхности капиллярно-пористых тел, проявляет гидрофобные свойства [1, 2], что определяет возможность его эффективного использования в технологиях гидроизоляции строительных материалов.

Цель работы заключалась в исследовании физико-химических свойств гидрофобного состава на основе модифицированного низкомолекулярного полиэтилена и выявления возможности его применения в качестве гидроизоляционного покрытия.

Модификацию осуществляли путем обработки исходного образца кислородом воздуха при температуре 160 °С. Естественно предположить, что модифицирование образца должно приводить к изменению количественного и качественного состава полярных групп в среде окисленного низкомолекулярного полиэтилена, к усилению адгезионной прочности к поверхности образцов и, как следствие, к повышению качества гидроизоляционного покрытия.

Как показали ИК-спектроскопические исследования термоокислительные процессы приводят к существенным изменениям спектральных характеристик образцов. В частности, заметные изменения пиков поглощения по сравнению с исходными образцами наблюдаются в области 600–1300 см⁻¹. Отмеченный диапазон спектра характеризует преимущественно смешанный вид химических компонентов среды. При этом в окисленном аморфном полиэтилене обнаруживаются кетонные, альдегидные, сложноэфирные группы, которые находятся в сопряжении с ненасыщенными связями. Кроме того, наблюдается удаление низкокипящих фракций смеси.

Для усиления проникающей способности в объем строительных материалов низкомолекулярный полиэтилен растворяли в минеральном масле. Показано, что существенные изменения в структуре композиции наблюдаются при содержании полимера в пределах концентраций 7–8 % масс. При этой концентрации экспериментально определено, что адгезионная прочность является максимальной и составляет 0,009 Н/м, энергия поверхностного натяжения имеет значение около 0,0029 Дж/м², вязкость – 39,3 сСт, температура каплепадения – 110 °С, коэффициент диффузии – 10⁻¹⁵–10⁻¹⁶ м/с², а разрушение поверхности покрытия носит когезионный характер.

Учитывая, что водопоглощение при капиллярном подсосе образцов цементного камня, обработанного низкомолекулярным полиэтиленом, составляет не более 137 г/м²·сутки, можно считать, что предложенный состав является эффективным гидроизоляционным материалов для защиты поверхности бетонных изделий от влаги и может применяться в практических целях.

Список литературы

1. Debelova N. N. Water-repellent coatings for surface and 3D wood processing /N.N. Debelova, N.P. Gorlenko , G.G. Volokitin // Materials Science and Engineering. 2015. Т. 71. P. 012009.
2. Фокин М.Н. Защитные покрытия в химической промышленности / М.Н. Фокин, Ю.В. Емельянов. М. Химия, 1981. 304 с.

References

1. Debelova N. N. Water-repellent coatings for surface and 3D wood processing / N.N. Debelova, N.P. Gorlenko , G.G. Volokitin //Materials Science and Engineering. 2015. Т. 71. P. 012009.
2. Fokin M.N. Zashitnye pokritiya v khimicheskoy promychlennosti / M.N. Fokin, Ya.V., Emeleanov. M. Khimiya, 1981. 304 s.

УДК 678.029.46

ПРОГРЕССИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Долинская Раиса Моисеевна, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», факультет технологии органических веществ, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович, д-р хим. наук, член-корр. НАН Б, заведующий кафедрой кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», факультет технологии органических веществ, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, E-mail: tnsippm@belstu.by

Лисица Екатерина Сергеевна, студент, учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», факультет технологии органических веществ, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, E-mail: tnsippm@belstu.by

Актуальность работы обусловлена тем, что использование отходов резиновой промышленности в основном производстве является лучшим вариантом в решении многочисленных мероприятий по экономии сырья и материалов и охране окружающей среды, а работы в данном направлении перспективны.

Цель работы: заключалась в исследовании возможности создания полимерных композиций на основе отходов резиновой промышленности.

Методы исследования: ротационная вискозиметрия, вибрационная реометрия, физико-механические свойства (упруго-прочностные свойства, сопротивление раздиру, сопротивление истиранию и истираемость, твердость по Shore A).

Результаты: проведены исследования по изучению возможности удешевления полимерных композиций за счет полного или частичного исключения из их состава каучука, т. е. осуществлена возможность изготовления полимерных композиций на основе отходов резиновой промышленности.

Ключевые слова: каучук, отходы, полимерные композиции, физико-механические свойства, резинотехнические изделия.

PROGRESSIVE TECHNOLOGY RESOURCE AND ENERGY CONSERVATION AT MANUFACTURING OF PRODUCTS FROM RECYCLED MATERIALS

Raisa M. Dolinskaya, Ph.D., Associate Professor of Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials, educational establishment «Belarusian State Technological University», Faculty of Technology of Organic Substances, 13a, Sverdlov Street, Minsk, 220006, Republic of Belarus, E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Nikolai R. Prokopchuk, D.Sc., Corresponding Member. NASB, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and processing of polymeric materials, educational establishment "Belarusian State University of Technology, Faculty of Technology of Organic Substances, 13a, Sverdlov Street, Minsk, 220006, Republic of Belarus, E-mail: tnsippm@belstu.by

Ekaterina S. Lisitsa, student, educational establishment "Belarusian State Technological University, Faculty of Technology of Organic Substances, 13a, Sverdlov Street, Minsk, 220006, Republic of Belarus, E-mail: tnsippm@belstu.by

Relevance of the work due to the fact that the use of waste rubber industry in the main production is the best option in solving numerous measures to save raw materials and environmental protection, and work in this direction is promising. Objective: To study was the possibility of creating polymer composites based on waste rubber industry.

Methods: rotational viscometer, vibration rheometry, mechanical properties (elastic and strength properties, tear strength, abrasion resistance and abrasion soprtivlenie, Shore A hardness).

Results: conducted a study on the possibility of cheaper polymer compositions due to full or partial exclusion of their composition rubber, t. E. Realized the possibility of manufacturing polymer compositions based on waste rubber industry.

Key words: rubber, waste polymer compositions, physical and mechanical properties, rubber products

Rubber crumb rubber is one of the processing products of secondary raw rubber (rubber waste, including old tires). The main raw material for production of rubber crumb is worn out tires, as more than half of the rubber produced in the world is used in the manufacture of tires. Shredded tires as crumb are widely used in various fields, especially as an adequate supplement to fresh rubber compounds. The fine rubber crumb retains the elastic and the strength properties of the starting material to the maximum extent. The compositions containing crumb rubber, represent a dispersion type "polymer resin". Rubber crumb rubber is one of the processing products of secondary raw rubber (rubber waste, including old tires). The main raw material for production of rubber crumb is worn out tires, as more than half of the rubber produced in the world is used in the manufacture of tires [1]. Shredded tires as crumb are widely used in various fields, especially as an adequate supplement to fresh rubber compounds. The fine rubber crumb retains the elastic and the strength properties of the starting material to the maximum extent. The compositions containing crumb rubber, represent a dispersion type "polymer resin".

The main raw material for production of rubber crumb is worn out tires, as more than half of the rubber produced in the world is used in the manufacture of tires.

Shredded tires as crumb are widely used in various fields, especially as an adequate supplement to fresh rubber compounds.

The fine rubber crumb retains the elastic and the strength properties of the starting material to the maximum extent. The compositions containing crumb rubber, represent a dispersion type "polymer resin".

Table 1

Recipes of elastomeric compositions using rubber crumb fractions 0,2–1,0 mm

Names of Parts	Samples, the mass fractions of 100 mass fractions of rubber				
	1	2	3	4	5
Rubber CKMC–3O APKM–15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Rubber crushed (fraction 0,2–1,0 mm)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
Sulfur	7,0	7,3	8,0	8,3	9,5
Thiazole	5,0	4,7	4,0	3,7	3,5
Technical carbon–P803	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Stearic acid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bitumen BN 90/10	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Oil softener Mon–6SH	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Phthalic anhydride	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Physical and mechanical properties of the compositions					
Tensile strength, MPa	1,8	2,1	2,7	2,3	2,2
Elongation at break, %	72	78	80	64	61
Shore A hardness, units Shore A	70	75	80	80	80

Rubber crumb rubber is one of the processing products of secondary raw rubber (rubber waste, including old tires).

The use of crumb rubber of this fraction allows to obtain elastomeric compound having good physical mechanical properties. Sample number 3 has the best properties. A wide variety of rubber products for different purposes can be produced on the basis of these composites. The investigation of the crumb size effect on the the deformation properties of the composites showed that the use of larger particles results in a substantial reduction in elongation at break as compared with smaller particles (tabl. 1–3).

Table 2

Recipes of elastomeric compositions using rubber crumb fractions 1,0–2,0 mm

Names of Parts	Samples, the mass fractions of 100 mass fractions of rubber				
	1	2	3	4	5
Rubber CKMC–30 APKM–15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Rubber crushed (fraction 1,0–2,0 mm)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
Sulfur	7,0	7,3	8,0	8,3	9,5
Thiazole	5,0	4,7	4,0	3,7	3,5
Technical Carbon P–803	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Stearic acid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bitumen BN 90/10	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Oil softener Mon–6SH	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Phthalic anhydride	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Physical and mechanical properties of the compositions					
Tensile strength, MPa	1,6	1,8	2,4	2,0	1,9
Elongation at break, %	80	75	69	58	50
Shore A hardness, units Shore A	70	75	80	80	80

Table 3

Recipes of elastomeric compositions using rubber crumb fractions 2,5–4,0 mm

Names of Parts	Samples, the mass fractions of 100 mass fractions of rubber				
	1	2	3	4	5
Rubber CKMC–30 APKM–15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Rubber crushed (fraction 2,5–4,0 mm)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
Sulfur	7,0	7,3	8,0	8,3	9,5
Thiazole	5,0	4,7	4,0	3,7	3,5
Technical Carbon P – 803	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Stearic acid	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bitumen BN 90/10	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Oil softener Mon–6SH	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Phthalic anhydride	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Physical and mechanical properties of the compositions					
Tensile strength, MPa	1,4	1,58	2,1	1,7	1,6
Elongation at break, %	68	64	59	50	45
Shore A hardness, units Shore A	60	64	68	68	68

The reason for the negative impact of large size particles on the deformation properties of composite materials, is probably insufficient strength of connections in the system "polymer - polymer"; and that is probably adsorption of plasticizers and softeners occurs on the surface of large crumbs that in turn, negatively affects the properties of the polymeric material.

Список литературы

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. М.: Химия, 2000. 288 с.

References

1. Kornev, AE Technology elastomeric materials / AE Kornev, AM Bukanov, ON Sheverdyayev. M.: Chemistry, 2000. 288 p.

УДК 665.64.097.3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АКТИВНОСТЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ ТАГАНСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Закарина Нэлли Аскарровна, д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Волкова Лидия Диодоровна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Ким Ольга Клементьевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: kimolya82@mail.ru

Жумадуллаев Даулет Ахметович, магистр, мл. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, АО Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования катализаторов крекинга. При синтезе катализаторов заслуживает внимания использование столбчатых глин в качестве носителей катализаторов. Ранее нами [1] было показано, что столбчатые железные монтмориллониты, полученные пилларированием монтмориллонита (ММ) гидроксокомплексами железа, имеют высокие удельные поверхности (до 166,7 м²/г), развитую пористую структуру с числом мезопор до 81,5 % и повышенную прочность, что необходимо для катализаторов крекинга.

Цель работы: заключалась в синтезе HLaY и HCeY цеолитных катализаторов на пилларированном железом монтмориллоните, определение их физико-химических и кислотных характеристик и активностей в крекинге вакуумного газойля (ВГ).

Методы исследования: БЭТ, ТПД аммиака, хроматография, определение прочностных характеристик.

Результаты: приготовлены и охарактеризованы HLaY- и HCeY- цеолитные катализаторы на пилларированном железом монтмориллоните. Найдено, что различие в составе образующихся продуктов при крекинге ВГ определяется общей кислотностью композитов и вкладом суммарного количества сильных и средних кислотных центров.

Ключевые слова: пилларированные железом монтмориллониты, крекинг, вакуумный газойль.

PREPARATION AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ACTIVITIES OF CRACKING CATALYSTS BASED ON TAGAN MONTMORILLONITE PILLARED BY IRON

Nelly A. Zakarina, D.Sc., Professor, Head of laboratory of oil refining catalysts, Institute of organic catalysis after D.V. Sokolsky, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Lidia D. Volkova, Ph.D., Leading Researcher of laboratory of oil refining catalysts, Institute of organic catalysis after D.V. Sokolsky, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Olga K. Kim, Ph.D., Senior Researcher of laboratory of oil refining catalysts, Institute of organic catalysis after D.V. Sokolsky, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: kimolya82@mail.ru

Daulet A. Zhumadullaev, M.S., Junior Researcher of laboratory of oil refining catalysts, Institute of organic catalysis after D.V.Sokolsky, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan

Relevance of the work caused by the need for improving of cracking catalysts. At the synthesis of catalysts using of pillared clays as catalyst supports attracts much interest. Previously by us it was shown [1] that the iron pillared montmorillonites obtained by pillaring of montmorillonites (MM) by hydroxocomplexes of iron, have high specific surface areas (up to 166,7 m²/g), developed porous structure with the number of mesopores up to 81,5 % and increased strength that is necessary for the cracking catalysts.

The main aim of the study: synthesis of HLaY and HCeY zeolite-containing catalysts on pillared by iron montmorillonite, determination of physico-chemical and acid characteristics and activity in the cracking of vacuum gas oil (VG).

The methods used in the study: BET, ammonia TPD, chromatography, determining of the strength characteristics.

The results: HLaY- and HCeY- zeolite-containing catalysts based on iron pillared montmorillonite are prepared and characterized. It was found that the difference in composition of the formed products in the the VG cracking is determined by total acidity of composites and total of amount medium and strong acid centers.

Key words: pillared by iron montmorillonites, cracking, vacuum gasoil

В работе использован ВГ Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) с концом кипения 534 °С. 15 % HLaY и HCeY-цеолитсодержащие катализаторы готовили смешением Y-цеолита в замещённой РЗЭ-форме с пилларированным железом (2,5 ммоль Fe³⁺/г NaMM) монтмориллонитом.

Сравнительные данные по активности исследуемых катализаторов приведены на рисунке. Из анализа диаграммы следует, что активности Fe(2,5)NaHMM + HCeY и Fe(2,5)NaHMM + HLaY-катализаторов несколько отличаются. На HCeY-контакте при 500 °С образуется в 2 раза большее количество бензина 43,9 % против 23 % на HLaY-содержащем катализаторе. Однако по сумме светлых продуктов (84,7 % и 88,8 при 500 и 550 °С) HLaY-катализатор превосходит HCeY-композит, что определяется повышенным выходом (до 67, %) легкого газойля.

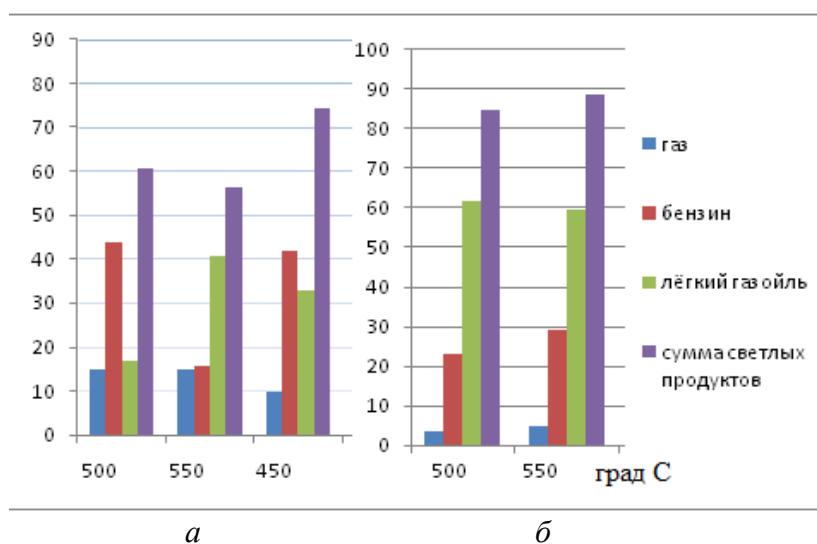


Рис. Выходы основных продуктов крекинга ВГ на Fe(2,5)NaHMM + HCeY (а) и Fe(2,5)NaHMM + HLaY (б)

По текстурным параметрам композиты близки. Удельная поверхность Fe(2,5)NaHMM + HLaY по данным БЭТ составляет 128,8 м²/г. На долю мезопор приходится 81 %. У Fe(2,5)NaHMM + HCeY-композита доля мезопор составляет 82,3 %.

Для решения вопроса о причинах различия активности катализаторов привлечены данные по их кислотным характеристикам, полученные методом ТПД аммиака.

HCeY-содержащий катализатор отличается большей кислотностью (174,6 мкмоль NH₃/г) по сравнению с HLaY-содержащим контактом (134,9 мкмоль NH₃/г). Отличаются катализаторы

и по соотношениям кц разного типа. Если у Fe(2,5)NaНММ + HCeY-катализатора определено 42,7 % сильных кц и 60,5 % сильных и средних кц, то у La-содержащего образца соответствующие величины составляют 8,3 и 39,6 %. Более высокая активность HCeY-композитных катализаторов является, по-видимому, ответственной за образование бензина.

Кислотности HCeY и HLaY-цеолитных катализаторов

образец	Содержание кц	Слабые кц < 200	Средние кц 200–300	Сильные кц > 300	Общая кислотность
Fe(2,5)NaНММ + HLaY	%	60,4	31,3	8,3	100
	мкмоль NH ₃ /г	81,4	42,2	11,3	134,9
Fe(2,5)NaНММ + HCeY	%	39,5	17,8	42,7	100
	мкмоль NH ₃ /г	69,0	31,1	74,5	174,6

Очевидно, исследованные каталитические системы можно использовать для регулирования активности композитных систем на основе пилларированных монтмориллонитов в крекинге ВГ.

Выражаем благодарность ст. науч. сотр., канд. хим.наук лаборатории физико-химических методов исследований катализаторов за определение текстурных характеристик синтезированных образцов Шаповалову А.А.

Список литературы

1. Ким О.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Шаповалов А.А. Свойства бентонитовых глин, модифицированных гидроксокомплексами железа // Известия научно-техн. об-ва «Кахак». 2010. Т. 28. № 3. С. 25–29.

References

1. Kim O.K., Zakarina N.A., Volkova L.D., Shapovalov A.A. Svoystva bentonitovyh glin modifitsirovannyh gidroksokompleksami zheleza// Izvestia nauchno-tehn. obshch-va “Kahak”. 2010. T. 28. No 3. S. 25–29.

УДК 665.64.097.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ НА АКТИВНОСТЬ HCEY-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА TI-ПИЛЛАРИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТАХ В КРЕКИНГЕ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ

Закарина Нэлли Аскарровна, д-р хим. наук, профессор. зав. лабораторией катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Барлыкбеков Ержан Дауытович, вед. инженер лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: Erzhan.Barlykbekov@mail.ru

Джумадуллаев Даулет Ахметович, мл. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: Dauletmmm@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения глубины переработки тяжелых фракций нефти с получением светлых продуктов путем разработки новых более эффективных катализаторов на базе структурированных мезопористых природных глин Казахстана [1-3].

Целью данной работы являлось изучение влияния термопаровой обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов на пилларированных титаном монтмориллонитах (ММ) Таганского

месторождения в Na- и Ca-формах в крекинге утяжеленных вакуумных газойлей (ВГ) Шымкентского нефтеперерабатывающего завода (ШНПЗ) и Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ).

Методы исследования: хроматография, БЭТ, РФА. ТПД аммиака.

Катализаторы испытаны в крекинге ВГ ПНХЗ с концом кипения (к.к) 534 °С и ВГ ШНПЗ с к.к 610 °С. Крекинг проводили в лабораторной установке со стационарным слоем катализатора. при объемной скорости подачи сырья 2,4 час⁻¹, температурах 500 и 550° С.

Результаты: на Ti(7,5)NaHMM+HCeY-катализаторе до паровой обработки выход бензина невысокий и колеблется в пределах от 8,6 до 9,6 %, увеличиваясь на 1 % при повышении температуры от 500 до 550 °С. Выход легкого газойля на этом катализаторе значительно выше (43,0–33,1 %), с ростом температуры его выход снижается. Сумма светлых продуктов на этом катализаторе до паровой обработки составляет 51,6 % при 500 °С и 42,7 % при 550 °С. Обращает на себя внимание низкий выход газообразных продуктов крекинга (2,5 %) и небольшой выход кокса (4,7–5,2 %).

Ключевые слова: крекинг, катализатор, вакуумный газойль пилларированные титаном монтмориллониты, бензин, легкий газойль, паровая обработка

EFFECT OF TREATMENT ON THE ACTIVITY TERMOPAROVOY HY- ZEOLITE CATALYST ON Ti-PILLARED MONTMORILLONITE CRACKING OF VACUUM GAS OIL

Nelly A. Zakarina, D.Sc., Professor, Head of laboratory of oil refining catalysts, D.V. Sokolsky Institute of organic catalysis, 142, Kunaev Street Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Erzhan D. Barlykbekov, Leading engineer of laboratory of oil refining catalysts, D.V. Sokolsky Institute of organic catalysis, 142, Kunaev Street Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: Erzhan.Barlykbekov@mail.ru

Daulet Dzhumadullaev, Junior Researcher of laboratory of oil refining catalysts, D.V. Sokolsky Institute of organic catalysis, 142, Kunaev Street Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: Dauletmmm@mail.ru

Relevance of the work is caused by the need to increase the conversion of oil processing of heavy oil fractions to yield light products through the design of new and more efficient catalysts based on mesoporous structured natural clays of Kazakhstan [1–3]

The main aim of the study: The aim of this work was to study the effect of steam treatment on catalytic properties of zeolitecontaining catalysts on Ti-pillared montmorillonite (MM) Tagan deposits in Na- and Ca- forms for cracking of vacuum gas oil (WG) of Shymkent refinery plant (SOP) and Pavlodar petrochemical plant (PPCP) .

The methods used in the study: chromatography. BET, XRD. TPD of ammonia.

The results: on Ti (7,5) NaHMM + HCeY-catalyst before steam treatment the yield of gasoline was low and varies from 8,6 to 9,6 %, increasing by 1 % as the temperature increases from 500 to 550 °С. The yields of light gas oil on this catalyst are much higher (43,0–33,1 %), with increasing temperature its yields are decreasing. The amount of light products on this catalyst before steam treatment is 51,6 % at 500 °С and 42,7 % at 550 °С. Low yields of gaseous cracking products (2,5 %) and small coke yields (4,7–5,2 %) observed on these catalysts.

Key words: cracking, catalyst, vacuum gas oil, Ti-pillared montmorillonites, gasoline, light gas oil, steam treatment.

Сопоставление с результатами, полученными на этом же катализаторе после термопаровой обработки показывает, что наблюдается повышение выходов бензина до 12,5 % при 550 °С и легкого газойля при 500 °С до 48,2 %. Выход суммы светлых продуктов при 500 °С растёт до 54,7 % по сравнению с 51,6 % в этих же условиях до паровой обработки. Рост выходов легкого газойля, суммы светлых продуктов и конверсии ВГ при оптимальной температуре крекинга, равной 500 °С, на термопарообработанном катализаторе представлен на рисунке.

Наблюдалось повышение октанового числа бензина крекинга при проведении процесса при 550 °С на катализаторе после паровой обработки.

При переходе к катализатору на основе активированного ММ в Ca- форме-Ti(7.5)CaHMM+HCeY наблюдается небольшой рост выходов (на 1,2–4,1 %) бензина особенно при 500 °С, в то время как выходы легкого газойля уменьшаются на 4,5 и 17,2 % при 550 и 500 °С соответственно по сравнению с результатами на катализаторе на основе NaHMM.

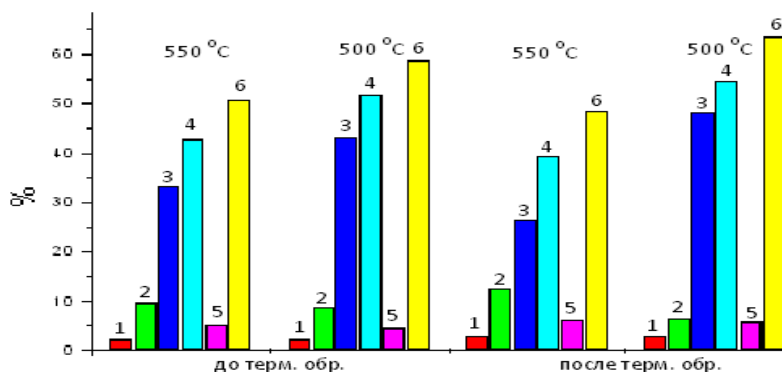


Рис. 1. Крекинг ВГ ПНХЗ на Ti(7.5)NaНММ+НСеУ катализаторе: 1 – газ, 2 – бензин, 3 – легкий газойль, 4 – сумма светлых продуктов, 5 – кокс, 6 – конверсия

Выходы суммы светлых продуктов также значительно ниже на Ti(7,5ммоль)CaНММ+НСеУ катализаторе, чем на катализаторе такого же состава, но на основе ММ в Na-форме. Следует отметить также повышенное газообразование при 550 °С, что обусловлено более высоким содержанием кислотных центров, в особенности сильных кислотных центров, с которых аммиак десорбируется при температурах > 300 °С.

На катализаторах, подвергнутых предварительной паровой термообработке, наблюдается повышение выходов легкого газойля на 6,3 % при 550 °С и на 1,3 % при 500 °С. По остальным показателям каталитического крекинга свойства цеолитсодержащего катализатора после термопаровой обработки изменяются мало.

Анализ полученных результатов свидетельствует о достаточно высокой крекирующей активности композитных катализаторов на основе пилларированных Ti⁴⁺ ММ Таганского месторождения. Максимальный выход легкого газойля, равный 48,2 % был получен на Ti(7.5)NaНММ+НСеУ после паровой обработки. Катализатор на основе CaНММ имеет более низкую каталитическую активность по выходу бензина и легкого газойля.

Анализ состава бензина крекинга по групповому составу на Ti(7.5)NaНММ+НСеУ катализаторе до термопаровой обработки показал что, бензин состоит в основном из ароматических соединений (33,8–42,1 %), изопарафинов (38,6–35,1 %),олефинов (14,5–9,6 %), нафтенов (9,0–9,8 %) и парафинов (3,8–3,1 %), количество которых меняется в зависимости от температуры крекинга. На паро-термостабилизированном катализаторе содержание ароматических углеводородов в бензине крекинга снижается на 17,8 % при 550 °С и на 10,4 % при 500 °С. Судя по фракционному составу, бензин, полученный при крекинге ВГ ПНХЗ на Ti(7.5)NaНММ+НСеУ при 500 °С до паровой обработки имеет плотность 782,4 г/л, а давление насыщенных паров 4,4 кПа. 50 % бензина отгоняется при 149,3 °С, 99,5 % бензина –при 195,9⁰С. С повышением температуры крекинга до 550 °С бензин крекинга становится более тяжелым: плотность повышается до 792,3 г/л, а давление насыщенных паров растет до 5,0 кПа. Температура отгона 50 % бензина повышается на 6,3 °С, а температура отгона 99,5 % бензина растет на 7,6 °С.

Сопоставление фракционного состава бензинов крекинга, полученных на Ti(7.5)NaНММ+НсеУ- катализаторе до и после термопаровой обработки, показывает существенное снижение температуры отгона бензина, рост давления насыщенных паров и уменьшение плотности бензина при температурах крекинга 500 °С и 550 °С. Так, давление насыщенных паров бензина растет на 1,1 кПа,плотность уменьшается на 8,5–13,2 г/л при проведении крекинга на катализаторе после паровой обработки по сравнению с результатами на катализаторе до паровой обработки. Близкие результаты были получены при крекинге ВГ ШНПЗ на цеолитсодержащих Ti- пилларированных катализаторах. Показано, что с утяжелением сырья для крекинга выходы светлых продуктов (бензин легкий газойль) значительно снижаются.

Таким образом, термopаровая обработка катализаторов крекинга на основе пилларированного титаном ММ способствует увеличению выхода легкого газойля, а бензин, образующийся при крекинге ВГ ПНХЗ, характеризуется ростом давления насыщенных паров, снижением температуры отгона и значительным уменьшением плотности и содержания ароматических углеводородов. Причиной повышения активности цеолитсодержащих катализаторов на основе столбчатого ММ после термopаровой обработки является, вероятно, снижение содержания натрия в результате ионного обмена при высокой температуре и в атмосфере 100 % водяного пара.

Список литературы

1. Хаджиев С.Н. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии / С.Н. Хаджиев, В.М. Капустин, А.Л. Максимов, Е.А. Чернышева, Х.М. Кадиев, И.М. Герзелиев, Н.В. Колесниченко // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. №9. С. 3–10.
2. Gil A., Gandia L. M., Vicente M. A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Application of Pillared Clays. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000. Vol. 42. P. 145–212.
3. Закарина Н.А. Пилларированные титаном природные монтмориллониты в крекинге вакуумных газойлей./ Н.А. Закарина, Е.Д. Барлыкбеков, Л.Д. Волкова, Д.А. Жумадуллаев // Известия НАН РК серия химии и технологии. 2014. № 2. С.17–21.

References

1. Hadzhiev S.N. Perspektivnye tehnologii dlya neftepererabotki i neftehimii / S.N. Hadzhiev, V.M. Kapustin, A.L. Maksimov, E.A. Chernysheva, H.M. Kadiev, I.M. Gerzeliev, N.V. Kolesnichenko // Neftepererabotka i neftehimiya. 2014. No 9. S. 3–10.
2. Gil A., Gandia L. M., Vicente M. A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Application of Pillared Clays. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000. Vol. 42. P. 145–212.
3. Zakarina N.A. Pillarirovannye titanom prirodnye montmorillonity v krekinge vakuumnyh gazojlej / N.A. Zakarina, E.D. Barlykbekov, L.D. Volkova, D.A. Zhumadullaev // Izvestiya NAN RK seriya himii i tehnologii. 2014. No 2. S.17–21.

УДК 665.64.097.3

ВЛИЯНИЕ SiW_{12} – ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА НУ-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В КРЕКИНГЕ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ

Закарина Нэлли Аскарровна, д-р хим. наук, профессор зав. лабораторией катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Шадин Нургуль Адырбековна, вед. инженер лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, лаборатория катализаторов и нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, E-mail: nugen_87@mail.ru

Волкова Лидия Диодоровна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул.Кунаева, 142, E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена целесообразностью изыскания путей регулирования кислотных характеристик цеолитсодержащих катализаторов крекинга. Один из таких путей – модифицирование катализаторов крекинга вакуумных газойлей гетерополикислотами (ГПК). Известно, что ГПК являются сильными Бренстедовскими кислотами и превосходят по силе НУ цеолиты. Ранее нами было показано, что НУ цеолитные катализаторы на основе NaMM без предварительной кислотной активации способны вести крекинг утяжеленных вакуумных газойлей (ВГ) с выходом бензина до 15,8 % и легкого газойля (ЛГ) до 27,9 %.

Цель работы заключалась в определении влияния SiW_{12} ГПК разных концентраций на активность в крекинге ВГ HY-цеолитных катализаторов на-pillарированном алюминием монтмориллоните и физико – химические характеристики катализаторов.

Методы исследования: хроматография, БЭТ, ТПД аммиака.

Результаты: приготовлены HY-цеолитные катализаторы на основе столбчатого алюминиевого монтмориллонита без предварительной кислотной активации (AlNaMM) и модифицированные SiW_{12} –ГПК. Найдено, что введение 15 масс. % ГПК приводит к значительному росту газовой фазы (до 35 %) и увеличенному выходу легкого газойля (ЛГ). Оптимальный выход ЛГ (69 %) получен на катализаторе с добавлением 5 % SiW_{12} при 450 °С.

Ключевые слова: катализатор, pillарированные алюминием монтмориллониты, гетерополиоксиды.

INFLUENCE SiW_{12} – HETEROPOLYACID ON THE PROPERTIES OF HY-ZEOLITE CATALYST ON ALUMINUM PILLARED MONTMORILLONITE CRACKING OF VACUUM GAS OIL

Nelly A. Zakarina, D.Sc., Professor, Head of laboratory of oil refining catalysts, D.V.Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Nurgul A. Shadin, Leading engineer of laboratory of oil refining catalysts, D.V.Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: nugen_87@mail.ru

Lidia D. Volkova, Ph.D., Leading Researcher of laboratory of oil refining catalysts, D.V.Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, laboratory of oil refining catalysts, 142, Kunaev Street, Almaty, 050010, Kazakhstan, E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Relevance of the work is due to the expediency of finding ways of regulation of acidic characteristics of zeolite cracking catalysts. One of such ways is modifying of the vacuum gas oil cracking catalysts by heteropolyacids (HPA). It is known that the HPA are a strong Bronsted acids and exceed strength of HY zeolites. We have previously shown that HY zeolite catalysts on the base NaMM without prior acid activation can lead to cracking weighted VG to yield 15.8 % gasoline and light gas (LG) to 27.9 %.

The main aim of the study is to determine the effect of SiW_{12} ГПК different concentrations on the activity in the cracking of VG on the HY-zeolite catalysts on aluminum pillared montmorillonite and physical-chemical characteristics of catalysts

The methods used in the study: chromatography, BET, TPD of ammonia.

Results: it was prepared HY-zeolite containing catalysts based on Al-pillared montmorillonite(AlNaMM) without prior acid activation and modified SiW_{12} –HPA. It was found that the introduction of 15 wt % HPA results in a significant increase in the gas phase (35 %) and increased yield of light gas oil (LG). Optimum output of LG (69 %) was obtained on the catalyst with the addition of 5 % SiW_{12} at 450 °С.

Key words: catalyst, pillared by aluminum montmorillonites, heteropolyacid.

По данным РФА при внесении ГПК базальный рефлекс NaMM монтмориллонита (14,8 Å) сохраняется, однако некоторое уширение полос свидетельствует о частичном разрушении структуры. Удельные поверхности модифицированных SiW_{12} – контактов уменьшаются от 149 м²/г для $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}$ до 48 м²/г для контакта с 15 % ГПК, 44,7 и 51,0 м²/г – для 5 и 1 % катализаторов. Число мезопор, напротив, увеличивается от 62,3 % для немодифицированного образца до 73–67 % для 1–15 % контактов.

В табл. 1 приведены данные по крекингу ВГ ПНХЗ с концом кипения 610 °С при 450 °С и 550 °С на $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}+\text{SiW}_{12}$.

Из анализа данных табл. 1 следует, что введение 15 % SiW_{12} –гетерополиоксиды в катализатор крекинга ВГ ПНХЗ при $T_{\text{кр}}=550$ °С приводит к повышенному газообразованию, снижению выхода бензина и увеличению количества легкого газойля. Так, на $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}+\text{SiW}_{12}$ катализаторе при 550 °С количество образующегося бензина составило 7,8 %, легкого газойля 45,4 %, газа – 36,2 % против 14,3 % бензина, 24 % легкого газойля и 21,9 % газа на катализаторе, не содержащем ГПК. Сумма светлых продуктов при введении ГПК возрастает до 53,2 % против 38,2 % без добавления ГПК, а

конверсия увеличивается от 65,4 до 94,4 % т.е. введение гетерополикислоты способствует углублению процесса.

Таблица 1

Крекинг ВГ ПНХЗ на $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}+\text{SiW}_{12}$ (15 мас %) – катализаторе

Наименование продуктов	Температура, °С	
	450	550
Газ	27,5	36,2
Бензин	4,6	7,8
Кокс	1,4	5,0
Легкий газойль	46,6	45,4
Тяжелый газойль	17,9	4,1
Потери	2,0	1,5
Конверсия	80,1	94,4
Сумма продуктов	100	100
Сумма светлых продуктов	51,2	53,2

На рис. представлены сравнительные данные по крекингу ВГ при 450 °С, выполненные на установке МАК–10. Максимальный выход бензина при 450 °С (14,3 %) получен на катализаторе без добавок ГПК а легкого газойля (69 %) на 5 % SiW_{12} контакте.

Введение ГПК приводит к газообразованию, которое усиливается с ростом концентрации ГПК.

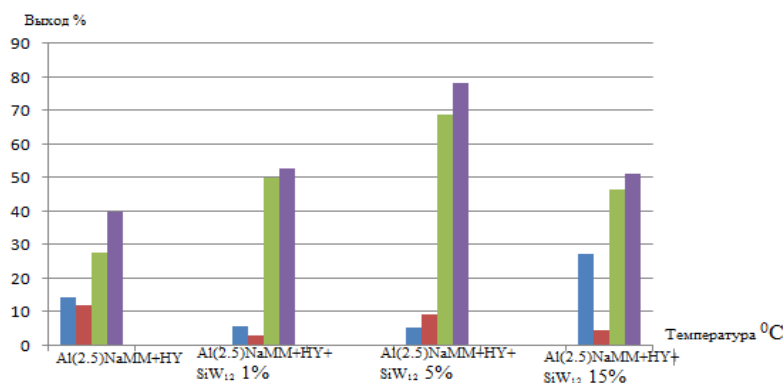


Рис. 1. Выходы основных продуктов крекинга ВГ ПНХЗ при 450 °С на $\text{Al}(2.5)\text{NaMM}+\text{HY}+\text{SiW}_{12}$: 1 – газ, 2 – бензин, 3 – легкий газойль, 4 – сумма светлых продуктов

Для определения связи активности катализаторов с их кислотностью проведено определение суммарной кислотности и распределение к.ц. по силе методом ТПД аммиака (табл. 2).

Если на HY –цеолитном контакте суммарная кислотность составляет 250 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$, то при внесении 15 % SiW_{12} ГПК с последующим термическим его разложением в контакте кислотность снижается до 70,7 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$. При внесении ГПК уменьшается число сильных к.ц., практически не меняется число средних к.ц. и растет число слабых к.ц. Крекинг ВГ до бензина подавляется и растет выход легкого газойля. С ростом концентрации ГПК в газовой фазе от 1 до 5 % SiW_{12} найдено увеличение газообразных продуктов от 10,4 до 17,5 % и доли бутан бутиленовой фракции от 46,2 до 56,8 %.

Кислотности $Al(2.5)NaMM+HY$ и $Al(2.5)NaMM+HY+SiW_{12}$ катализаторов

Образец	Содержание к.ц.	Кислотные центры			
		Слабые <200	Средние 200–300	Сильные > 300	Общая кислотность
$Al(2.5)NaMM + HY$	%	45	30	25	100
	Мкмоль NH_3/g	112,5	75	62,5	250
$Al(2.5)NaMM + HY + SiW_{12} (15 \%)$	%	67,5	27,9	4,6	100
	Мкмоль NH_3/g	47,7	20,0	3,3	70,7

Сделан вывод о целесообразности использования катализаторов модифицированных ГПК для получения легких газойлей и газовой фазы с увеличенным содержанием C_1-C_4 алканов и алкенов.

Список литературы

1. Zakarina N.A. Volkova L.D. Chshukina O.V. The effect of modifying heteropolyacids of 12 row on the properties of natural clays containing cracking catalysts// Int.Conference: «Catalysis and adsorbtion in fuels processing and Environmetal protection». Kudowa, Poland. 2002. P. 315–321.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ И МОЛИБДАТА АММОНИЯ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ПОРОДЫ ВУЛКАНА КУДРЯВОГО

Занавескин Константин Леонидович, канд. хим. наук, ст. науч. сотрю, Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, 105064, Россия, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6, E-mail: zakon82@mail.ru

Колпаков Илья Евгеньевич, студент, Национальный исследовательский технический университет, Московский институт стали и сплавов, науч. сотр., Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, 105064, Россия, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6, E-mail: karovkas@gmail.com

Рений – один из редчайших элементов земной коры. По геохимическим свойствам он схож со своими соседями по периодической системе – молибденом и вольфрамом и в виде малых примесей он входит в минералы этих элементов. В России известно только одно экономически выгодное месторождение рения: запасы в нём составляют около 10–15 тонн. Это месторождение было открыто в 1992 году на вулкане Кудрявый, остров Итуруп. Рений находится здесь в форме минерала рениит ReS_2 [1]. Важнейшие свойства рения, определяющие его применение, это: очень высокая температура плавления, химическая стойкость, каталитическая активность. Целью работы является разработка основ технологического процесса получения перрената аммония и молибдата аммония.

В работе были использованы методы окислительного выщелачивания, экстракции анионными экстрагентами, а также метод атомно-эмиссионная спектрокопия с индуктивно-связанной плазмой для анализа исходного сырья и продуктов реакции.

В результате проведенной работы были определены оптимальные условия процессов окислительного выщелачивания вулканических пород азотной кислотой и экстракции смешанным экстрагентом. Используемые технические приемы обеспечивают получение растворов перрената аммония и молибдата аммония с содержанием примесей не более 0,5 мг/л.

Ключевые слова: Выщелачивание, рениит, перренат аммония, рений, молибден, азотная кислота, жидкофазная экстракция, вулкан Кудрявый.

TECHONOLGY BASIS OF AMMONIUM PERRHENATE AND AMMONIUM MOLYBDATE PRODUCTION FROM VOLCANIC ROCK OF KUDRIAVY VOLCANO

Konstantin L. Zanaveskin, Ph.D., Senior Researcher in Karpov Institute of Physical Chemistry, 3-1/12 b. 6, Obukhova lane, Moscow, 105064, Russia, E-mail: zakon82@mail.ru

Цыа Е. Колпак, student, National University of Science and Technology "MISIS", Researcher in Karpov Institute of Physical Chemistry, 3-1/12 b. 6, Obukhova lane, Moscow, 105064, Russia, E-mail: karovkas@gmail.com

Rhenium – one of the rarest elements of the earth's crust. On geochemical properties it is similar to its neighbors in the periodic table – molybdenum and tungsten in the form of small impurities it enters the minerals of these elements. In Russia, we know only one cost-effective rhenium deposit: stocks there are about 10–15 tons. This field was discovered in 1992 on a volcano Kudriaviy island of Iturup. Rhenium is here in the form of mineral Rheniite ReS_2 . The most important properties of rhenium, which determine its application, it is: a very high melting point, chemical resistance, catalytic activity.

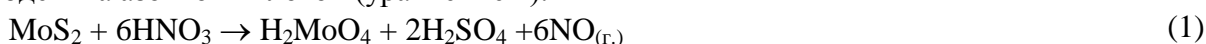
The aim is to develop the foundations of the technological process of ammonium perrhenate and ammonium molybdate. We used methods of oxidative leaching, extraction with anionic extractants, as well as a method of atomic-emission spectroscopy with inductively-coupled plasma for analysis of raw materials and reaction products. As a result of this work optimal conditions of oxidative leaching with nitric acid and extracting with mixed extractant were identified. The used techniques allow production of solutions of ammonium perrhenate and ammonium molybdate with an impurity content of not more than 0,5 mg/l.

Key words: perrhenate, rheniite, rhenium, molybdenum, nitric acid, liquid-phase extraction, Kudriavy volcano

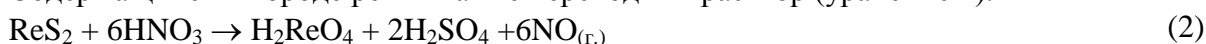
Исследования вулканической породы с острова Итуруп методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмой ThermoScientific ICAР 6000 показали, что содержание молибдена в ней в среднем составляет 2,3 % масс, а рения – не более 200 ppm. Основными компонентами породы являются оксиды алюминия (34 %), кальция (16,7 %) железа (13 %) и кремния (25 %). Следует отметить, что содержание рения в исследованных образцах практически в 5 раз превышает содержание этого металла в молибденитовых концентратах, обычно используемых в пирометаллургических процессах получения молибдена. Основное количество рения входит в состав молибденита (MoS_2) в виде изоморфной примеси ReS_2 . При этом, молибденит в пробе, представлен в виде мелкодисперсных сростков с вулканической породой.

Эксперименты по обогащению вулканической породы гравитационным и флотационным методами показали их неэффективность, в то время, как применение приемов выщелачивания с последующей экстракцией органическими агентами позволили достичь поставленную цель.

Наилучшие результаты были достигнуты при окислительном выщелачивании молибденита азотной кислотой (уравнение 1).



Содержащийся в породе рений также переходит в раствор (уравнение 2).



В азотной кислоте растворяются практически все соединений, содержащиеся в вулканической породе, кроме диоксида кремния. При этом соединения серы превращаются в серную кислоту.

Эксперименты по выщелачиванию в широком интервале температур показали, что только при 80–90 °С практически весь рений (90–99 %) переходит в раствор. При низких температурах (40–60 °С) даже использования повышенных концентраций азотной кислоты и ее избытка не позволили достичь степени извлечения рения более 78–80 %.

В результате проведенных исследований установлено, что использование азотной кислоты с концентрациями более 10 % приводит к значительному увеличению скорости растворения металлов, но при температуре 80–90 °С сопровождается интенсивным

выделением окислов азота. Именно этот факт явился основанием ограничить в процессе выщелачивания верхний предел концентрации азотной кислоты 10 % масс.

Учитывая, что в процесс выщелачивания проводится в двухфазной системе твердое – жидкость, то естественно, что скорость процесса перехода в раствор соединений рения и молибдена будет зависеть от размера частиц вулканической породы. Чем менее крупные частицы породы, тем большая площадь их поверхности приходится на единицу веса этой породы, а, следовательно, тем большая поверхность породы доступна для взаимодействия с азотной кислотой. Эксперименты показали наилучшие результаты процесса выщелачивания получены на фракции породы с размером зерен, равным и менее 0,25 мм.

В начальный момент времени кислота главным образом расходуется на взаимодействие с оксидами кальция, железа, алюминия и магния. Кроме того, азотная кислота окисляет серу и сульфиды молибдена, железа и рения, в результате чего образуется серная кислота, которая также принимает участие в растворении оксидов. Поэтому через 15 минут после начала проведения процесса концентрация азотной кислоты снижается с 10 % до 4,2 % масс., что приводит к замедлению реакции окисления молибденита.

Учитывая элементный состав вулканической породы и соответствующий ему состав раствора, получаемый после окислительного выщелачивания азотной кислотой, становится ясно, что изменение величины рН раствора будет приводить к образованию трудно растворимых соединений содержащихся металлов и выпадению их осадок

При значениях рН=1, наблюдалось образование желтого осадка, содержащего соединения железа, молибдена и алюминия. Минимальная концентрация железа в растворе достигалась при рН=3,8, молибдена – при рН=4, алюминия – при рН=6,3. Снижение концентрации молибдена в растворе вызвано образованием нерастворимого осадка – молибдата железа (III). При рН=4 из раствора выпадали соединения марганца и магния. Уменьшение концентрации кальция в растворе при величине рН>4 вызвано осаждением гидроксида кальция.

Исследования процесса экстракции проводились на растворе, полученном в процессе выщелачивания азотной кислотой и имеющем состав, представленный в табл.

Элементный состав раствора для экстракции

Элемент	Ca	SO ₄	Al	Fe	Mg	Mn	Re	Mo
Концентрация, г/л	6,8	7,6	3,1	2,1	2,0	0,12	0,04	2,4

Из данных табл. 1 видно, что концентрация молибдена в растворе в 60 раз превышает концентрацию рения. Поэтому на первой стадии процесса была выделена основная масса молибдена. Процесс экстракции проводился в две стадии – селективное извлечение молибдена из раствора и извлечение рения.

На первой стадии экстракции использовался реагент, состоящий из 40 % трибутилфосфата и 60 % керосина. Экстрагент такого обеспечивал высокую степень извлечения молибдена при низком извлечении рения. Экстракция проводилась при рН=0,5. Степень экстракции молибдена составляла 84 %.

Для выделения рения был использован экстрагирующий агент, состоящий из 20 % триоктиламин, 30 % трибутилфосфат и 50 % керосина. Экстракция рения с извлечением 95 % протекает во всем изученном диапазоне величин рН раствора. Таким образом, селективное извлечение молибдена и рения возможно при проведении экстракции сначала молибдена при рН=0,5 и затем при рН=9 рения. При этом экстрагируется 99 % рения и 95 % молибдена.

Стриппинг проводился 5 %-ным раствором аммиака в течение 10 минут. В результате образуются растворы перрената аммония и молибдата аммония.

Таким образом, были разработаны основы технологии получения перрената аммония и молибдата аммония. При использовании 10 % азотной кислоты в раствор выщелачивания

было переведено 98 % молибдена и 100 % рения. После селективной жидкофазной экстракции из раствора перешло 95 % молибдена и 99 % рения. После фазы стриппинга были получены растворы перрената аммония и молибдата аммония с содержанием примесей не более 0,5 мг/л.

Список литературы

1. Taran Yu.A. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. / Yu.A. Taran, J.W. Hedenquist, M.A. Korzhinsky, S.I. Tkachenko, K.I. Shmulovich. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. Vol. 59, Is. 9. 1749–1761.

УДК 66.046

ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В БАРАБАННО-ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Кантаев Александр Сергеевич, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии редких элементов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, физико-технический институт, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: akantaev@tpu.ru
Лаштур Анна Леонидовна, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, физико-технический институт, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: all1@tpu.ru

Рассмотрен фтораммонийный способ переработки титансодержащего сырья с использованием барабанно-вращающейся печи и рентгенофазового анализа фторированного продукта.

Цель работы: заключалась в изучении процесса гидрофторирования титансодержащего сырья в полупромышленной установке.

Ключевые слова: диоксид титана, гидродифторид аммония, фторированный продукт.

HYDROFLUORINATION TITANIFEROUS MATERIAL IN DRUM- ROTATING FURNACE

Alexander S. Kantaev, Ph.D., Associate Professor, Department of Chemical Technology of Rare Elements, National Research Tomsk Polytechnic University, Physical-Technical Institute, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: akantaev@tpu.ru

Anna L. Lashtur, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Physical-Technical Institute, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: all1@tpu.ru

The method of fluorammonium processing of titanium-containing raw material described by using of drum-rotating furnace and X-ray analysis of fluorinated product.

Key words: titanium dioxide, ammonium hydrochloride, fluorinated product

Диоксид титана входит в двадцатку важнейших неорганических соединений. В производстве пигментного TiO_2 используется около 90 % ежегодно добываемых титановых минералов. В России имеются крупнейшие месторождения титановых минералов однако собственного производства TiO_2 в России нет. Лакокрасочная промышленность страны использует пигментный TiO_2 , закупаемый в Украине (30–50 тыс. т в год). Перспективные потребности России в пигментном TiO_2 к 2020 году оцениваются в 300 тыс. т в год. При существующих темпах роста потребления диоксида титана в мире для исключения дефицита требуется ежегодное увеличение мощностей по его производству. Существующие

технологии переработки титанового сырья (сернокислотный и хлорный методы) являются энергозатратными, многостадийными и не соответствуют современным требованиям экологии. Фактически классические технологии устарели и очевидна необходимость разработки новых методов переработки титановых руд.

Фтораммонийная схема переработки руды достаточно эффективна и можно подобрать операции по разделению руд, а также их обогащению. Гидрофторид аммония интенсивно реагирует с титан содержащими рудами, он при определенном соотношении достаточно полно разрушает ильменит в титановых рудах. После вскрытия основного минерала существует необходимость подбора эффективных операций для последующего разделения рудных компонент на составляющие. В данной работе апробирован фтораммонийный способ переработки титан содержащего сырья. Состав титансодержащего сырья определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP6300 Duo фирмы Thermo Scientific. Элементный анализ пересчитывался на оксиды.

Состав титансодержащего сырья

Образец	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MgO	FeTiO ₃	V ₂ O ₅	MnO ₂
%	2,64	0,25	4,28	2,17	88,67	1,22	0,77

Основные реакции протекающие при взаимодействии концентратов.

- $4\text{FeTiO}_3 + 26\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{O}_2 = 4(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7 + 4(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 4\text{NH}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$,
- $4\text{FeO} + 12\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{O}_2 = 4(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NH}_4\text{AlF}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{NH}_4\text{MgF}_4 + \text{NH}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{MnO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{MnF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + \text{NH}_3 + \text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NH}_4\text{VOF}_4 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{TiO}_2 + 4\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7 + \text{NH}_3 + \text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$

Расчет материального баланса показал, что для получения предельных фтораммонийных комплексов из 1 кг исходного сырья потребуется в стехиометрическом соотношении 2,45 кг гидрофторида аммония, при гидрофторировании использовалась смесь с 30 % избытком по гидрофториду аммония, составляет 3,19 кг.

Фторирование осуществлялось в барабанной вращающейся печи, диаметр барабана 325 мм и длиной 2500 мм. В печь предварительно загружено 60 кг голтовки и 3 колоса диаметром 45 мм, для предотвращения налипания продуктов реакции на стенки барабана. Конструкционный материал Сталь 3, недостаток – дополнительная примесь железа во фторированном продукте. Удаление газообразных продуктов реакции осуществляется противотоком продвижению реагирующей массы, что предотвращает сорбцию аммиака и воды на фторированном продукте и препятствует испарению избытка NH₄HF₂.

В результате получили фторированный продукт степень фторирования основных элементов составляет Fe – 87,8 %, Ti – 94,1 %. Степень фторирования определяли путем проведения элементного анализа растворимой части фторированного продукта.

Полученный фторированный продукт подвергали рентгенофазовому анализу (рис. 1) на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Япония, Rigaku).

При анализе рентгенограммы не выявлены оксидные составляющие. Рентгенограмма фторированного продукта содержит в основном компоненты (NH₄)₂TiF₆, (NH₄)₃FeF₆ и (NH₄)₂SiF₆, железо окислено до трех валентного состояния.

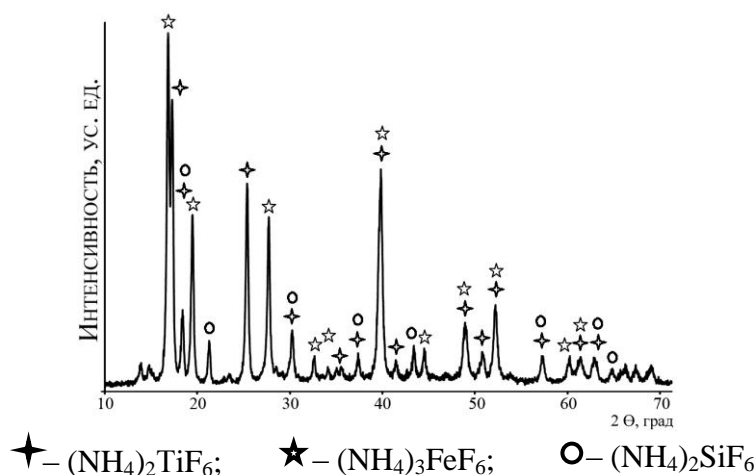


Рис. 1. Рентгенограмма фторированного продукта

В результате работы получены образцы фторированного продукта с высокой степенью фторирования, обнаружено, что все железо переходит в трех валентное состояние. Не обнаружены оксидные составляющие рудного сырья, что говорит о том, что элементы руды перешли во фториды либо во фтораммонийные комплексы.

Список литературы

1. Лецкий Д.В., Савицкий В.Н. Особенности российского рынка диоксида титана // ХимЭлт. 2010. URL: http://www.tio2.ru/dok/Osobennosti_rynka_dioksida_titana.pdf (дата обращения: 15.02.2011).
2. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 160 с.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13–17.

References

1. Letskiy D.V., Savitskiy V.N. Osobennosti rossiyskogo rynka dioksida titana // KhimElt. 2010. URL: http://www.tio2.ru/dok/Osobennosti_rynka_dioksida_titana.pdf (data obrashcheniya: 15.02.2011).
2. Rakov E.G. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh ftoridov. M.: MKHTI im. Mendeleeva, 1990. 160 s.
3. Andreev A.A., Dyachenko A.N., Kraydenko R.I. Proizvodstvo otechestvennogo dioksida titana na osnove ftorammoniyynogo sposoba pererabotki ilmenita // Khimicheskaya promyshlennost segodnya. 2007. No 9. S. 13–17.

УДК 547.333+574.577

СТИМУЛИРОВАНИЕ РОСТА ПШЕНИЦЫ ПРОПАРГИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Каравев Сиявуш Фархфд оглы, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой органической и биологической химии, Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, химико-технологический факультет, AZ 1010, г. Баку, Азербайджан, пр. Азадлыг 20,
E-mail: ahmed_adna@rambler.ru

Талыбов Гюльяхмед Мирахмед оглы, д-р хим. наук, профессор кафедры органической и биологической химии, Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, химико-технологический факультет, AZ 1010, г. Баку, Азербайджан, пр. Азадлыг 20,
E-mail: ahmed_adna@rambler.ru

Изучены стимулирующего действия некоторых непредельных производных гетероциклов на рост пшеницы. Установлены, что, эфириглицоль оказывает более сильное влияние на хемотропизм пшеницы, чем аминоспирт.

Ключевые слова: стимулирование роста, пропаргильными соединениями, пшеницы «Кавказ».

STIMULATION OF WHEAT GROWTH BY PROPARGYL COMPOUNDS

Siyavush F. Garayev, D.Sc., Professor of Department of Organic and Biological Chemistry, Azerbaijan State University, Chemical Engineering Department, 20, Azadlig Avenue, AZ1010, Baku, Azerbaijan, E-mail: ahmed_adna@rambler.ru

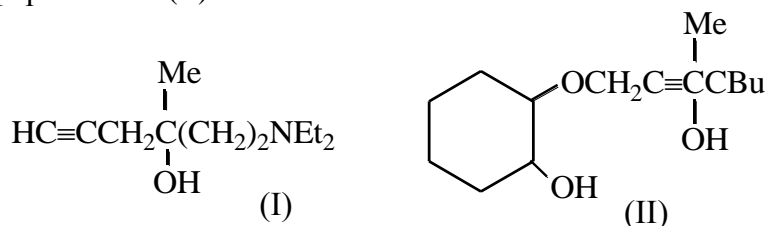
Gulahmed M. Talybov, D.Sc., Professor of Department of Organic and Biological Chemistry, Azerbaijan State University, Chemical Engineering Department, 20, Azadlig Avenue, AZ1010, Baku, Azerbaijan, E-mail: ahmed_adna@rambler.ru

Studied the stimulating effect of some unsaturated heterocyclic derivatives on the growth of wheat. Found that efiroglikol has a stronger impact on hemotropizm wheat than the aminoalcohol.

Key words: stimulation of wheat, propargyl compounds, wheat of kind "Caucase"

Обнаружение стимулирующего действия у некоторых непредельных производных гетероциклов на рост цветов [1, 2], побудило нас изучить возможность использования функционально замещенных ацетиленовых соединений для направленного воздействия на морфологические изменения растений сельскохозяйственных культур.

Исследование действия ряда синтезированных ранее [3] производных ацетилена на рост озимой пшеницы сорта «Кавказ» позволило выявить два наиболее эффективных биостимулятора. Ими оказались гидроксилсодержащие ацетиленовые соединения: аминоспирт(I) и эфириглицоль(II):



Оба соединения в пределах концентраций 0,0002–0,02 % оказывают эффективное стимулирующее действие на прибавку длины и количества корней, а также длины стеблей семян пшеницы по сравнению с контролем (вода) при хорошей воспроизводимости опытных данных. В этом отношении изученные соединения превосходят стимулятор, известный под названием «нефтяное ростовое вещество» (НРВ) [4] (табл.).

Хемотропизм пшеницы сорта «Кавказ» под влиянием гидроксиацетиленовых соединений и известного ростостимулятора НРВ (усредненные данные трех повторных опытов)

Стимулятор	Концентрация, %	Прибавка длины корней, см	Увеличение количества корней, штук	Прибавка длины стеблей, см
I	0,02	2,1	0,8	1,8
—“—	0,002	6,0	0,8	1,9
—“—	0,0002	9,7	1,0	2,3
II	0,02	4,8	0,8	0,5
—“—	0,002	10,2	0,9	0,9
—“—	0,0002	19,7	1,0	2,9
НРВ	0,02	7,0	0,8	1,0
—“—	0,002	8,4	0,6	1,6
—“—	0,0002	9,2	1,0	1,8

В сравнительном аспекте, эфирогликоль(II) оказывает более сильное влияние на хемотропизм пшеницы, чем аминспирт(I). Последний лишь по одному показателю (прибавка длины стеблей) несколько превосходит действие ростостимулятора(II). Однако, этот показатель не является доминирующим в плане влияния на урожай пшеницы, о чем свидетельствуют результаты изучения влияния обоих ростостимуляторов на урожай пшеницы «Кавказ» в вегетационных опытах (табл.). Не исключено, что более сильный ростостимулирующий эффект эфирогликоля (II) связан с наличием в его структуре двух гидроксильных групп (ср. с [5]), способствующих лучшей усвояемости растением за счет большей растворимости в воде. Но, строго говоря, механизм действия этих биостимуляторов и их анаэробный метаболизм требуют самостоятельного и тщательного исследования.

Список литературы

1. А.С.340383(СССР). Стимулятор роста растений. //И.Н.Азербайев, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков, Л.Г.Горелова, Ю.А.Галыпин /Опубл. в Б.И., 1972, № 18.
2. А.С. 374066 (СССР). Стимулятор роста растений. // И.Н. Азербайев, Ш.Е. Исмаилова /Опубл. в БИ. 1973, № 15.
3. Караев С.Ф. Химия пропаргильных и гомопротаргильных систем: автореферат дисс.... докт. хим. наук. МИТХТ им.М.Ломоносова. М., 1981. 58 с.
4. Гусейнов Д.М. Применение новых видов удобрений. М.: Сельхозиздат, 1958. 65 с.
5. Омарова Т.А., Ержанов К.Б., Полатбеков Н.П. VI Всесоюзная конференция по химии ацетилена и его производных. Тезисы докл. Баку. АЗИНЕФТЕХИМ.1979. Ч.2. С.161.

References

1. A.S.340383(SSSR). Stimulyator rosta rastenij. //I.N.Azerbaev, K.B.Erzhanov, T.S.Sadykov, L.G.Gorelova, Yu.A.Galyapin /Opubl. v B.I., 1972, No 18.
2. A.S. 374066 (SSSR). Stimulyator rosta rastenij. // I.N. Azerbaev, Sh.E. Ismajlova /Opubl. v BI. 1973, No 15.
3. Karaev S.F. Himiya propargil'nyh i gomopropargil'nyh sistem: avtoreferat diss.... dokt. him. nauk. MITHT im.M.Lomonosova. M., 1981. 58 s.
4. Gusejnov D.M. Primenenie novyh vidov udobrenij. M.: Sel'hozizdat, 1958. 65 s.
5. Omarova T.A., Erzhanov K.B., Polatbekov N.P. VI Vsesoyuznaya konferenciya po himii acetilena i ego proizvodnyh. Tezisy dokl. Baku. AzINEFTEHIM.1979. Ch.2. S.161.

УДК 544.478, 661.728

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Кислица Ольга Витальевна, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет. 170026, Россия, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, E-mail: kislitsa@yandex.ru

Манаенков Олег Викторович, канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет. 170026, Россия, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, E-mail: ovman@yandex.ru

Филатова Анастасия Евгеньевна, аспирант кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет. 170026, Россия, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22, E-mail: afilatowa@mail.ru

В данной работе впервые в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы были использованы Ru-содержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (MN 270) и его функционализированных аналогов (MN 100 и MN 500). Определены текстурные характеристики полимерных носителей и катализаторов. Установлена зависимость между морфологическими параметрами носителей и активностью катализаторов на их основе. Было показано, что наибольшую активность проявляет катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 270.

Суммарный выход сорбитола и маннитола составил в среднем 50 % при конверсии целлюлозы 85 %, что сопоставимо с показателями для более сложных и дорогих катализаторов. При условии дальнейшей оптимизации параметров процесса конверсии целлюлозы и совершенствования предложенных катализаторов возможна разработка высокоэффективного способа переработки целлюлозной биомассы в сырьё для химического синтеза и производства биотоплива второго поколения.

Ключевые слова: целлюлоза, сорбитол, полиолы, гидролитическое гидрирование, сверхсшитый полистирол.

HYDROLYTIC HYDROGENATION OF CELLULOSE OVER HIGH-PERFORMANCE CATALYSTS BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

Olga V. Kislitza, Ph.D., Associate Professor, department of biotechnology and chemistry, Tver state technical university, 22, Af. Nikitina, Tver, 170026, Russia, E-mail: kislitsa@yandex.ru

Oleg V. Manaenkov, Ph.D., Associate Professor, department of biotechnology and chemistry, Tver state technical university, 22, Af. Nikitina, Tver, 170026, Russia, E-mail: ovman@yandex.ru

Anastasia E. Filatova, postgraduate student, department of biotechnology and chemistry, Tver state technical university, 22, Af. Nikitina, Tver, 170026, Russia, E-mail: afilatowa@mail.ru

Ru-containing catalysts on hyper-cross-linked polystyrene (MN 270) and its functionalized analogs (MN 100 and MN 500) are used in the hydrolytic hydrogenation of cellulose for the first time. The texture characteristics of the polymer supports and the catalysts are determined via low-temperature nitrogen adsorption. Experiments on converting cellulose into polyols are performed in a 50 cm³ steel reactor in subcritical water at 245 °C, a partial pressure of hydrogen of 6 MPa, and a stirrer velocity of 600 rpm. The morphological parameters of the supports correlate with the activity of the catalysts. The 1.0 % Ru/HPS MN 270 catalyst displays the highest activity. The total yield of sorbitol and mannitol is 50 % on average at a cellulose conversion of 85 %, which is comparable to the figures for more complex and expensive catalysts. The parameters of cellulose conversion can be further optimized and the proposed catalysts improved to develop a highly effective procedure for processing cellulose biomass into raw materials for chemical synthesis and the production of second-generation biofuels.

Key words: cellulose, sorbitol, polyols, hydrolytic hydrogenation hypercrosslinked polystyrene.

Целлюлоза – одна из наиболее распространённых органических структур в природе – является альтернативой ископаемым видам топлива, поскольку возобновляемость её запасов способна обеспечить производство сырья для химической промышленности и биотоплива второго поколения в больших объёмах [1–3]. Большое количество гидроксильных групп, имеющих в составе целлюлозы, обуславливает оптимальный путь её конверсии – в полиолы [4, 5]. Для этого её подвергают гидролитическому гидрированию в среде субкритической воды под давлением водорода выше 2 МПа и в присутствии катализатора с образованием сорбитола, маннитола и некоторого количества полиолов C₅–C₂ [5–8]. Поскольку гидролиз целлюлозы в субкритической воде происходит очень быстро, необходимо обеспечить непосредственное гидрирование образующейся при гидролизе и быстро деградирующей в условиях процесса глюкозы. Известно, что наибольшей активностью в процессах гидрирования глюкозы до сорбитола обладают Ru-содержащие катализаторы [5, 6, 9]. Однако вопрос об оптимальном носителе активной фазы пока открыт.

Цель данной работы – исследование возможности использования в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы нового типа Ru-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС).

Методики

Для приготовления катализаторов использовали СПС марки MN 270, без функциональных групп, аминированный СПС марки MN 100 и сульфированный СПС марки MN 500. Соответствующий тип СПС пропитывали по влагоемкости раствором расчётного количества гидроксотрихлорида рутения(IV) в комплексном растворителе, сушили, обрабатывали растворами NaOH и H₂O₂ и отмывали водой. Восстанавливали катализаторы газообразным водородом при температуре 300 °C в течение 2 часов.

Конверсию целлюлозы в полиолы осуществляли в среде субкритической воды при следующих условиях: 245 °С, парциальное давление водорода – 6 МПа, число оборотов мешалки – 600 об/мин, время 5 мин. Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (Parr Instrument, США) объемом 50 см³.

Результаты

В работе было проведено сравнение каталитических характеристик Ru-содержащих катализаторов, приготовленных на основе СПС разных типов. Было установлено, что оптимальным, с точки зрения суммарного выхода гекситолов ($\eta_{гекс.}$), является использование катализаторов на основе СПС с однопроцентным содержанием рутения. Было показано, что СПС марки MN 270 по сравнению с другими носителями обладает более развитой удельной площадью поверхности, в том числе удельной площадью поверхности микропор. Это может способствовать формированию наноразмерных монодисперсных частиц активной фазы, что было подтверждено данными ПЭМ. Показано, что средний диаметр частиц для катализатора Ru/СПС MN 270 составляет $1,4 \pm 0,3$ нм.

Основным продуктом гидролитического гидрирования целлюлозы является сорбитол (С). Кроме него образуются некоторые количества маннитола (М), 1,4-сорбитана (1,4-С), ксилитола (К), эритритола (Э), глицерола (Г), пропиленгликоля (ПГ), этиленгликоля (ЭГ). Хромато-масс-спектрометрический анализ показал наличие в жидкой фазе некоторых количеств целлобиозы, целлобитола, а также гексан-1,2,5,6-тетрола, гексан-1,2,3,4,5-пентола и др. В газовой фазе зафиксировано наличие метана и следовых количеств этана, пропана, изобутана. В табл. приведены результаты экспериментов по гидролитическому гидрированию целлюлозы в субкритической воде в присутствии исследуемых катализаторов. Установлено, что катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 500 на основе сульфированного СПС непригоден для использования в данном процессе. Возможно, низкая селективность по гекситолам связана с отравлением катализатора элементарной серой, образующейся при его восстановлении. Несколько лучший результат показал катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 100. При почти равном значении X выход гекситолов на нем выше на 10 %. Наиболее высокий выход гекситолов получен на катализаторе 1,0 % Ru/СПС MN 270. Трёхкратное использование катализатора не привело к сколько-либо заметному снижению его активности.

Зависимость конверсии целлюлозы (X), суммарного выхода гекситолов ($\eta_{гекс.}$) и селективности по продуктам от вида катализатора*

Катализатор	X, %	$\eta_{гекс.}$, %	Селективность, %									
			С	М	1,4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	CH ₄	- **
1,0 % Ru/СПС MN 270	84,3	50,4	50,5	6,1	6,2	4,7	3,3	2,1	2,9	2,2	3,2	18,8
1,0 % Ru/СПС MN 100	77,0	12,7	12,7	1,6	2,0	3,3	2,3	1,7	5,2	5,2	5,6	60,4
1,0 % Ru/СПС MN 500	80,6	1,8	1,8	0,2	0,5	1,0	1,1	0,3	7,8	5,3	8,1	73,9

* 245 °С, 6 МПа H₂, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, 0,028 ммоль Ru на 1 г целлюлозы.

** Второстепенные и трудно идентифицируемые продукты гидрогенолиза и распада глюкозы.

Выводы

Было показано, что использование катализатора 1,0 % Ru/СПС MN 270 позволяет достичь суммарного выхода сорбитола и маннитола в среднем около 50 %, что сравнимо с результатами, получаемыми при использовании более сложных и, соответственно, более дорогих каталитических систем.

Катализаторы на основе его функционализированных аналогов (MN 100 и MN 500) в данном процессе практически не проявляют активности.

Таким образом, в перспективе Ru-содержащие катализаторы на основе СПС MN 270 могут стать основой высокоэффективных каталитических систем, предназначенных для конверсии целлюлозной биомассы в сырьё для химического синтеза и промышленного производства биотоплива второго поколения.

Работа выполнена в рамках проекта, финансируемого РФФИ (грант № 13-08-00126).

Список литературы

1. Huber G.W. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering / G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma // Chem. Rev. 2006. 106. P. 4044–4098.
2. Corma A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // Chem Rev. 2007. 107. P. 2411–2502.
3. Binder J.B. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals / J.B. Binder, R.T. Raines // J. Am. Chem. Soc. 2009. 131. P. 1979–1985.
4. Fukuoka A. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols / A. Fukuoka, P.L. Dhepe // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 5161–5163.
5. Luo C. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water / C. Luo, S. Wang, H. Liu // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. 46. P. 7636–7639.
6. Dhepe P. L., Fukuoka A. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts // Catal. Surv. Asia. 2007. Vol. 11. P. 186–191.
7. Sasaki M. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water / M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 2883–2890.
8. Sasaki M. Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water / M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai // American Institute of Chemical Engineers. 2004. Vol. 50. No. 1. P. 192–202.
9. Kobayashi H. Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts / H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Haraa, A. Fukuoka // Green Chem. 2011. Vol. 13. P. 326–333.

УДК 544.77.022.532

ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЁВ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СИНТАМИДА-5 И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Копнина Регина Анатольевна, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Институт технологии, 198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4,
E-mail: zz1234567@yandex.ru

Демьянцева Елена Юрьевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Институт технологии, 198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4,
E-mail: demyantseva@mail.ru

Карпов Илья Алексеевич, студент, Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Институт технологии, 198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, E-mail: falikorn@yandex.ru

Андранович Ольга Сергеевна, студент, Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Институт технологии, 198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, E-mail: ilonichka3377@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью подбора оптимальных с технологической точки зрения смесей ПАВ в целях обессмоливания волокнистых полуфабрикатов в ЦБП.

Цель работы заключалась в поиске смеси, обладающей наибольшим синергизмом, что оценивалось псевдофазным подходом с использованием модели Рубина. Основным экспериментальным методом

исследования является измерение поверхностно натяжения растворов на приборе Дю-Нуи. Исследован состав смешанных мицелл и адсорбционных слоев неионогенного/анионактивного ПАВ. Установлено отклонение от аддитивных значений в зависимости критической концентрации мицеллообразования и поверхностной активности от состава смеси. На основании изучения коллоидно-химических характеристик и математической обработки выбрана оптимальная смесь ПАВ синтаמיד-5-додецилсульфат натрия (ДДСН) в соотношении 10:90 (мольная доля ДДСН в растворе составила $\alpha_1 = 0,94$) обладающая наиболее отрицательным параметром взаимодействия в мицелле $\beta^m = -9,88$. Отмечено неидеальное поведение компонентов смеси в адсорбционных слоях на границе раздела фаз вода-воздух, а также в смешанных мицеллах.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, поверхностная активность, адсорбция, поверхностное натяжение, смешанное мицеллообразование.

MICELL FORMATION AND ADSORPTION LAYERS INVESTIGATION OF MIXED SURFACTANT SYSTEM SINTAMID-5 AND SODIUM DODECYLSULFATE

Regina A. Kopnina, postgraduate student, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Institute of technology, 4, Ivana Chernykh Avenue, Saint-Petersburg, 198095, Russia, E-mail: zz1234567@yandex.ru

Elena Yu. Demyantseva, Ph.D., Associate Professor of Physical and Colloid Chemistry Department, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Institute of technology, 4, Ivana Chernykh Avenue, Saint-Petersburg, 198095, Russia, E-mail: demyantseva@mail.ru

Илья А. Карпов, student, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Institute of technology, 4, Ivana Chernykh Avenue, Saint-Petersburg, 198095, Russia, E-mail: falikorn@yandex.ru

Olga S. Andranovich, student, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Institute of technology, 4, Ivana Chernykh Avenue, Saint-Petersburg, 198095, Russia, E-mail: ilonichka3377@mail.ru

The relevance of the study is to get the optimal surfactant mixtures for pulp deresination in pulp and paper industry. The main aim of the study is to search surfactant mixture which has the best synergism estimated by Rubingh's pseudo phase model. The experimental method used is tensiometry by Du-Nui. The composition of mixed micelles and adsorption layers of nonionic/anionic surfactants are investigated. The deviation from additive values in dependence of critical micelle concentration and surface activity on mixing proportion is established. The optimal mixture of sintamid-5 and sodium dodecylsulfate (DDS) in proportion of 10:90 (mole ratio of DDS in solution was $\alpha_1=0,94$) with the most negative interaction parameter $\beta^m=-9,88$ was chosen, based on the study of colloid properties and statistical analysis of the results. Non-ideal behavior of mixture components in water-air adsorption interface layers and mixed micelles was noted.

Key words: surfactants, surface activity, adsorption, surface tension, mixed surfactant systems.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных отраслях промышленности. Широкое применение они нашли в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) как обессмоливающие целлюлозу добавки. Известно [1], что для повышения эффективности действия ПАВ предложено использовать их смеси, обладающие синергизмом, что представляет особый фундаментальный и практический интерес. В данной работе приводятся экспериментальные данные по изучению поверхностного натяжения (ПН) на границе жидкость-воздух, а так же описание состава смешанных мицелл и характера взаимодействия их компонентов с помощью теории идеальных растворов Рубина [2].

Для оценки смешанного мицеллообразования выбраны следующие ПАВ: неионогенный синтаמיד-5 и анионактивный додецилсульфат натрия (ДДСН). Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и их смесей получены по изотермам ПН методом отрыва платинового кольца на приборе Дю-Нуи, а также рассчитаны поверхностные активности (G). На рис. 1 представлены зависимости ККМ и G от состава смеси ПАВ.

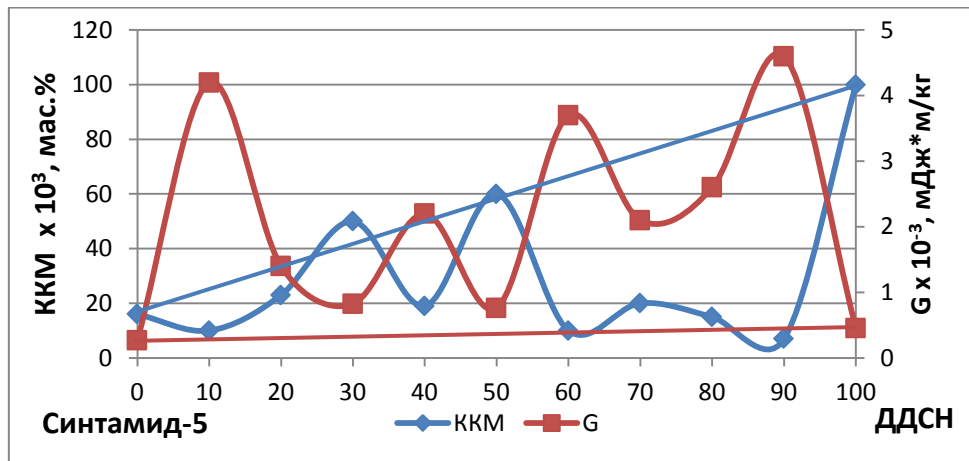


Рис. 1. Зависимость ККМ и G от состава смеси ПАВ

На рис. 1 наблюдается полиэкстремальная зависимость, отличная от рассчитанных аддитивных значений, что обуславливается наличием синергетического или антагонистического эффекта смесей.

Синергизм между двумя амфифильными соединениями оценивался при помощи параметра взаимодействия β [3]. Для оценки прочности и природы взаимодействия между компонентами смеси в смешанных адсорбционных слоях на границе раствор-воздух на изотермах ПН индивидуальных ПАВ и смесей выбрано сечение $35 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ и рассчитаны значения β^σ , мольная доля ПАВ 1 (ДДСН) X_1^σ , и коэффициенты активности ДДСН (f_1^σ) и синтамида-5 (f_2^σ) при соответствующих концентрациях, необходимых для понижения ПН до заданного значения; природа и прочность взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах определялась по тем же параметрам (с индексом m) при ККМ. Расчётные данные приведены в табл.

Параметры взаимодействия (β^σ, β^m), содержание ПАВ 1 в монослое (X_1^σ), содержание ПАВ 1 в смешанной мицелле (X_1^m), и коэффициенты активности ($f_1^\sigma, f_2^\sigma, f_1^m, f_2^m$) бинарной смеси ПАВ ДДСН-синтамид-5 различного состава

α_1	X_1^σ	β^σ	f_1^σ	f_2^σ	X_1^m	β^m	f_1^m	f_2^m
0,94	0,59	-3,13	0,590	0,338	0,54	-9,88	0,122	0,057
0,88	0,51	-5,39	0,276	0,245	0,51	-5,64	0,259	0,230
0,82	0,48	-5,54	0,223	0,281	0,47	-3,81	0,347	0,427
0,74	0,45	-5,99	0,164	0,296	0,45	-5,99	0,164	0,300
0,66	0,43	-6,01	0,139	0,334	Стремится к 0	-	-	-
0,56	0,39	-5,22	0,143	0,451	0,32	-2,44	0,33	0,773
0,45	0,22	-1,43	0,422	0,930	Стремится к 0	-	-	-
0,32	0,23	-2,49	0,226	0,880	0,10	-0,52	0,655	0,995
0,18	0,37	-10,52	0,015	0,243	0,27	-5,02	0,067	0,699

Отрицательные значения β^σ в смешанной системе указывает на синергизм всех смесей в монослое. Коэффициенты активности f_1^σ и f_2^σ компонентов смесей при $35 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ меньше единицы, что свидетельствует о не идеальном поведении и взаимном притяжении молекул ПАВ в смешанном монослое [3]. При $\alpha_1 = 0,94..0,74$ адсорбционный слой состоит примерно из одинакового количества ДДСН и синтамида-5. Однако при $\alpha_1 = 0,18$ в адсорбционный слой в наибольшей степени начинает встраиваться синтамид-5, что приводит к значительному уменьшению значения параметра β (-10,52) а значит к более прочному взаимодействию между ПАВ 1 и ПАВ 2.

Поведение амфифилов в смешанных мицеллах существенно отличается от адсорбционного монослоя. Большим синергетическим эффектом обладает смесь ДДСН-

синтаמיד-5 в соотношении 90:10 ($\alpha_1 = 0,94$) (рис.1) что подтверждается меньшим значением $\beta^m = -9,88$ и ККМ по сравнению с индивидуальными компонентами, что позволит снизить расход химикатов при борьбе со смоляными затруднениями. С ростом мольной доли ДДСН в смесях абсолютные значения $|\beta^m|$ растут. Возможная природа взаимодействия имеет ион – дипольный механизм или координацию полиоксиэтиленовой цепи вокруг аниона. Расчётные данные показывают, что при $\alpha_1 = 0,66$ и $0,45$ мицеллы обогащены в основном только синтамидом-5 и, вероятно вследствие образования «свободных агрегатов» с большей плотностью поверхностного заряда из-за наличия в растворе полярных молекул ДДСН, наблюдается антагонистический эффект. Также значения коэффициентов активности компонентов смеси меньше единицы указывают на отклонение от идеального поведения молекул ПАВ в смешанных мицеллах.

Выводы: исследован состав смешанных мицелл и адсорбционных слоев неионогенного (синтаמיד-5) и анионоактивного (додецилсульфат натрия) поверхностно-активных веществ; на основании коллоидно-химических характеристик выбрана оптимальная смесь ПАВ синтаמיד-5-ДДСН 10:90 (мольная доля ДДСН в растворе $\alpha_1 = 0,94$) обладающая наиболее отрицательным параметром взаимодействия в мицелле $\beta^m = -9,88$.

Список литературы

1. Шпензер Н.П. Пути рационального выбора смесей ПАВ для обессмоливающих добавок, применяемых в процессе сульфитной варки целлюлозы / Н.П. Шпензер, И.Н. Ковалева, С. Л. Талмуд // Журнал прикладной химии. 1983. № 9. С. 2131–2135.
2. Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model / D.N. Rubingh, P.M. Holland // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 1984–1990
3. Xue-Fan Gu. Synergism in mixed zwitterionic surface activity ionic liquid and anionic surfactant solution: analysis of interfacial and micellar behavior / Gu. Xue-Fan, Huo Jing, Wang Rui-tao, Wu Dao-cheng, Yan Yong-li // J. Dispersion Sci. Technol. 2015. Vol. 36. P. 334–342.

References

1. Shpenzer N.P. Puti racional'nogo vybora smesej PAV dlya obessmolivayuschih dobavok, primenyaemyh v processe sulf'itnoj varki cellyulozy / N.P. Shpenzer, I.N. Kovaleva, S. L. Talmud // Zhurnal prikladnoj himii. 1983. No 9. S. 2131–2135.
2. Rubingh D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model / D.N. Rubingh, P.M. Holland // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 1984–1990
3. Xue-Fan Gu. Synergism in mixed zwitterionic surface activity ionic liquid and anionic surfactant solution: analysis of interfacial and micellar behavior / Gu. Xue-Fan, Huo Jing, Wang Rui-tao, Wu Dao-cheng, Yan Yong-li // J. Dispersion Sci. Technol. 2015. Vol. 36. P. 334–342.

УДК 546.161 + 661.482

ГИДРОДИФТОРИД АММОНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Крысенко Галина Филипповна, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории переработки минерального сырья, Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. Столетия Владивостока, 159, E-mail: Krisenko@ich.dvo.ru

Эпов Дантий Григорьевич, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории переработки минерального сырья, Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. Столетия Владивостока, 159

Медков Михаил Азаревич, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией переработки минерального сырья, Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. Столетия Владивостока, 159, E-mail: Medkov@ich.dvo.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что применяемые в настоящее время технологии переработки минерального сырья пригодны только для определенных типов руд с жесткими требованиями по качеству их обогащения, и вовлечение в переработку нетрадиционного редкометалльного сырья не позволяет эффективно

использовать мировой опыт в технологии его переработки и требует создания принципиально новых технических решений для рационального и эффективного использования такого минерального сырья.

Цель работы заключалась в исследовании гидрофторидного вскрытия и возможности комплексной переработки различных видов редкометалльного сырья с получением продуктов высокого качества.

Методы исследования: термогравиметрический, рентгенофазовый, рентгено-флюоресцентный, ИК спектроскопический и химический методы анализа.

Результаты: проведено исследование гидрофторидного вскрытия шеелита, вольфрамит, сфена, ильменита, перовскита, лопарита, бадделеита, датолита, кристаллического кварца, золото- и серебросодержащих техногенных отходов. Установлено, что некоторые реакции фторирования минерального сырья гидрофторидом аммония протекают уже при комнатной температуре или не выше 200 °С, побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза. Фторирование минерального сырья протекает с образованием фторо- или оксофторометаллатов аммония, которые обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки. Показано, что гидрофторид аммония является перспективным реагентом для комплексной переработки различных видов редкометалльного сырья, который позволяет извлекать по сходным технологиям все ценные компоненты в виде конечных оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов.

Ключевые слова: редкометалльное минеральное сырье, шеелит, вольфрамит, ильменит, перовскит, лопарит, бадделеит, датолит, кристаллический кварц, золото- и серебросодержащие техногенные отходы, гидрофторид аммония, фторирование, фтораммониевые соли.

AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE – THE PERSPECTIVE REAGENT FOR COMPLEX PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS

Galina F. Krysenko, Ph.D., Researcher of laboratory of processing of mineral raw materials, Institute of Chemistry of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia, E-mail: Krisenko@ich.dvo.ru

Dantiy G. Epov, Ph.D., Senior Researcher of laboratory of processing of mineral raw materials, Institute of Chemistry of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia

Mihail A. Medkov, D.Sc., Head of laboratory of processing of mineral raw materials, Institute of Chemistry of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, 100-letya Vladivostoka Avenue, Vladivostok, 690022, Russia, E-mail: Medkov@ich.dvo.ru

Relevance of the work is conditioned by the fact that known technologies of mineral raw materials processing are suitable only for certain types of ores with rigid requirements on quality of their enrichment, and involving in processing nonconventional raw materials does not allow to use effectively world experience in technology of its processing and requires creation of essentially new technical decisions for rational and effective application of such mineral raw materials.

The main aim of the study: The investigation of ammonium hydrodifluoride mineral raw materials breakdown and possibilities of complex processing of various kinds of mineral raw materials with obtaining quality products.

The methods used in the study: Thermogravimetry, X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, IR spectroscopy, and chemical analysis.

The results: The investigation of ammonium hydrodifluoride processing of scheelite, wolframite, sphene, ilmenite, perovskite, loparite, baddeleite, datolite, crystal quartz, gold- and silver-containing technogenic waste was carry out. It was established that some fluorination reactions of mineral raw materials with ammonium hydrodifluoride proceeded already at the room temperature or not above 200 °С; fluorination by-products (water and ammonia steams) do not contain fluorine that provides ecological safety of processing and allows to use them in the condensed state in processes of ammoniac hydrolysis. Fluorination of mineral raw materials proceeds with formation of ammonium fluoro – or oxofluorometallate which provide solubility of the products and possibility of separation of mixes by sublimation. It was shown that ammonium hydrodifluoride was a perspective reagent for complex processing of various kinds of mineral rare-metal materials which makes it possible to extract all valuable components as final oxides or intermediate simple and complex fluorides by similar schemes.

Key words: mineral raw materials, scheelite, wolframite, ilmenite, sphene, perovskite, loparite, baddeleite, datolite, crystal quartz, gold- and silver-containing technogenic waste, ammonium hydrodifluoride, fluorination, fluoroammonium salts.

Гидродифторид аммония NH_4HF_2 – кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств. Физико-химической основой процесса фторирования гидродифторидом аммония является то, что кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония [1], которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов, а ступенчатое отщепление паров NH_4F при термическом разложении создают благоприятные условия для регенерации NH_4HF_2 и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем [2].

Авторами проведены исследования гидродифторидного вскрытия шеелита, вольфрамит, ильменита, сфена, перовскита, лопарита, бадделеита, датолита, кристаллического кварца, золото- и серебросодержащих техногенных отходов. На основании полученных результатов предложены и защищены патентами принципиальные технологические схемы переработки этих видов минерального сырья гидродифторидом аммония. В табл. 1 приведены уравнения изученных реакций взаимодействия минералов с гидродифторидом аммония, из которых видно, что фторирование всегда сопровождается выделением паров воды и аммиака, а это унифицирует подход к конструированию соответствующих аппаратов – фтораторов.

Уравнения реакций фторирования промышленно важных минералов

Минерал	Уравнение реакции
Шеелит	$\text{CaWO}_4 + 3,5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 + \text{CaF}_2 + 0,5 \text{NH}_3\uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Вольфрамит	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4 + 5 \text{NH}_4\text{HF}_2 \xrightarrow{0,25 \text{O}_2} = (\text{NH}_4)_3\text{WO}_2\text{F}_5 + 0,5 (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 0,5 \text{NH}_4\text{MnF}_4 + 2,5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Ильменит	$\text{FeTiO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + \text{NH}_3\uparrow + 3 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Сфен	$\text{CaTiSiO}_5 + 7 \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3\uparrow + 5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Перовскит	$\text{CaTiO}_3 + 4,5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + (\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7 + 1,5 \text{NH}_3\uparrow + 3 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Гельциркон	$[\text{Ca}, \text{Fe}]\text{Zr}_5\text{Si}_4\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 35,5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = 5 (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 + 4 (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + \text{CaF}_2 + 3,5 \text{NH}_3\uparrow + 21 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Бадделеит	$\text{ZrO}_2 + 3,5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 + 0,5 \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$
Датолит	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH}) + 6 \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{NH}_4\text{BF}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 3 \text{NH}_3\uparrow + 5 \text{H}_2\text{O}\uparrow$
Халцедон (кварц)	$\text{SiO}_2 + 3,5 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7 + 0,5 \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$

После того, как концентрат при фторировании гидродифторидом аммония превращается в смесь простых и комплексных фторидов последующую переработку можно осуществлять на единых принципах и с учетом различий в физико-химических свойствах фторометаллатов аммония подбирать условия для полного разделения профторированного минерального продукта на индивидуальные компоненты. Например, для последующего извлечения титана из ильменита и отделения его от железной составляющей лучше всего подходит возгонка фторотитанатов аммония, обеспечивающая высокую чистоту продукта, а для последующего извлечения титана из перовскита – выщелачивание профторированного продукта водой.

Помимо этого представляется интересным развитие варианта «экономной» бифторидной технологии, что особенно актуально для концентратов труднофторируемых минералов, таких как, рутиловые, титаномагнетитовые, золотосодержащие техногенные отходы. Суть его в том, что с использованием механических приёмов, например, мокрого ситования, магнитной сепарации и др. можно на стадии, предвещающей фторирование,

разделить сырьё на фракции, что позволит отказаться от переработки гидрофторидом аммония всей массы.

Таким образом, использование NH_4HF_2 в технологических процессах определяется физико-химическими свойствами фтораммониевых солей – продуктов взаимодействия кислородсодержащих соединений с гидрофторидом аммония. Гидрофторидные, или бифторидные, технологии переработки минерального сырья позволяют по сходным малооперационным замкнутым схемам в похожих аппаратах с высоким выходом извлекать не только все ценные компоненты в виде конечных оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов, но и золото, и серебро из упорного и техногенного сырья. Возможности гидрофторидных процессов сродни достоинствам хлоридной металлургии. Это, прежде всего, эффективное и полное вскрытие сырья и глубокое разделение целевых и побочных продуктов. Но, помимо этого, вскрытие минерального сырья гидрофторидом аммония протекает при более низкой температуре, экологическая безопасность этих процессов более надёжна, а регенерация фторирующего агента более проста, поэтому гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья, и «мягкая» бифторидная технология должна найти широкое применение для комплексной переработки минерального сырья и стать универсальной в отношении многих видов редкометалльного сырья.

Список литературы

1. Раков Э.Г. Фториды аммония. Сер. Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.
2. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. 268 с.

References

1. Rakov E.G. Ftoridy ammoniya. Ser. Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya. T. 15. M.: VINITI, 1988. 154 s.
2. Melnichenko T.I. Ftoridnaya pererabotka redkometalnykh rud Dalnego Vostoka. – Vladivostok: Dalnauka, 2002, 268 s.

УДК 66.021.1+54.051

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Леонтьев Валерий Константинович, канд. техн. наук, заведующий кафедрой Процессы и аппараты химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 150053, Россия, г. Ярославль, пр. Московский, 88,
E-mail: leontievvk@ystu.ru

Кораблева Ольга Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры Процессы и аппараты химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 150053, Россия, г. Ярославль, пр. Московский, 88, E-mail: korablevaon@yandex.ru

Бурцева Вера Михайловна, студент, Ярославский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 150053, Россия, г. Ярославль, пр. Московский, 88,
E-mail: vera_burtseva93@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что в последнее время повышенное внимание уделяется природным минерализованным водам как перспективному источнику многих ценных химических продуктов. Экономическая целесообразность использования природных вод подтверждается многолетней практикой промышленного получения из них солей лития, натрия, калия, магния, бора, брома, йода и других элементов в США, Японии, ФРГ, Италии. Россия обладает огромными запасами минерализованных вод, в которых в ряде

случаев концентрации ценных элементов превышает их концентрации в водах, эксплуатируемых месторождений зарубежных стран.

Цель работы: заключалась в разработке технологической схемы комплексной переработки геотермальных вод, добываемых на территории Ярославской области.

Методы исследования: анализ, сравнение и обобщение экспериментальных и теоретических исследований по литературным источникам.

Результаты: разработана технология переработки геотермальных вод, предусматривающая получение товарной продукции хлоридно-натриево-кальциевого типа, а также схема извлечения лития из перерабатываемой воды.

Ключевые слова: геотермальные воды, адсорбция, экстракция, сушка, отжим.

TECHNOLOGICAL PROCESSES OF DIFFERENT TYPES OF PRODUCTS FROM GEOTHERMAL WATERS

Valery K. Leontiev, Ph.D., Head of Department of Chemical Engineering, Yaroslavl State Technical University, Faculty of Chemical Technology, 88, Moscow Avenue, Yaroslavl, 150053, Russia,
E-mail: leontievvk@ystu.ru

Olga Korableva, Ph.D., Associate Professor of Processes and devices of chemical technology, Yaroslavl State Technical University, Faculty of Chemical Technology, 88, Moscow Avenue, Yaroslavl, 150053, Russia, E-mail: korablevaon@yandex.ru

Vera Burtseva, student, Yaroslavl State Technical University, Faculty of Chemical Technology, 88, Moscow Avenue, Yaroslavl, 150053, Russia, E-mail: vera_burtseva93@mail.ru

Relevance of the work due to the fact that much attention is paid to natural mineralized waters as a promising source of many valuable chemical products. The economic feasibility of using natural waters backed up by years of practice for industrial preparation of these salts of lithium, sodium, potassium, magnesium, boron, bromine, iodine and other elements in the United States, Japan, Germany, and Italy. Russia has huge reserves of saline waters, which in some cases, the concentration of valuable items than their concentrations in the waters of the exploited deposits of foreign countries.

The main aim of the study: was to develop a technological scheme for the complex processing of geothermal water produced in the territory of the Yaroslavl region.

The methods used in the study: (list the main methods): analysis, comparison and generalization of experimental and theoretical studies on the literary sources.

The results: the developed technology of processing of geothermal waters, namely to produce marketable products sodium chloride-calcium type, and the method of extracting lithium from recycled water.

Key words: geothermal water, adsorption, extraction, drying, pressing.

В последнее время повышенное внимание уделяется природным минерализованным водам как перспективному источнику многих ценных химических продуктов. Задача использования минерализованных геотермальных вод, добываемых в России, приобретает большое значение, в связи не только с возможностью значительного уменьшения объемов сбрасываемых на поверхность пластовых вод, что способствует улучшению состояния окружающей среды, но и для переработки минерального сырья, более углубленному и комплексному использованию минерально-сырьевых ресурсов [1].

В процессе разведочного бурения на территории Ярославской области были получены пластовые воды, которые являются ценным гидроминеральным сырьем и могут служить для получения соединений натрия, магния, брома, кальция, лития и др.

Все извлеченные из геотермальных вод минеральные компоненты находят применение в химической промышленности. Например, раствор хлористого кальция используется как антигололедный реагент и профилактическое средство для предотвращения образования льда перед понижением температуры. Хлористый кальций используется в строительстве для повышения прочности изделий из бетона.

Важно отметить, что в геотермальных водах сосредоточено 78 % природных запасов лития [2], а прогнозируемый спрос на литий к 2020 г. увеличится в несколько раз.

Целью данной работы является разработка технологической схемы комплексной переработки геотермальных вод, добываемых на территории Ярославской области.

На рис. 1 представлена технологическая схема получения различных видов продукции из геотермальных вод.

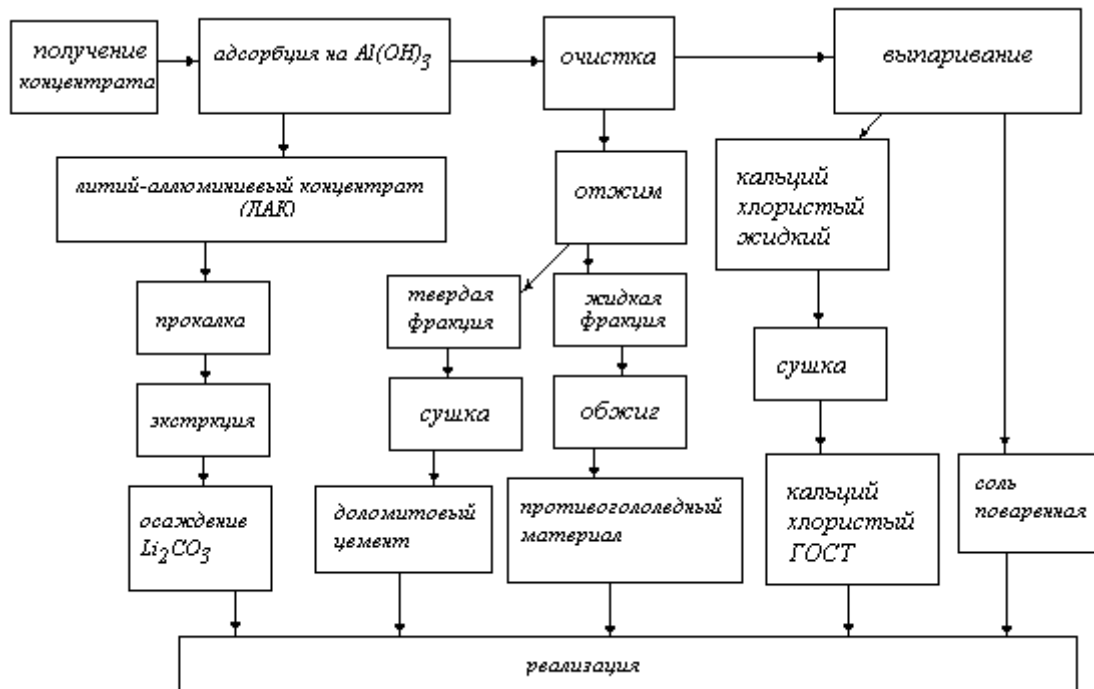


Рис. 1. Технологическая схема переработки геотермальных вод

Технологическая схема комплексной переработки минерализованных геотермальных вод включает в себя два направления: 1) получение соли лития, 2) получение солей натрия, кальция, магния. Первое направление включает в себя стадии: адсорбцию ионов лития активным $Al(OH)_3$ и получение литий-алюминиевого концентрата (ЛАК), прокаливание ЛАК, экстракцию дистиллированной водой и осаждение соли Li_2CO_3 .

Второе направление заключается в концентрировании солевых многокомпонентных растворов до перенасыщения основного компонента, например хлористого натрия, с последующим извлечением из концентрированного рассола других минеральных компонентов. Было установлено, что после выпаривания половины рассола, будет идти выпадение кристаллов хлорида натрия. При этом выпаривание ведут до удаления 90 % воды, только потом отбирают кристаллы поваренной соли. А затем выпадают соли хлорида кальция и хлорида магния.

Конечными продуктами переработки являются: соль поваренная, кальций хлористый технический, доломитовый цемент, многокомпонентный противогололедный материал.

Таким образом, в результате работы разработана технология переработки геотермальных вод, предусматривающая получение товарной продукции хлоридно-натриево-кальциевого типа, а также схема извлечения лития из перерабатываемой воды.

Список литературы

1. Коган Б.И. Редкие металлы. Состояние и перспективы. Москва, Наука, 1976. с. 356.
2. Рамазанов, А.Ш. Зависимость адсорбционных свойств аморфного гидроксида алюминия по литию от условий получения / А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев, М.А. Каспарова, И.В. Сараева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. № 4. С. 6–8.

References

1. Kogan B.I. Redkie metally. Sostoyanie i perspektivy. Moskva, Nauka, 1976. s. 356.
2. Ramazanov, A.Sh. Zavisimost' adsorbcionnyh svojstv amorfnogo gidroksida alyuminiya po litiyu ot uslovij polucheniya / A.Sh. Ramazanov, D.R. Ataev. M.A. Kasparova, I.V. Saraeva // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Himiya i himicheskaya tehnologiya. 2010. T.53. No 4. S. 6–8.

УДК 66.022.2.081.5

ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Леонтьев Валерий Константинович, канд. техн. наук, заведующий кафедрой Процессы и аппараты химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 150053, Россия, г. Ярославль, пр. Московский, 88,
E-mail: leontievvk@ystu.ru

Кorableва Ольга Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры Процессы и аппараты химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 150053, Россия, г. Ярославль, пр. Московский, 88, E-mail: korablevaon@yandex.ru

Бурцева Вера Михайловна, студент, Ярославский государственный технический университет, Химико-технологический факультет, 150053, Россия, г. Ярославль, пр. Московский, 88,
E-mail: vera_burtseva93@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что во многих странах мира выявлены источники геотермальных ресурсов, пригодные для практического использования.

Цель работы: заключалась в разработке технологической схемы получения концентрата и кристаллов солей из геотермальных вод с использованием высокоэффективного выпарного аппарата для кристаллизующихся растворов.

Методы исследования: анализ, сравнение и обобщение экспериментальных и теоретических исследований по литературным источникам.

Результаты: разработана технологическая схема получения концентрата из геотермальных вод с выпарным аппаратом для кристаллизующихся растворов.

Ключевые слова: геотермальные воды, концентрат, выпарной аппарат, минеральные соли, энергосбережение.

TECHNOLOGY AND HARDWARE DESIGN PROCESS OF OBTAINING CONCENTRATES FROM GEOTHERMAL WATER

Valery K. Leontiev, Ph.D., Head of Department of Chemical Engineering, Yaroslavl State Technical University, Faculty of Chemical Technology, 88, Moscow Avenue, Yaroslavl, 150053, Russia,
E-mail: leontievvk@ystu.ru

Olga Korableva, Ph.D., Associate Professor of Processes and devices of chemical technology, Yaroslavl State Technical University, Faculty of Chemical Technology, 88, Moscow Avenue, Yaroslavl, 150053, Russia, E-mail: korablevaon@yandex.ru

Vera Burtseva, student, Yaroslavl State Technical University, Faculty of Chemical Technology, 88, Moscow Avenue, Yaroslavl, 150053, Russia, E-mail: vera_burtseva93@mail.ru

Relevance of the work due to the fact that in many countries around the world identified sources of geothermal resources suitable for practical use.

The main aim of the study was to develop a technological scheme of production of concentrate and salt crystals from geothermal waters using high evaporation apparatus for crystallizing solutions.

The methods used in the study: (list the main methods) analysis, comparison and generalization of experimental and theoretical studies on literary sources.

The results: developed technological scheme of concentrate from geothermal water with evaporator for crystallizing solutions.

Key words: geothermal water, concentrate, evaporator, minerals, energy saving.

В 60 странах мира выявлены источники геотермальных ресурсов, пригодные для практического использования. Лидерами в этой области являются США, Италия, Филиппины, Япония, Мексика, Новая Зеландия, Исландия и Индонезия [1].

В условиях роста энергопотребления, ограниченности ресурсов традиционных видов топлива и обострения экологических проблем реализована концепция рационального вовлечения в топливно-энергетический баланс нетрадиционных источников энергии. Геотермальная энергия – важнейший из нетрадиционных возобновляемых источников энергии, который уже сегодня вполне конкурентно способен на мировом рынке энергии.

Области применения и эффективность использования геотермальных вод зависят от их энергетического потенциала, общего запаса и дебита скважин, химического состава, минерализации, агрессивности вод, наличия потребителя и его удаленности и некоторых других факторов. Извлекаемые из геотермальных вод минеральные соли находят широкое применение в химической промышленности [2, 3].

Цель работы: заключалась в разработке технологической схемы получения концентрата и кристаллов солей из геотермальных вод с выпарным аппаратом для кристаллизующихся растворов. Полученные концентрат и кристаллы минеральных солей далее поступают на переработку для получения различных продуктов: поваренной соли, хлористого кальция, доломитового цемента, противогололедного материала и т.д.

На рис. 1 представлена технологическая схема получения концентрата из геотермальных вод.

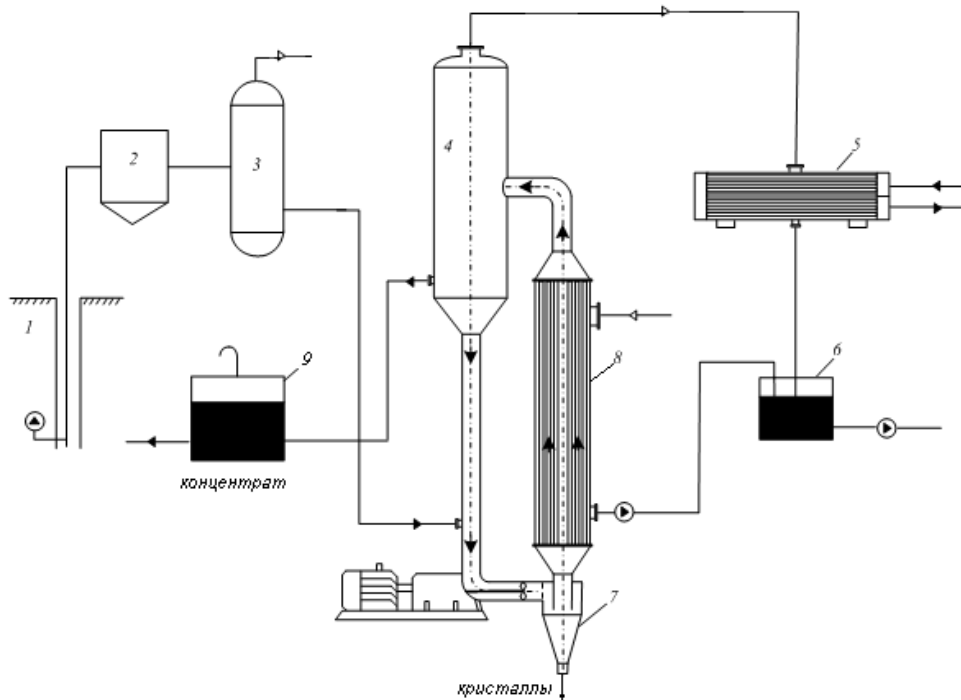


Рис. 1. Технологическая схема получения концентрата из геотермальных вод

Геотермальный рассол из скважины 1 погружным насосом подводится к грязевику 2, где очищается от грубых загрязнений (песок, частицы породы и т.д.). Сепаратор газа 3 производит отделение попутного газа от рассола. Далее исходный рассол поступает в выпарной аппарат 4 с принудительной циркуляцией.

Особенностью конструкции выпарного аппарата является возможность отделения кристаллов минеральных солей от рассола. При этом в значительной степени снижается зарастание, и забивка трубок кристаллизующейся солью. Вследствие этого возрастают, и длительное время сохраняются интенсивность работы выпарного аппарата и его производительность, увеличивается межпромывочный период и эксплуатационная

надежность. При прохождении циркулирующего раствора через гидроциклон 7 кристаллы под действием центробежной силы отбрасываются к стенке аппарата и нисходящим спиральным потоком движутся в нижнюю часть конуса к разгрузочному отверстию, а поток раствора равномерно входит в трубки подогревателя 8 и движется по ним. Обогрев раствора осуществляется греющим паром, полученный конденсат поступает в емкость для сбора конденсата 6. Из сепарационного пространства выпарного аппарата вторичный пар поступает в теплообменник 5, где конденсируется, отдает тепло воде для отопительной системы и стекает в емкость 6.

Часть упаренного раствора выводится из аппарата, а основная часть опускается вниз по сепаратору и входит в циркуляционную трубу в виде циркуляционного раствора.

Полученный концентрат минеральных солей поступает в емкость 9.

В результате работы разработана технологическая схема получения концентрата из геотермальных вод с использованием высокоэффективного выпарного аппарата для кристаллизующихся растворов.

Интенсификация процесса выпаривания достигается путем установки во входной части растворной камеры аппарата гидроциклона, который способствует отделению твердой фазы и жидкости, что улучшает процесс теплообмена.

Список литературы

1. Конеченков А.Е. Новые энергетические директивы ЕС // Электропанорама. 2008. № 6.
2. Коган Б.И. Редкие металлы. Состояние и перспективы. Москва: Наука, 1976. 356 с.
3. Гаджиев А.Г., Курбанов М.К., Суетнов В.В. Проблемы геотермальной энергетики Дагестана. Москва: Недра.

References

1. Konechenkov A.E. Novye `energeticheskie direktivy ES // `Elektropanorama. 2008. № 6.
2. Kogan B.I. Redkie metally. Sostoyanie i perspektivy. Moskva: Nauka, 1976. 356 s.
3. Gadzhiev A.G., Kurbanov M.K., Suetnov V.V. Problemy geotermal'noj `energetiki Dagestana. Moskva: Nedra.

УДК 678.049

ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО МАШИННОГО МАСЛА В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Лешкевич Анастасия Владимировна, магистрант, Белорусский государственный технологический университет, факультет технологии органических веществ, 220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, E-mail: nastyonke@mail.ru

Шашок Жанна Станиславовна, канд. техн. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет, факультет технологии органических веществ, 220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Актуальность работы обусловлена рациональным и экономическим использованием вторичных продуктов на основе нефтяного сырья, а также экологическими аспектами утилизации отработанных машинных масел.

Цель работы: установление влияния новых пластификаторов на основе отработанного машинного масла в сравнении с промышленными на технологические свойства эластомерных композиций.

Методы исследования: определение пласто-эластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722-76, а исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535-84.

Результаты: характер изменения свойств резиновых смесей, содержащих новые пластификаторы, не имеет значительных различий по сравнению с композициями, содержащими широко применяемые в промышленности пластификаторы – масла ПН-6 и И-20.

Ключевые слова: пластификатор, вязкость по Муни, кинетика вулканизации.

THE APPLICATION OF ADDITIVES BASED ON WASTE ENGINE OIL INTO ELASTOMERIC COMPOSITIONS

Anastasiya U. Liashkevich, undergraduate student, Belarusian State Technological University, Organic Substances Technology Faculty, 13a, Sverdlova Street, 220006, Minsk, Belarus, E-mail: nastyonke@mail.ru

Zhanna S. Shashok, Ph.D., Associate professor, Belarusian State Technological University, Organic Substances Technology Faculty, 13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Belarus, E-mail: zhanna-shashok@mail.ru

Relevance of the work due to the efficient and economic use of secondary products based on crude oil, as well as the environmental aspects of the recycling of waste engine oils.

The main aim of the study: the identification of the effect of the new plasticizers on the processing characteristics of the elastomeric compositions in comparison with industry oil – PO-6 and I-20.

The methods used in the study plastic-elastic properties of rubber compounds was carried out on the shear disk viscometer MV2000 in accordance with GOST 10722-76, kinetics of vulcanization was defined on the rheometer ODR2000 according to GOST 12535-84.

The results: there is no significant difference in processing characteristics between the rubber mixtures containing the novel plasticizers and the plasticizers commonly used in industry – oil PO-6 and I-20.

Key words: the plasticizer, the Mooney viscosity, the kinetics of vulcanization.

В резиновой промышленности в качестве пластификаторов широкое применение находят нефтяные масла, самыми распространёнными из которых являются масла ПН-6 и И-20. Однако в связи с недостатком нефтепродуктов в настоящее время особую важность приобретает их рациональное и экономное расходование. Это относится не только к моторным маслам, но и к индустриальным, компрессорным, трансформаторным, турбинным и другим маслам. Отработанные масла, попадающие в окружающую природную среду, лишь частично удаляются или обезвреживаются в результате природных процессов.

В Республике Беларусь предприятием ООО «ДВЧ-Менеджмент» осуществляется переработка отработанного машинного и моторного масла. Уже на стадии сбора сырья от поставщиков масло делится на группы в зависимости от происхождения и транспортируется на производственную базу ДВЧ-Менеджмент в отсеках масловозов отдельно. Технология очистки заключается в удалении подавляющего большинства металлов, воды и легколетучих углеводородов входящих в состав отработанных нефтепродуктов. Основную часть продукта составляют базовые масла, которые отличаются в зависимости от типа исходного сырья. Данная технология позволяет получать продукт, который характеризуется высокой стабильностью по свойствам.

Целью данной работы являлось установление влияния новых пластификаторов на основе отработанного машинного масла в сравнении с промышленными маслами (И-20 и ПН-6) на технологические эластомерных композиций на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРКМ-15. Исследуемые пластификаторы производства ИООО «ДВЧ-Менеджмент» представляют смесь углеводородов $C_{16}-C_{20}$ (ТУ ВУ 690656219.003-2014). Пластификаторы ДВЧ-1 и ДВЧ-2 отличаются между собой содержанием линейных и разветвленных парафинов.

Применение пластификаторов в составе эластомерных композиций способствует повышению их пластичности при переработке и эластичности при эксплуатации. Показатель вязкости резиновых смесей является одной из важнейших характеристик их реологических свойств, а также определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости по Муни резиновых смесей от дозировки пластификаторов.

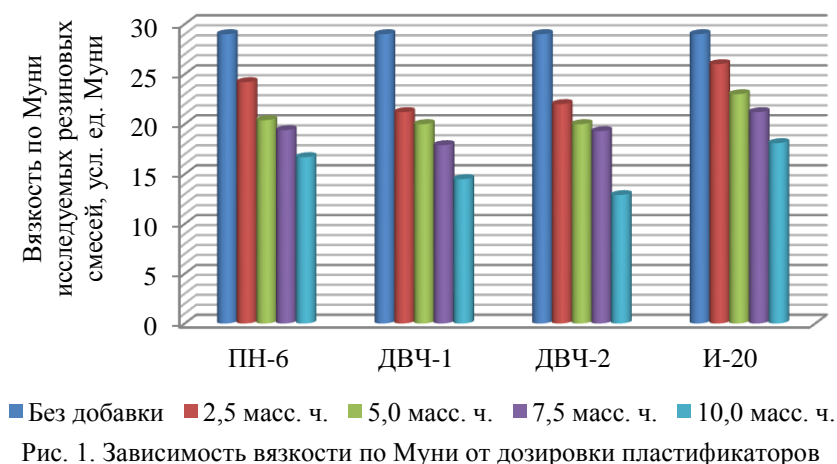


Рис. 1. Зависимость вязкости по Муни от дозировки пластификаторов

Установлено, что при введении исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 в эластомерные композиции, характер изменения вязкости по Муни резиновых смесей практически аналогичен смесям, содержащим промышленные пластификаторы.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей оказывается не всегда достаточным для установления всех особенностей переработки эластомерных композиций, поэтому применяют дополнительно релаксационные показатели. Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений.

Тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 сек после остановки ротора ($\text{tg}\alpha'$) или графика релаксации на логарифмической шкале, является мерой скорости релаксации напряжения. В ходе исследования рассчитывался коэффициент релаксации (К), который является процентом снижения вращающего момента за 1 сек и позволяет оценивать перерабатываемость каучуков и резиновых смесей).

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента релаксации напряжений резиновых смесей от дозировки введенных пластификаторов.

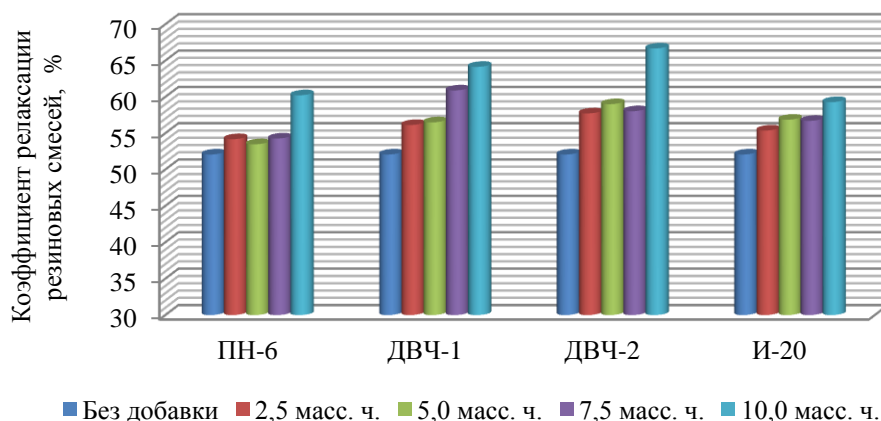


Рис. 2. Зависимость коэффициента релаксации резиновых смесей от дозировки введенных пластификаторов

Из представленных данных выявлено, что введение пластификаторов способствует облегчению релаксационных процессов, протекающих в эластомерной матрице. В это же время было установлено, что применение исследуемых пластификаторов ДВЧ-1 и ДВЧ-2 в большей мере способствует увеличению скорости релаксации напряжений резиновых смесей.

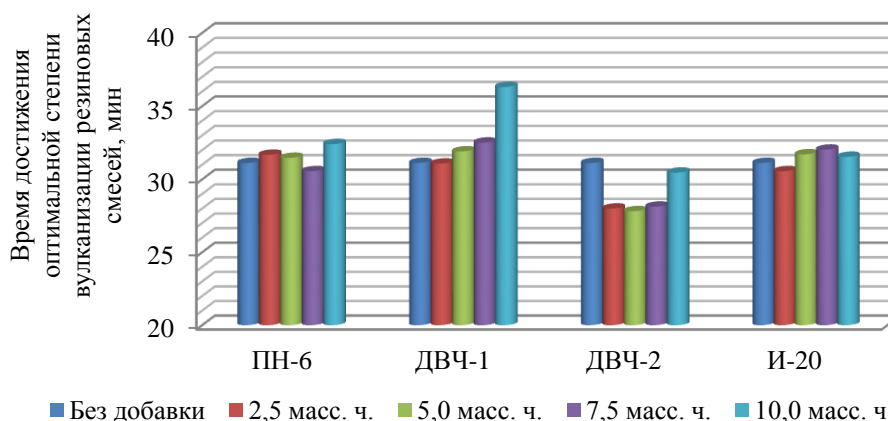


Рис. 3. Зависимость времени достижения оптимальной степени вулканизации (мин.) от дозировки введенных пластификаторов

Исследование кинетики вулканизации (рис. 3) показало, что введение масел ПН-6, И-20 и исследуемого пластификатора ДВЧ-1 приводит к незначительному изменению времени достижения оптимальной степени вулканизации. В это же время при введении исследуемого пластификатора ДВЧ-2 наблюдается некоторое увеличение скорости вулканизации (на 12 %).

Таким образом, результаты исследования технологических свойств эластомерных композиций на основе СКМС-30АРКМ-15 с продуктами, полученными на основе отработанного машинного масла показали, что их использование в составе резиновых смесей не приводит к значительным изменениям свойств по сравнению со смесями, содержащими широко применяемые в промышленности пластификаторы – масла ПН-6 и И-20.

УДК 666.35:662.24:662.23:667.6

ИНТЕГРИРОВАННАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В ПОЛЕЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

Макарова Екатерина Ивановна, мл. науч. сотр. лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, E-mail: massl@mail.ru

В работе представлено интегрирование процессов предварительной химической обработки и ферментативного гидролиза в комплексную схему переработки недревесного сырья в полезные продукты на опытно-промышленном производстве ИПХЭТ СО РАН. Целлюлозосодержащее сырье (мискантус и плодовые оболочки овса) подвергалось обработке разбавленными растворами азотной кислоты или гидроксида натрия с получением полупродуктов (лигноцеллюлозного материала или волокнистого продукта соответственно), которые, в свою очередь, направлялись на химическую обработку с целью получения целлюлозы. Образцы лигноцеллюлозного материала, волокнистого продукта, а также образцы целлюлозы использовались в качестве субстратов при ферментации в водной среде. Водный гидролизат был преобразован путем микробиологического синтеза в этанол, бутанол или бактериальную целлюлозу. В зависимости от способа получения образцы целлюлозы использовались для получения сложных и простых эфиров целлюлозы, а также изготовления бумаги и картона.

Ключевые слова: мискантус, плодовые оболочки овса, комплексная схема переработки, этанол, бутанол, бактериальная целлюлоза, эфиры целлюлозы, бумага.

CONSOLIDATED FLOWSHEET FOR THE INTEGRATED CONVERSION OF NON-WOODY BIOMASS INTO USEFUL PRODUCTS

Ekaterina I. Makarova, Junior Researcher Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1, Socialisticheskaya Street, Biysk, 659322, Russia, E-mail: massl@mail.ru

The paper gives insight into the integration of chemical pretreatment and enzymatic hydrolysis into a consolidated flowsheet for the conversion of non-woody biomass to useful products in a pilot production at IPCET SB RAS. Cellulose-containing feedstocks (*Miscanthus* and oat hulls) were subjected to nitric acid solution or sodium hydroxide solution to afford semi-products (lignocellulosic material or fibrous product, correspondingly), which, in turn, were forwarded to chemical pretreatment to produce a pulp. The samples of the lignocellulosic material, fibrous product, and pulp were used as substrates for fermentolysis in water. The aqueous hydrolyzate was microbiologically transformed into bioethanol, butanol, or bacterial cellulose. Depending on the synthesis method, the pulp samples were employed to obtain cellulose esters and ethers as well as to fabricate paper and carton.

Key words: *Miscanthus*, oat hulls, consolidated flowsheet for conversion, ethanol, butanol, microbial cellulose, cellulose esters, paper.

Цель работы – интегрирование процессов предварительной химической обработки и ферментативного гидролиза в комплексную схему переработки недревесного сырья в полезные продукты на опытно-промышленном производстве ИПХЭТ СО РАН.

Комплексная переработка растительных материалов является основой современных технологий, направленных на увеличение рентабельности производства.

По предложенной схеме (рис. 1) из недревесного целлюлозосодержащего сырья получают:

- производные целлюлозы (нитраты целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза);
- продукты микробиологического синтеза (этанол, бактериальная целлюлоза, бутанол);
- бумага, картон.

Сырье (мискантус и плодовые оболочки овса) подвергается обработке разбавленным раствором азотной кислоты (концентрация 3,0–6,5 %, температура 85–95°C, продолжительность 2–8 ч) или гидроксида натрия (концентрация 3,0–6,0 %, температура 50–90°C, продолжительность 4–12 ч) с получением образцов лигноцеллюлозного материала или волокнистого продукта, соответственно. Далее с целью получения целлюлозы лигноцеллюлозный материал обрабатывается раствором гидроксида натрия (концентрация 3,0–6,0 %, температура 50–90°C, продолжительность 1–6 ч) – азотнокислый способ, волокнистый материал – раствором азотной кислоты (концентрация 3,0–6,5 %, температура 85–90°C, продолжительность 1–4 ч) – комбинированный способ.

Образцы лигноцеллюлозного материала, волокнистого продукта, а также полученные образцы целлюлозы используются в качестве субстратов при ферментализации в водной среде с использованием эффективной мультиэнзимной композиции при оптимальных параметрах процесса: pH 4,3–4,9, температура 43–47°C, начальная концентрация субстрата 60–90 г/л. Полученный водный гидролизат – раствор сахаров с преимущественным содержанием глюкозы – путем микробиологического синтеза преобразуется в этанол культурой дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693, бутанол – культурой *Clostridium perfringens*, бактериальную целлюлозу – культурой *Midusomyces gisevii* J. Lindau.

Образцы целлюлозы, полученные азотнокислым способом, используются для получения простых и сложных эфиров целлюлозы [1], образцы целлюлозы, полученные комбинированным способом – для изготовления бумаги и картона [2].



Рис. 1. Комплексная блок-схема переработки недревесного сырья в полезные продукты на опытно-промышленном производстве ИПХЭТ СО РАН

Особое положение в описанной схеме занимает использование на стадии обработки сырья раствора азотной кислоты. Ее источником является промышленно-доступная серно-азотная смесь, используемая в качестве реактива при производстве нитроэфиров (г. Бийск, 1980–2015 гг.). Отработанный по завершению одного цикла обработки порции сырья варочный раствор укрепляется концентрированной азотной кислотой до нужной концентрации и используется вновь в качестве варочного раствора для обработки свежей порции сырья. Таким образом, разбавленный раствор азотной кислоты используется многократно. В финале (20–25 циклов) отработанный раствор утилизируется по известной схеме производства минеральных удобрений: нейтрализация аммиаком, сушка и фасовка классического широко распространенного удобрения. Не исключено использование полученного раствора в качестве жидкого комплексного (лигногуминового и минерального) удобрения для выращивания культурных растений.

Технология предварительной обработки и ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего сырья [3] интегрирована в комплексную блок-схему переработки недревесного сырья в полезные продукты на опытно-промышленном производстве ИПХЭТ СО РАН в 2010–2014 гг. с наработкой укрупненных партий лигноцеллюлозного материала и волокнистого продукта, которые затем были использованы в качестве субстратов при ферментации в ацетатном буфере, в водной среде и масштабировании по объему в ферментере емкостью 11 л [4]. Из ферментолитатов двух видов сырья получены этанол [5–7] и бактериальная целлюлоза [8].

Список литературы

1. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. 2014. № 8 (часть 2). С. 360–364.
2. Gismatulina Yu.A. Cellulose from Various Parts of Soranovskii *Miscanthus* / Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, S.G. Veprev, G.V. Sakovich, V.K. Shumny // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 60–68.
3. Патент РФ № 2533921, опубл. 27.11.2014.
4. Pavlov I. N. A Setup for Studying the Biocatalytic Conversion of Products from the Processing of Nonwood Raw Materials // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, No. 4. P. 355–360.
5. Скиба Е.А. Биоэтанол из целлюлозы плодовых оболочек овса / Е.А. Скиба, В.В. Будаева, Е.И. Макарова, И.Н. Павлов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 22. С. 202–205.
6. Байбакова О.В., Скиба Е.А. Превращение лигноцеллюлозного материала из плодовых оболочек овса в биоэтанол // Ползуновский вестник. 2014. № 3. С. 181–185.
7. Baibakova O.V., Skiba E.A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from *Miscanthus* // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 69–74.
8. Гладышева Е.К. Обоснование выбора питательной среды для синтеза бактериальной целлюлозы // Вестник Алтайской науки. 2014. № 1 (19). С. 307–310.

References

1. Yakusheva A.A. Nitraty cellyulozy iz novogo istochnika cellyulozy – plodovyh obolochek ovsa // Fundamental'nye issledovaniya. 2014. No 8 (chast' 2). S. 360–364.
2. Gismatulina Yu.A. Cellulose from Various Parts of Soranovskii *Miscanthus* / Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, S.G. Veprev, G.V. Sakovich, V.K. Shumny // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 60–68.
3. Patent RF № 2533921, publ. 27.11.2014.
4. Pavlov I. N. A Setup for Studying the Biocatalytic Conversion of Products from the Processing of Nonwood Raw Materials // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, No. 4. P. 355–360.
5. Skiba E.A. Bio`etanol iz cellyulozy plodovyh obolochek ovsa / E.A. Skiba, V.V. Budaeva, E.I. Makarova, I.N. Pavlov, V.N. Zolotuhin, G.V. Sakovich // Vestnik Kazan. tehnol. un-ta. 2013. T. 16, № 22. S. 202–205.
6. Bajbakova O.V., Skiba E.A. Prevrashchenie lignocellyuloznogo materiala iz plodovyh obolochek ovsa v bio`etanol // Polzunovskij vestnik. 2014. No 3. S. 181–185.
7. Baibakova O.V., Skiba E.A. Biotechnological Aspects of Ethanol Biosynthesis from *Miscanthus* // Russian Journal of Genetics: Applied Research. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 69–74.
8. Gladysheva E.K. Obosnovanie vybora pitatel'noj sredy dlya sinteza bakterial'noj cellyulozy // Vestnik Altajskoj nauki. 2014. № 1 (19). S. 307–310.

УДК 661.845

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Малютин Лев Николаевич, аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, физико-технический институт, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: prof1990@tpu.ru

В настоящее время в России нет производства как металлического бериллия, так соединений на его основе, в то время как на территории РФ располагается уникальное Ермаковское месторождение, в рудах которого содержание бериллия достигает 1 %. Бериллий является стратегическим металлом, он нашел применение в электротехнике, ядерной, аэрокосмической, электронной промышленности и др. Рынок бериллия в настоящее время сильно монополизирован. Промышленностью освоен один метод переработки бериллийсодержащего сырья – сернокислотный. Данный способ является морально устаревшим. Производство бериллия, в виду несовершенства технологии, является чрезвычайно ресурсо- и энергоемким, что сказывается на стоимости бериллия. В работе приведены исследования по определению эффективности замены выщелачивающего агента – серной кислоты, на гидрофторид аммония. Проведены эксперименты по фторированию флюорит-фенакитового концентрата без предварительной термической активации. Результаты экспериментальной работы показывают, что степень фторирования бериллия достигает 97,5 % при 50 % избытке гидрофторида

аммония и времени процесса – 120 мин. Кроме бериллия наиболее полно выщелачивается только кремний (96,9 %).

Ключевые слова: флюорит-фенакитовый концентрат, бериллий, гидрофторид аммония, тетрафторобериллат аммония, степень фторирования.

THE USE OF AMMONIUM HYDROFLUORIDE FOR BERILLIUM CONTAINING RAW MATERIALS PROCESSING

Lev N. Malyutin, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Physics and Technology, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: prof1990@tpu.ru

Currently in Russia there is no production of metallic beryllium and compounds based on it, while the Russian Federation has an unique Ermakovskoe field, in which ores the content of beryllium reaches 1 %. Beryllium is a strategic metal, he has found application in electrical engineering, nuclear, aerospace, electronics and other industries. Beryllium market is currently highly monopolized. Industry mastered only one method of beryllium-containing raw materials processing – sulfuric acidic. This method is obsolete. Production of beryllium because of the imperfections of technology is extremely resource- and energy-intensive, which affects the cost of beryllium. The paper presents the research work of replacing the leaching agent – sulfuric acid to ammonium hydrogenfluoride effectiveness determination. Experiments of fluorite-phenacite concentrate fluorination without prior thermal activation were carried out. The results of experimental work show that the beryllium fluorination degree is 97,5 % in conditions of 50 % ammonium hydrofluoride excess and process time – 120 minutes. Except beryllium only silicon leaches most fully (96,9 %).

Key words: fluorite-phenacite concentrate, beryllium, ammonium hydrofluoride, ammonium tetrafluoroberillate, the fluorination degree.

Работа выполнялась в рамках разработки фтороаммонийной технологии переработки бериллийсодержащих материалов для получения металлического бериллия программе БЕРЛИТ (бериллий, литий).

В настоящее время в Российской Федерации отсутствует как производство металлического бериллия, так и предприятия по переработке бериллийсодержащих материалов, в то время как на территории России сосредоточено крупное Ермаковское месторождение, в руде которого содержание бериллия составляет около 1 % [1]. Бериллий является стратегическим металлом. Он нашел применение в таких областях, как электротехника, ядерная, аэрокосмическая, электронная промышленность и др. В мире существует всего три страны-производителя данного металла: США, Казахстан и Китай [1].

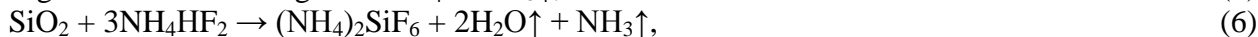
Единственным применяемым в настоящий момент промышленным способом переработки бериллийсодержащих концентратов (берилловых, берtrandитовых, фенакитовых) остается сернокислотный метод. Для современной промышленной ситуации данный способ является устаревшим и имеет ряд недостатков, а именно: необходимость использования двухступенчатой предварительной термической активации концентратов (при 1700°C и 950°C), использование универсального (неселективного) выщелачивающего агента для извлечения бериллия – серной кислоты, многостадийность, наличие стадий получения промежуточных высокотоксичных соединений – гидроокиси бериллия (Be(OH)₂) [2] Все вышеперечисленные факторы негативно сказываются на себестоимости технологического передела получения металлического бериллия.

Исследование эффективности применения гидрофторида аммония (NH₄HF₂) в качестве выщелачивающего агента проводилось на флюорит-фенакитовом концентрате следующего фазового состава (табл.)

Фазовый состав флюорит-фенакитового концентрата, %

Be ₂ SiO ₄	SiO ₂	CaF ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃
24,44	13,01	23,65	27,27	1,07	2,51	8,04

Для определения возможности устранения стадий термической активации концентратов были проведены эксперименты по фторированию концентратов без предварительной подготовки. В качестве рабочей температуры фторирования было использовано значение 210 °С [3]. Компоненты концентрата при данной температуре вступают во взаимодействие с гидрофторидом аммония согласно следующим реакциям (1–7):



Навеску концентрата смешивали поочередно с гидрофторидом аммония, взятого согласно стехиометрическому значению, с избытком, равным 10 %, затем – 20, 30, 40, 50, 60 и 70 %. Подготовленную смесь помещали в стеклоглеродный стакан. Фторирование проводили при 60, 90 и 120 мин при 210 °С. Фторированный продукт растворяли в воде, взятой в двукратном избытке согласно количества, соответствующего растворимости тетрафторобериллата аммония ((NH₄)₂BeF₄) – 323 г/л воды при 25 °С. Образовавшуюся пульпу фильтровали. По содержанию бериллия в растворе и осадке делали вывод о степени фторирования концентрата. Результаты исследований представлены в качестве зависимости степени фторирования бериллия от избытка NH₄HF₂ при различном времени процесса (рис. 1).

Из экспериментальных данных видно, что максимальный результат – степень фторирования бериллия, равный 97,5 %, достигается уже при 50 % избытке NH₄HF₂ и времени фторирования 120 мин. Большой избыток фторирующего агента и длительное время процесса могут быть объяснены статическим характером проведения процесса (отсутствием перемешивания). В ходе протекания реакции фторирования на поверхности реагирующих частиц нарастает слой продуктов реакции, препятствующий проникновению расплава гидрофторида аммония к поверхности реагирования. При использовании установки, обеспечивающей перемешивание и размалывание образующегося в ходе фторирования спека, можно будет добиться меньшего избытка NH₄HF₂ и времени фторирования.

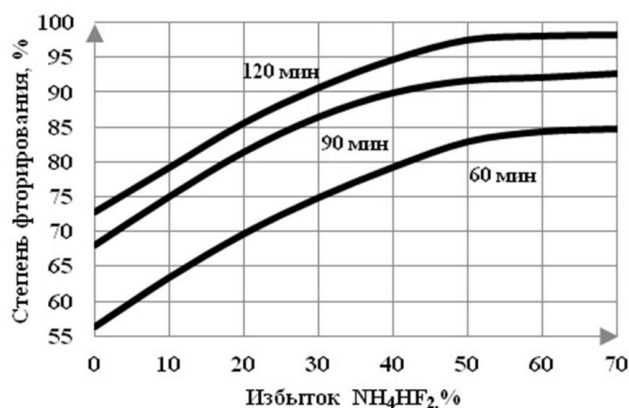


Рис. 1. Зависимость степени фторирования бериллия от избытка гидрофторида аммония при времени реагирования: 60, 90, 120 мин

При условиях, описанных выше, степени выщелачивания основных примесных элементов в жидкую фазу после растворения фторированного продукта составили, %: Si – 96,91; Fe – 12,67; Al – 32,51; Ca – 1,33; Mg – 11,26.

Таким образом, выщелачивание бериллия из флюорит-фенакитового концентрата с помощью NH_4HF_2 является эффективным без предварительной высокотемпературной активации: степень выщелачивания бериллия составила 97,5 %. Гидрофторид аммония является селективным выщелачивающим агентом по отношению к бериллию; в производственный раствор кроме бериллия переходит полностью только кремний. Низкая степень выщелачивания примесей позволит в дальнейшем устранить многостадийную стадию очистки бериллийсодержащего раствора. Получение на первой стадии передела тетрафторобериллата аммония, используемого для производства фторида бериллия – соединения, необходимого для металлургического получения металлического бериллия [4], позволит отказаться от стадии получения промежуточного высокотоксичного полупродукта – $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Список литературы

1. Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки фенакита, бертрандита и берилла в гидрметаллургии бериллия. Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. 200 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.1. Под ред. К.А.Большакова. Учебное пособие для вузов. Изд.2-е, перераб. и доп. М.: «Высшая школа», 1976. С. 197–211.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторирование бериллиевых концентратов фторидами аммония// Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 2. С. 190–194.
4. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий. Химическая технология и металлургия. М: Атомиздат, 1960. С. 97–105.

References

1. Samojlov V.I., Borsuk A.N. Metody sovместnoy pererabotki fenakita, bertrandita i berilla v gidrometallurgii berilliya. Ust'-Kamenogorsk: Media-Al'yans, 2006. 200 s.
2. Himiya i tehnologiya redkih i rasseyannyh `elementov, ch.I. Pod red. K.A.Bol'shakova. Uchebnoe posobie dlya vuzov. Izd.2-e, pererab. i dop. M.: «Vysshaya shkola», 1976. S. 197–211.
3. Andreev A.A., D'yachenko A.N., Krajdenko R.I. Ftirovanie berillievyykh koncentratov ftoridami ammoniya// Zhurnal prikladnoy himii. 2008. T. 81. No 2. S. 190–194.
4. Silina G.F., Zarembo Yu.I., Bertina L.E. Berillij. Himicheskaya tehnologiya i metallurgiya. M: Atomizdat, 1960. S. 97–105.

УДК 552.16

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НАХЧЫВАНА

Мамедова Гюнель Аслан кызы, доктор философских наук по химии, доцент, заведующий лабораторией, Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, AZ7000, Азербайджан, г. Нахчыван, пр. Гейдара Алиева, 76,
E-mail: chinashka89@yahoo.com

Актуальность работы обусловлена изучением химической модификации местного цеолита. В развитии учения о неорганических соединений немаловажную роль играет изучение строения силикатов, составляющих, как известно, около 95 % земной коры. История исследования и практического использования цеолитов началась в 1756 году, когда был открыт первый минерал стильбит. Природные цеолиты – перспективный вид неметаллических полезных ископаемых. Цеолиты – водные алюмосиликаты щелочей и щелочных земель с каркасной структурой, в которой имеются полости, занятые большими ионами и молекулами воды, причем и те, и другие обладают значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации. Дегидратированные цеолиты способны адсорбировать вместо воды другие вещества, на этих свойствах основано их применение в качестве сорбентов и ионообменников. Значительное влияние на адсорбционные свойства цеолитов оказывает химическая модификация. Интерес к этому явлению заключается в том, что с помощью химической модификации можно получить минералы с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты. Цель работы заключалась в изучении влияния щелочных растворов на структуру цеолита Нахчывана.

Методы исследования: идентификация цеолитовых фаз проводилась методами химического, рентгенофазового анализов и электронно-микроскопическими исследованиями. Фазовый состав исследовался с помощью рентгеновского анализатора 2D PHASER «Bruker» (CuK_α , 2 θ , 20–80 град). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000.

Результат: на основании данных химического, рентгенофазового анализов и электронно-микроскопических исследований было установлено, что при гидротермальной обработке морденит превращается в другие минералы цеолитовой группы, а именно морденит \rightarrow жисмондин \rightarrow филлипсит \rightarrow анальцит \rightarrow гидросодалит. Определены области стабильности минералов при гидротермальной обработке в различных условиях. Это позволяет синтезировать минералы с желаемыми характеристиками.

Ключевые слова: природный цеолит, фазовые превращения, гидротермальная обработка, морденит, Нахчыван, концентрация термального раствора, минерализатор.

PHASE TRANSFORMATIONS OF NATURAL ZEOLITES NAKHCHIVAN

Gunel A. Mamedova, D.Sc., Associate Professor, Head of the laboratory, Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, 76, Heydar Aliyev Avenue, Nakhchivan, AZ 7000, Azerbaijan, E-mail: chinashka89@yahoo.com

Relevance of the work to study of chemical modification local raw zeolites. In the development of the doctrine of inorganic compounds plays an important role to study the structure of silicates, constituting, as we know, about 95 % of the earth's crust. The history of research and practical use of zeolites began in 1756, when it was opened the first mineral stilbite. Natural zeolites – a perspective view of non-metallic minerals. Zeolites – aqueous aluminosilicates alkali and alkaline earths framing structure in which cavities are occupied by large ions and water molecules, both of those and others have appreciable mobility, allowing ion exchange and reversible dehydration. Dehydrated zeolites are capable of adsorbing other substances instead of water, based on these properties in their application as sorbents and ion exchangers. Significant influence on the adsorption properties of zeolites has chemical modification. Interest in this phenomenon lies in the fact that by means of chemical modification can be prepared from the minerals required parameters, and model geological processes, which are formed in naturally occurring zeolites.

The main aim of the study is the effect of alkaline solutions on the structure of the zeolite.

The methods used in the study: the identification of the zeolite phase was carried out by chemical, X-ray diffraction and electron microscopy studies. The phase composition was studied by X-ray analyzer 2D PHASER «Bruker» (CuK_α , 2 θ , 20–80 degrees). Electron micrographs were obtained on a Hitachi TM-3000 microscope.

The results: on the basis of chemical and X-ray diffraction and electron microscope studies have found that when a hydrothermal treatment the mordenite is converted into other minerals of the zeolite group. The regions of stability of minerals during hydrothermal treatment under various conditions. This allows one to synthesize minerals with the desired characteristics.

Key words: natural zeolite, phase transformations, hydrothermal treatment, mordenite, Nakhchivan, the concentration of the thermal solution, mineralizer.

Основные направления современной неорганической химии – это изучение строения неорганических соединений и направленный синтез новых неорганических веществ. Открытые более двухсот лет назад природные минералы цеолиты в последние годы вызывают повышенный интерес ученых и практических работников многих стран мира. Они применяются в нефтехимии как осушители газов и сред, для очистки питьевых и технических вод, для извлечения радионуклидов, в качестве катализаторов, в строительстве, для улучшения почвы [1–4].

Значительное влияние на адсорбционные свойства цеолитов оказывает химическая модификация. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить другие по химико-физическим свойствам минералы цеолитовой группы.

Необходимо отметить, что на территории Нахчыванской Автономной Республики найдены крупные месторождения природного цеолита, которые имеют как практическое, так и теоретическое значение. Цеолитсодержащие породы полосами протягиваются от селения Мазра Ордубадского района в сторону Гюней Кышлак Шахбузского района. Основным цеолитным минералом Нахчывана представлен морденитом. 58–72 % цеолитов Нахчывана составляет морденит. Как известно морденит является практически важным цеолитом.

Данная работа была выполнена с целью изучения влияния щелочных растворов на структуру цеолита.

В качестве исходных образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, содержащие 70–72 % основного минерала – морденита. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150 °С в течение 2 часов. Затем проводилась их истирание в порошок с размером частиц 20–50 микрон. Гидротермальная обработка проводилась в термальном растворе КОН в автоклаве. Параметры обработки менялись в следующих интервалах: температура – 100–300 °С, концентрация щелочи – 1–3 N, время – 2–100 часов.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами химического, рентгенофазового анализов и электронно-микроскопическими исследованиями. Фазовый состав исследовался с помощью рентгеновского анализатора 2D PHASER «Bruker» (CuK_α , 2θ , 20–80°). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi-3000.

В результате экспериментов было обнаружено, что морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах КОН с концентрацией 1–3 N в температурном интервале 100–300 °С в течение 100 часов. При изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щелочи и температуры раствора) происходит трансформация морденита, постепенно превращающая его в гидросодалит через промежуточные фазы: морденит → жисмондин → филлипсит → анальцим → гидросодалит. В процессе фазовых превращений важную роль играют минерализаторы. В присутствии минерализатора происходит превращение морденита в минералы, которые значительно отличаются от синтезированных без минерализаторов. В присутствии KCl была синтезирована следующая серия цеолитовых минералов: морденит → K-анальцим → K-шабазит → K-фожазит. Фазовые превращения минералов заключается в перегруппировке кремнеалюмоокислородных тетраэдров и изменении соотношения Si/Al.

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах КОН представлены в табл.

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах КОН

Цеолиты	КОН, N	T, °C	Время, час
Морденит	1,0	100	10
Жисмондин	1,0 – 2,0	100	50
Филлипсит	1,5 – 3,0	100 – 200	50 – 100
Анальцим	2,0 – 3,0	100 – 300	10 – 50
Гидросодалит	1,0 – 3,0	200 – 300	50 – 100

Результат: путем гидротермальной обработки морденита Нахчывана в растворах КОН была получена следующая серия минералов: морденит → жисмондин → филлипсит → анальцим → гидросодалит. При тех же условиях в присутствии KCl была синтезирована другая серия минералов: морденит → K-анальцим → K-шабазит → K-фожазит. В растворах КОН в широком интервале времени, концентрации термального раствора и температуре образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно.

В заключении отметим, что свойства цеолита сегодня только начинают активно изучаться современной наукой, поэтому не будет удивительным тот факт, что в ближайшем будущем сфера применения данного природного минерала будет значительно расширена, благодаря открытию его новых свойств и областей применения в жизни современного человека.

Список литературы

1. Махмудов Ф.Т. Природные цеолиты и применение их в народном хозяйстве. Баку: «Элм», 2003. 88 с.
2. Гогишвили В.Г., Хундадзе А.Г., Амирханова Н.Г. Гидротермальные превращения Дзегвийского клиноптилолита в морденит. В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси, 1974. 75 с.
3. Горбунов А.В., Дребущак В.А., Сереткин Ю.В. Термическое разрушение цеолитов // Геология и геофизика. 1990. № 1. С. 132–137
4. Жданов С.П., Самулевич Н.Н., Егорова Е.Н. / Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Л.: Наука, 1965. 129 с.

References

1. Mahmudov F.T. Prirodnye ceolity i primeneniye ih v narodnom hozyajstve. Baku: «`Elm», 2003. 88 s.
2. Gogishvili V.G., Hundadze A.G., Amirhanova N.G. Gidrotermal'nye prevrascheniya Dzegvijskogo klinoptilolita v mordenit. V kn.: Klinoptilolit. Tbilisi, 1974. 75 s.
3. Gorbunov A.V., Drebuschak V.A., Seretkin Yu.V. Termicheskoe razrusheniye ceolitov // Geologiya i geofizika. 1990. No 1. S. 132–137
4. Zhdanov S.P., Samulevich N.N., Egorova E.N. / Ceolity, ih sintez, svojstva i primeneniye. L.: Nauka, 1965. 129 s.

УДК 544.722.132

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМ ВОЛОКНОМ ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕД

Максименко Татьяна Андреевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: Maksimenko.taniushka@yandex.ru

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: naumovalb@mail.ru

Горленко Николай Петрович, д-р техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, E-mail: gorlen52@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Использование дешевых и доступных сорбентов для очистки стоков различных производств от неорганических, органических, радиоактивных загрязнителей и нефтепродуктов является в настоящее время весьма актуальным. Цель работы заключалась в исследовании возможности использования полипропиленового (ПП) волокна при очистке производственных стоков от жирорастворимых красителей. В работе изучены сорбционные свойства гидрофобного ПП волокна по отношению к жирорастворимым красителям Красный (судан) и Синий, синтезированных для целей окрашивания жиров, восков, кремов для обуви, спиртовых лаков, органического стекла, волокон и нитей текстильного назначения. Сорбцию красителей с участием ПП волокна изучали в статических условиях при постоянном перемешивании из водно-спиртовых сред в зависимости от времени контакта. Контроль за содержанием красителей в исходных и равновесных растворах осуществляли спектрофотометрическим методом. Степень извлечения красителей в модельных растворах рассчитывали по разности концентраций до и после проведения процесса поглощения. Было установлено, что за 5 часов контакта полипропиленовое волокно извлекает из модельных растворов жирорастворимые красители на 80-90 %. Показана перспективность использования полипропиленового волокна не только для очистки стоков различных производств от жирорастворимых красителей, но и возможность сорбента одновременно окрашиваться в этих условиях исследуемыми красителями.

Ключевые слова: полипропиленовое волокно, жирорастворимые органические красители, сорбция, окрашивание.

A STUDY OF LIPOSOLUBLE ORGANIC PIGMENT SORPTION BY POLYPROPYLENE FIBER FROM AQUEOUS-ALCOHOLIC MEDIA

Tatyana A. Maximenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: Maksimenko.taniushka@yandex.ru

Ludmila B. Naumova, Pd.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: naumovalb@mail.ru

Nicolay P. Gorlenko, D.Sc., Professor of the chemistry department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Soleynaya Sq., Tomsk, 634003, Russia, E-mail: Gorlen52@mail.ru

Yuriy S. Sarkisov, D.Sc., Professor of the chemistry department, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Soleynaya Sq., Tomsk, 634003, Russia, E-mail: sarkisov@tsuab.ru

The paper focuses on wastewater purification from inorganic, organic, radioactive pollutants and petroleum products with the use of inexpensive and available sorbents. The aim of this work is to study the possibility of using polypropylene fiber in wastewater purification from liposoluble organic pigments. 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 degree of pigment extraction from test solutions was calculated by the difference between concentrations before and after the sorption process. The experiments show that polypropylene fiber absorbs 80–90 % of liposoluble organic pigments from test solutions during 5 h of the contact time. The paper describes not only the prospective use of polypropylene fiber for waste water purification from liposoluble organic pigments but also the ability of sorbent to concurrently be pigmented with pigments under study.

Key words: polypropylene fiber, liposoluble organic pigment, sorption, pigmenting

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 $\lambda = 500$ нм для жирорастворимого Красного и $\lambda = 580$ 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 0,050 г; объем раствора 20,0 мл; концентрация красителя – 10 мг/л. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1, 2.

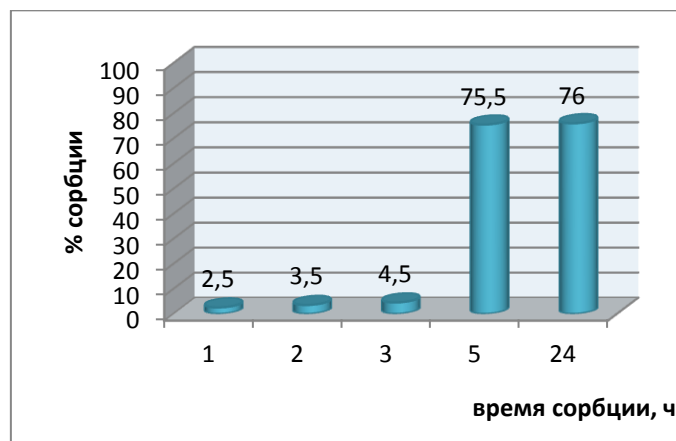


Рис. 1. Зависимость степени поглощения жирорастворимого красителя Красного от времени сорбции ПП волокном из водно-спиртовых сред

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.

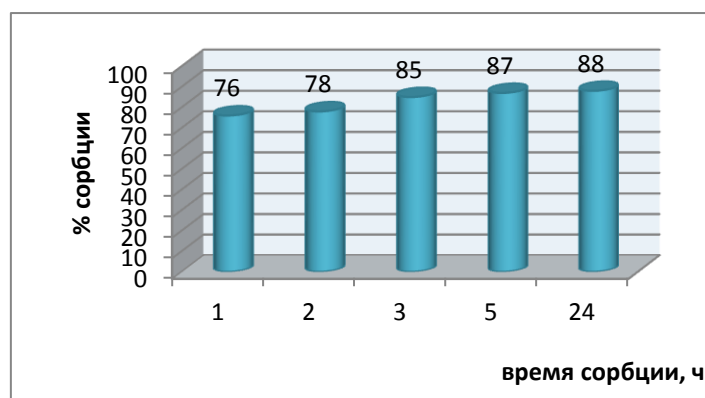


Рис. 2. Зависимость степени поглощения жирорастворимого красителя Синего от времени сорбции ПП из водно-спиртовых сред

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 //Л.Б. Наумова, О.В. Чащина, Н.П. Горленко //Журнал физической химии. 1994. Т. 66. № 4. С. 688–691.
2. Бордунов В.В., Волокитин Г.Г. Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления. Патент РФ 2117719 //Б.И. 1998. № 23.

3. Артемов А.В. Сорбционная технологическая очистка вод от нефтяных загрязнений //Вода: Химия и экология. 2008. № 1. С.18–24.
4. Петрова Е.В. О возможном механизме извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью волокнистого полипропилена / Е.В. Петрова, Т.И. Изаак, Д.А. Филоненко //Коллоидный журнал. 2007. Т.69. № 6. С. 1–5.

References

1. Naumova L.B. Sorbcija ionov medi i kadmiya prirodnyimi sorbentami /L.B. Naumova, O.V. Chaschina, N.P. Gorlenko //Zhurnal fizicheskoj himii. 1994. T. 66. No 4. S. 688–691.
2. Bordunov V.V., Volokitin G.G. Sposob polucheniya voloknistogo materiala iz termoplastov i ustanovka dlya ego osuschestvleniya. Patent RF 2117719 //B.I. 1998. No 23.
3. Artemov A.V. Sorbcionnaya tehnologicheskaya oshistka vod ot neftyanyh zagryaznenij //Voda: Himiya i `ekologiya. 2008. No 1. S.18–24.
4. Petrova E.V. O vozmozhnom mehanizme izvlecheniya ionov metallov iz vodnyh rastvorov s pomosh'yu voloknistogo polipropilena / E.V. Petrova, T.I. Izaak, D.A. Filonenko //Kolloidnyj zhurnal. 2007. T.69. No 6. S. 1–5.

УДК 546.65:546.722

НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мельниченко Евгения Ивановна, д-р хим. наук, заведующая Сектором высокомолекулярных соединений, Всероссийский институт научной и технической информации РАН, 125190, Россия, г. Москва, ул. Усиевича, 20, E-mail: melnichenko.ei@gmail.com

Актуальность работы связана с проблемой извлечения технологически важных редкоземельных металлов из руд, осложненных содержанием больших количеств оксидов железа. Переработка такого вида сырья не имеет своего технологического решения. Целью исследования была разработка способа предварительного отделения железа от РЗМ. Проведено низкотемпературное восстановление железа разбавленным оксидом углерода до двухвалентного состояния, которое за короткий промежуток времени (< 60 мин) при температуре ниже 20 °С удаляется из концентрата разбавленной HCl. В результате практически 100 % Fe²⁺ переходит в раствор и не экстрагируется с РЗМ (коэффициент разделения ~ 1000).

Ключевые слова: РЗМ, оксиды железа, восстановление, разделение, соляная кислота, технология.

NOVEL APPROACH TO PROCESSING OF RARE-EARTH CONCENTRATES CONTAINING IRON

Evgenia I. Melnichenko, D.Sc., Head of section “High molecular compounds”, Doctor of Chemistry, All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of Russian Academy of Sciences (VINITI RAN), 20, Usievich Street, Moscow, 125190, Russia, E-mail: melnichenko.ei@gmail.com

The study relevance is determined by the problem of extraction technological important rare-earth metals from ores with high amount of iron oxides. The processing of such kind of raw materials has not one's engineering solution. The goal of this study consists in finding method of pretreatment separation iron from REMs. Low temperature reduction of iron with diluted carbon monoxide to its bivalent state allowed us to remove soft reduced iron from concentrate with diluted HCl very fast (< 60 min) at temperature less 20 °C. As a result of almost 100 % Fe²⁺ passed into solution and not extracted with REMs (enrichment factor ~ 1000).

Key words: REMs, iron oxides, reduction, separation, hydrochloric acid, chemical technology.

Руды РЗМ, как правило, железистые. Это относится к основному сырьевому источнику РЗМ в Китае (месторождение Боянь-ОБО, Внутренняя Монголия), австралийским монацитовым концентратам (Lynas), крупнейшему российскому Чуктуконскому месторождению (Красноярский край) и другим.

В китайской руде РЗМ находятся в форме бастнезита (фторкарбоната). Это легкая для переработки руда, потому что в ней нет фосфора, и железная составляющая руды легко отделяется с помощью восстановительной плавки в виде чугуна. Значительно сложнее обстоит дело с рудами, в которых редкоземельные металлы срощены с железооксидной матрицей. Магнетизация концентратов и магнитная сепарация в этом случае совершенно бесполезны, поскольку разделения компонентов не происходит. Таким путем неудачно прошли многие исследователи.

С проблемой разделения железа и РЗМ столкнулись исследователи Чуктуконских монацито-железистых руд (содержание оксида железа ~ 50 %) [1]. Из-за фосфора этот тип руд не поддавался обогащению, поэтому к ним нельзя было просто применять китайскую технологию. Исследователи обратились к идее перевода железной составляющей в магнитную фракцию (*магнетит или металлическое железо*) путем смешивания руды с углем и последующего нагревания шихты в парах воды в течение 1 ч до 550 (*магнетит*) и 900-1200 °С (*металлическое железо*). Концентрат приобретал магнитные свойства достаточно легко, но разделения магнитной и немагнитной фракций не происходило.

Несмотря на применение полиградиентной магнитной сепарации, авторам не удалось отделить железо от РЗМ, которые практически равномерно были распределены между магнитной и немагнитной фракциями. Детальные электронно-микроскопические исследования на сканирующих электронных микроскопах во вторичных электронах (S-5500) и в обратно-отраженных со встроенным энергодисперсионным спектрометром для микрорентгеноспектрального анализа (TM-3000) фирмы Hitachi и рентгенофазовый анализ (ДРОН-3) показали исключительную срощенность фосфатов РЗМ с оксидами железа.

При понижении температуры восстановления железа до 400 °С разделение магнитной и немагнитной фракций улучшалось в несколько раз. Поэтому для получения магнитной массы из Чуктуконских монацито-железистых руд было принято решение применять другие процессы (механоактивацию стальными шарами в щелочи и электролиз в щелочной среде с получением железа на катоде), но не повышать температуру выше 200 °С.

Учитывая попытки других экспериментаторов разделить РЗМ и железо с помощью магнитной сепарации и аналогичные результаты собственных попыток, от сепарации магнитной и немагнитной фракций решено было отказаться и переключить своё внимание на химию железа с той же целью – найти селективную «брешь» в срощенности основных РЗ компонентов с железом.

Внимательно была проанализирована химия оксидов железа [2]. Отчетливо прослеживалась разница в классической химии Fe_2O_3 , FeO и Fe_3O_4 . Поскольку для восстановления Fe_2O_3 монооксидом углерода требуются достаточно низкие температуры (расчеты по компьютерной программе TERRA), а сам процесс восстановления легко контролируется, был опробован именно этот агент восстановления. К тому же монооксид углерода считается наиболее технологичным восстановителем железа.

Восстановление проходило при 350–400 °С в тонком слое разбавленным в 5 раз азотом угарным газом в течение 15 мин. Продукт приобретал черную окраску, становился магнитным и пирофорным. Было замечено, что растворение железа после короткой низкотемпературной обработки СО стало проходить очень легко, а при добавлении к раствору H_2O_2 цвет раствора резко менялся вследствие окисления Fe^{2+} . Высокая химическая активность Fe^{2+} в отношении разбавленной HCl имеет свое объяснение: FeO в большей мере основной оксид, чем Fe_2O_3 [3], поэтому первый даже при 7 °С в HCl растворяется на 30 %, а второй для своего растворения требует повышенных температур. При 70 °С под действием HCl (1:3) за 15 мин вся масса железа и 10–12 % РЗМ из обработанного восстановителем концентрата переходила в раствор.

Понижение температуры процесса до 25–18 °С дало неожиданный результат. Железо по-прежнему полностью переходило в раствор, а растворение РЗМ резко замедлилось (не более 5 % в сумме). Предварительное очень мягкое восстановление железа дало возможность

полностью «разорвать» сросшенность железа с РЗМ, благодаря образованию новой структуры (кубическая решетка FeO вместо гексагональной Fe₂O₃) в которой фосфатам РЗМ уже не было места. Дальнейший процесс растворения «освобожденного от РЗМ» FeO проходил стремительно, причем при температурах ниже комнатной, при которых фосфаты РЗМ растворялись незначительно. Картина процесса (HCl 1:3, время 1 ч, 22 °C) представлена в табл.

Сравнительные данные по растворению компонентов концентрата в разбавленной HCl до и после обработки CO (условия одинаковые)

Объект обработки кислотой	Доля металла в растворе, %				
	CeO ₂	La ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Исходный концентрат	3,5	5,0	4,7	0,3	1,3
Концентрат с восстановленным железом	22,3	9,0	11,7	97,7	26,1

Видно, что скорость растворения железа при комнатной температуре после восстановления возрастает более чем в 300 раз, при этом скорость растворения других элементов также возрастает, но в меньшее число раз (Al в 20, Ce в 6, а La в 2 раза). Железо переходит в раствор полностью (97,7–99,8 %) в виде FeCl₂, а не FeCl₃, что очень важно для последующей экстракции РЗМ, поскольку двухвалентное железо в отличие от трехвалентного не экстрагируется (коэффициент разделения ~ 1000). Отмытый водой нерастворимый остаток достаточно просто вскрывался известными способами.

Выводы: с помощью простой процедуры перевода железа из трехвалентного состояния в двухвалентное решена задача отделения сросшенного с РЗМ железа в монацитовых концентратах, не поддающихся обогащению известными методами.

Список литературы

1. Кузьмин В.И. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометалльных руд Чуктуконского месторождения / В.И. Кузьмин, Д.В. Кузьмин, А.М. Жижаяев // Ж. Сибирского федерального университета. Серия «Химия». 2013. Т. 6, № 3. С. 303–312.
2. Гринвуд Н. Химия элементов. Т. 2 / Н. Гринвуд, А. Эршно. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 670 с.
3. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. М.: «КолосС», 2006. 480 с.

References

1. Kuz'min V.I. Izuchenie veschestvennogo sostava i tehnologicheskikh svojstv redkometal'nyh rud Chuktukonskogo mestorozhdeniya / V.I. Kuz'min, D.V. Kuz'min, A.M. Zhizhaev // Zh. Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya «Himiya». 2013. T. 6, No 3. S. 303–312.
2. Grinvud N. Himiya `elementov. T. 2 / N. Grinvud, A. `Ershno. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2008. 670 s.
3. Lidin R.A. Himicheskie svojstva neorganicheskikh veschestv / R.A. Lidin, V.A. Molochko, L.L. Andreeva. M.: «Koloss», 2006. 480 s.

УДК 628.543

К ВОПРОСУ ОБ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЬСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГНИНА

Минаевская Людмила Владимировна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей, неорганической и элементарной органической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690950, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, E-mail: minaevskaylv@mail.ru

Щеголихина Нина Александровна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей, неорганической и элементарной органической химии, Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук, 690950, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, E-mail: shegolihinana@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью утилизации отходов (лигнина) гидролизного и целлюлозно-бумажного производства. Цель работы заключалась в исследовании теплотворной способности лигнина и фильтров из него, используемых в процессах сорбции нефтепродуктов и фенолов из сточных вод. При исследовании применялся метод сжигания образца лигнина в калориметрической бомбе с регистрацией теплорассеяния. Расчет теплоизлучения сгорания лигнина проводился по закону охлаждения Ньютона с поправкой на теплообмен, рассчитанной по формуле Ренье-Усова. Была проведена сравнительная характеристика теплотворной способности ГЛ, а также лигнинных фильтров содержащих нефтепродукты и фенол с теплотворной способностью других видов твердого топлива. Установлена целесообразность утилизации лигнинных фильтров в качестве калорийного топлива. Сорбированные на лигнине нефтепродукты и фенол повышают калорийность лигнина, значение которой приближается к значениям теплотворной способности горючих сланцев и каменных углей.

Ключевые слова: теплотворная способность, лигнин, утилизация, топливо.

ON THE UTILIZATION OF OIL CONTAINING LIGNIN

Lyudmila V. Minaevskaya, Ph.D., Associate Professor of General, inorganic chemistry, organoelement and Far Eastern Federal University, school of natural sciences, 8, Sukhanova Street, Vladivostok, 690950, Russia, E-mail: minaevskaylv@mail.ru

Nina A. Shchegolihina, Ph.D., Associate Professor of General, inorganic chemistry, organoelement and Far Eastern Federal University, school of natural sciences, 8, Sukhanova Street, Vladivostok, 690950, Russia, E-mail: shegolihinana@mail.ru

The relevance of the work is driven by the need to dispose of waste (lignin) hydrolytic and pulp and paper production. The aim of this work was to study the calorific value of lignin and the filters used in the processes of sorption of oil and phenol from wastewater. In the study of combustion method used a sample of lignin in the calorimetric bomb with registration teplorasseyaniya. Calculation of the thermal radiation of combustion lignin was carried out according to the law, Newton's cooling for heat transfer, calculated according to the formula of Rainier-Usova. Was carried out comparative characteristics of calorific value of CH and ligninnyh filters containing oil and phenol with a calorific value of other types of solid fuel. Appropriate disposal of ligninnyh filters as a caloric fuel. Adsorbed on the lignin during peat formation process oil and phenol increase the caloric content of the lignin, which is close to the values of the calorific value of oil shale and coal.

Key words: lignin, the calorific value of the waste, fuel.

Одним из направлений утилизации лигнина как отхода гидролизного производства является использование его в качестве твердого топлива [1]. Определен элементный состав гидролизного лигнина (ГЛ): 61 % (С); 4,8 % (Н); 34,2 % (О), который близок к элементному составу торфа. В ранее проведенной работе установлена высокая сорбционная способность ГЛ к фенолам и нефтепродуктам в процессе очистки сточных нефтьсодержащих и фенольных вод [2].

Целью данной работы являлось исследование утилизации фенолсодержащих (Л+Ф) и нефтьсодержащих (Л+Н) лигнинных фильтров в качестве топлива. Теплотворная способность исходного (чистого) ГЛ, а также лигнинных фильтров после использования их в соответствующих сорбционных процессах была определена методом сжигания в калориметрической бомбе брикета лигнина массой 1 г с регистрацией теплорассеяния через каждые 30 с и с точностью до 0,001 градус. Продолжительность измерения составляла 15 мин с учетом 31-го отсчета температуры. При вычислении результатов были введены

поправки: на показания термоматчика, на теплообмен с окружающей средой и теплоту горения крепежного зажима. Расчеты теплоизлучения сгорания (ΔH , кДж/кг) лигнина проводили по закону охлаждения Ньютона:

$$\Delta H = - \frac{K \cdot (T_K - T_0 + \Delta T) + \Delta H^* \cdot m^*}{m},$$

где: ΔH – энтальпия сгорания лигнина, кДж/кг; K – постоянная калориметра, кДж/град.; ΔH^* – энтальпия сгорания запала, кДж/кг; m^* – масса запальной проволоочки, кг; m – масса брикета сгоревшего лигнина, кг; T_0 – начальная температура главного периода; T_K – конечная температура главного периода; ΔT – поправка на теплообмен с окружающей средой, которая была рассчитана по формуле Щукорева с уточнением по формуле Ренье-Усова:

$$\Delta T = n \cdot V_0 + \frac{V_K - V_0}{T_K^\# - T_0^\#} \cdot \left(\frac{T_0 - T_K}{2} + \sum_1^{15} T - n \cdot T_0^\# \right),$$

где: n – число отсчетов температур за главный период; V_0 – средняя скорость изменения температуры за один 30-ти секундный интервал начального периода; V_K – средняя скорость изменения температуры за один 30-ти секундный интервал конечного периода; $T_K^\#$ – средняя температура калориметра за конечный период; $T_0^\#$ – средняя температура калориметра за начальный период.

Так как динамические сорбционные процессы на лигнинных фильтрах проводились из водной среды, то перед сжиганием фильтры подсушивались в стандартных условиях (298 К, 101,3 кПа) в течение 10 часов до постоянной массы и приведение в воздушно-сухое состояние, а затем брикетировались и сжигались. Сорбционная емкость лигнина в фильтрах, которая была определена ранее [2], составляла: по нефтепродуктам – $51 \cdot 10^3$ мг/кг; по фенолу – 640 мг/кг.

Теплотворная способность ($-\Delta H$, кДж/кг) лигнина и некоторых видов твердого топлива

Вид топлива	ГЛ	Л+Н	Л+Ф	Торф	Бурый уголь	Каменный уголь	Сланцы	Антрацит
$-\Delta H$, кДж/кг	26700	33100	32000	23200	27400	34300	30300	34300

Сравнительная характеристика теплотворной способности ГЛ, а также лигнинных фильтров содержащих нефтепродукты и фенол с теплотворной способностью других видов твердого топлива [3] показала целесообразность утилизировать лигнинные фильтры в качестве калорийного топлива. Сорбированные на лигнине нефтепродукты и фенол повышают калорийность лигнина, значение которой приближается к значениям теплотворной способности горючих сланцев и каменных углей.

Список литературы

1. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.:Лесная промышленность, 1983. 200 с.
2. Минаевская Л.В., Щеголихина Н.А. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2012.
3. Пелерман В.И. Краткий справочник химика. М.: Госхимиздат, 1964. 624 с.

References

1. Chudakov M.I. Promyshlennoe ispol'zovanie lignina. M.:Lesnaya promyshlennost', 1983. 200 s.
2. Minaevskaya L.V., Schegolihina N.A. // Izv. Vuzov. Himiya i himicheskaya tehnologiya. 2012.
3. Pelerman V.I. Kratkij spravochnik himika. M.: Goshimizdat, 1964. 624 s.

УДК 544.478.1

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Au–Cu/Al₂O₃

Михаленко Ирина Ивановна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, E-mail: imikhalenko@mail.ru

Пылинина Анна Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, E-mail: pylinina@list.ru

До Тхюи Май, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Актуальность темы настоящего исследования обусловлена тем, что нанесенные бинарные катализаторы часто демонстрируют кооперативный (синергетический) эффект. Поэтому представлялось целесообразным исследовать этот эффект в реакциях превращений этанола на кислотном носителе γ -Al₂O₃ с ионами Cu(+2) из Au(+3).

Цель работы заключалась в выяснении взаимного влияния меди и золота на активность Cu–Au/ γ -Al₂O₃ катализаторов в парофазных превращениях этанола.

Ключевые слова: дегидрирование и дегидратация этанола, золото, медь, нанесенные катализаторы.

ETHANOL CONVERSIONS OVER CATALYSTS Au–Cu/Al₂O₃

Irina I. Mikhaleiko, D.Sc., Professor of Physical and Colloidal Chemistry Department, Russian Peoples` Friendship University, Faculty of Physical-mathematical and Natural Science, 6, Mikluho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia, E-mail: imikhalenko@mail.ru

Anna I. Pylinina, Ph.D., Associate Professor of Physical and Colloidal Chemistry Department, Russian Peoples` Friendship University, Faculty of Physico-Mathematical and Natural Sciences, 6, Mikluho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia, E-mail: pylinina@list.ru

Do Thuy Mai, postgraduate student of Physical and Colloidal Chemistry Department, Russian Peoples` Friendship University, Faculty of Physico-Mathematical and Natural Sciences, 6, Mikluho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia

Key words: ethanol dehydrogenation and dehydration reactions, gold and copper supported alumina catalysts.

Получение ценных продуктов из этанола является перспективным направлением каталитической химии в связи с удешевлением производства биоэтанола как возобновляемого и экологически чистого источника органического сырья. Направление превращений спирта зависит от природы поверхности и внесенных добавок. Оксид алюминия является традиционным катализатором кислотного типа, на котором протекает дегидратация спирта с высоким выходом этилена $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ (1), представляющая коммерческий интерес [1]. В реакции межмолекулярной дегидратации $2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$ образуется диэтиловый эфир (2). Центры реакции окислительно-восстановительного типа (ионы переменной валентности) катализируют дегидрирование спирта – образование ацетальдегида $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$ (3). Наиболее активны в реакциях алифатических спиртов медьсодержащие катализаторы. Ранее было изучено влияние элементов Ag, Cu, Au, нанесенных на оксид циркония и оксид титана (анатаз) в дегидрировании/дегидратации бутанола и этанола [2,3]. Установлено, что вводимая добавка, а также плазмохимические обработки нанесенного катализатора влияют на селективность превращений этанола в паровой фазе.

Образцы с медью и золотом получали методом пропитки их солями оксидного носителя γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью 200 м²/г с последующей сушкой и прокаливанием при 450 °С в течение 1 часа. Концентрация растворов CuCl₂ и AlCl₃ соответствовала

получению одинакового атомного содержания вводимых элементов для моно- и бикомпонентных систем с атомным соотношением 3:1 и 1:3 для Cu:Au. Носитель подвергался тем же процедурам пропитки водой, сушки и прокаливания.

Активность катализаторов тестировали в проточной установке с хроматографическим анализом продуктов превращения этанола в смеси паров спирта с гелием при повышении температуры от 100 до 400 °С в микрореакторе, в котором образец массой 0,03 г был помещен на стеклянный фильтр, что исключало диффузионные ограничения.

Характеристики каталитической активности представлены на рис.1, 2 и в табл. Из рис. 2 видно, что на оксиде алюминия протекает только дегидратация спирта и температура равной селективности по олефину и эфиру (50 %) составляет 270 °С, тогда как у нанесенных катализаторов с пониженной кислотной функцией она на 100 °С выше. Оксид алюминия был самым активным в образовании олефина. После нанесения меди и золота на поверхности Al_2O_3 появляются центры, способные к восстановлению-реокислению (лимитирующая стадия дегидрирования спирта) и из всех катализаторов наибольшая активность по выходу альдегида у образца 3Cu-1Au/ Al_2O_3 (рис. 2, в). Из гистограммы видно, что добавка «неактивного» золота к меди увеличивает выход альдегида, как и добавка более активной меди к золоту, т.е. в бинарных системах в реакции дегидрирования наблюдается синергетический эффект. Однако, на выход этилена второй компонент не влияет (3Cu-1Au) или немного его снижает (1Cu-3Au).

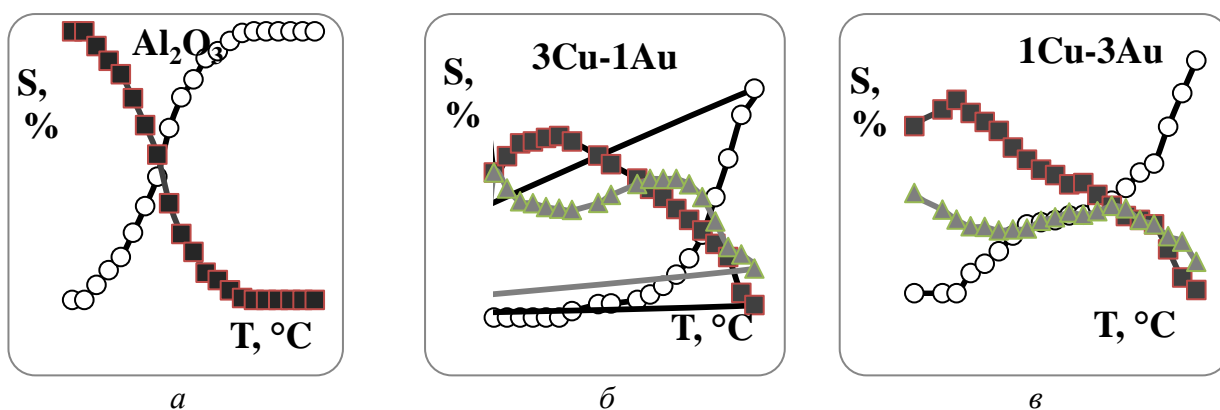


Рис. 1. Температурные зависимости селективности по олефину (о), диэтиловому эфиру (□) и ацетальдегиду (Δ) на носителе $\gamma-Al_2O_3$ (а) и бикомпонентных катализаторах (б, в)

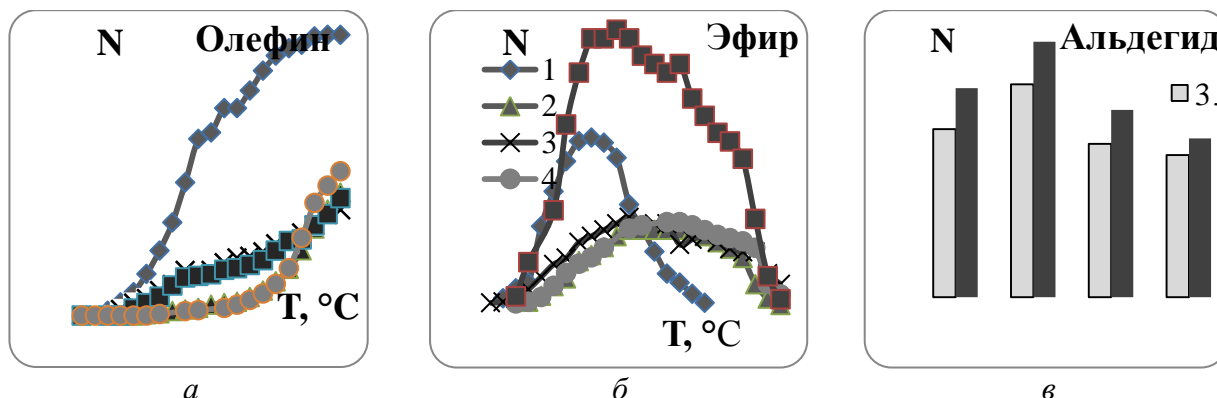


Рис. 2. Температурные зависимости выхода продуктов (N, $\mu\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) реакций дегидратации (а, б) и его сравнение для реакции дегидрирования при двух температурах реакции (в):
1 – Al_2O_3 , 2 – Cu, 3 – Au, 4 – 3Cu-1Au, 5 – 1Cu-3Au

Опытные энергии активации образования продуктов (кДж/моль) из C₂H₅OH

продукт	образцы катализаторов				
	1	2	3	4	5
	Al ₂ O ₃	Cu	Au	3Cu–1Au	1Cu–3Au
эфир	121	141	116	151	88
олефин	107	82	75	91	90
альдегид	нет	61	123	125	48

Важным результатом является многократное увеличение скорости образования эфира на катализаторе 1Cu–3Au/Al₂O₃ (рис. 2, б), превосходящем по активности Al₂O₃. Зависимости выхода эфира проходят через максимум при температурах 250–320 °С, выше которых начинается реакция образования этилена. У активных образцов Al₂O₃ и 1Cu–3Au/Al₂O₃ положение максимума на 50–70° ниже по сравнению с Au, Cu и 3Cu–3Au.

Аррениуссовские зависимости для соответствующей области температур с низкой конверсией позволили рассчитать опытные энергии активации образования продуктов E_a. Из таблицы видно, что у системы 1Cu–3Au самая низкая E_a образования эфира, что и определяет её самую высокую активность в реакции межмолекулярной дегидратации этанола. В случае этилена такого эффекта нет, но можно отметить, что у образцов Cu/Al₂O₃ и Au/Al₂O₃ значения E_a ниже на 25–30 % относительно Al₂O₃.

В реакции образования альдегида на медь-содержащих катализаторах также наблюдается уменьшение энергии активации на катализаторе 4 по сравнению с катализатором 2, следовательно, на бинарных центрах Cu–Au прочность связи молекул адсорбированного спирта повышена, что и определяет их более высокую активность в дегидрировании этанола. Это возможно связано с наличием восстановленной формы Au⁰, обнаруженной в исходных (до катализа) образцах с золотом методом РФА.

Таким образом, в реакциях получения альдегида и диэтилового эфира из этанола на катализаторах с медью и золотом, нанесенных на γ-Al₂O₃, имеет место кооперативный эффект, связанный с понижением E_a реакции в присутствии второго компонента.

Список литературы

- Denise Fan, Der-Jong Dai and Ho-Shing Wu. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations // *Materials*. 2013. Vol. 6. P.101–115.
- Пылинина А.И., Михаленко И.И. Активация Cu-, Ag-, Au/ZrO₂ катализаторов дегидрирования спиртов низкотемпературной плазмой кислорода и водорода // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2013. Т.49. № 1. С. 60–63.
- До Тхюи Май, Михаленко И.И., Пылинина А.И. Парофазные превращения этанола на Ag, Cu, Au/TiO₂ // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88. № 10. С. 1475–1481.

References

- Denise Fan, Der-Jong Dai and Ho-Shing Wu. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations // *Materials*. 2013. Vol. 6. P.101–115.
- Pylinina A.I., Mikhalenko I.I. Activation of Cu-, Ag-, Au/ZrO₂ catalysts for dehydrogenation of alcohols by low temperature oxygen and hydrogen plasma // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2010. Vol.49, No 1. P. 65–69.
- Mai Do Tkhyui, Mikhalenko I.I., Pylinina A.I. Hydrothermal ethanol conversion on Ag, Cu, Au/TiO₂ // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014. Vol. 88, No 10. P.1637–1642.

УДК 544.478.1

АНАЛИЗ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ Pt/Ti ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Мокбель Салех Мохаммед (Йемен), аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Колосов Евгений Николаевич, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Михаленко Ирина Ивановна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, E-mail: imikhlenko@mail.ru

Актуальность темы связана с разработкой способа уменьшения содержания в водной среде хлорорганических веществ (моно-, ди-, трихлорфенолов), которые относятся к наиболее распространенным и экологически опасным загрязнителям из-за высокой токсичности и канцерогенности. Хлорфенолы имеют низкое значение ПДК (до 0,1 мкг/л в воде), что затрудняет их количественное определение, они очень устойчивы к разложению, поэтому поиску эффективных методов деградации хлорфенолов, в том числе и путем электрокаталитического окисления, уделяется большое внимание [1].

Ключевые слова: хлорфенол, электрокаталитическое окисление, зарядовые состояния платины на поверхности Pt/Ti-электрокатализаторов.

THE XPS ANALYSIS OF Pt ELECTROCATALYSTS' SURFACE COMPOSITION

Mogbel Saleh Mhohamed (Yemen), postgraduate student of Physical and Colloidal Chemistry Department, Russian Peoples' Friendship University, Faculty of Physico-Mathematical and Natural Sciences, 6, Mikluho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia

Evgenyi N. Kolosov, Ph.D., Associate Professor of Physical and Colloidal Chemistry Department, Russian Peoples' Friendship University, Faculty of Physico-Mathematical and Natural Sciences, 6, Mikluho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia

Irina I. Mikhalenko, D.Sc., Professor of Physical and Colloidal Chemistry Department, Russian Peoples' Friendship University, Faculty of Physical-mathematical and Natural Science, 6, Mikluho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia, E-mail: imikhlenko@mail.ru

Key words: chlorphenol, electrocatalytic oxidation, platinum charges on the surface of Pt/Ti-electrocatalysts

Состав поверхности гетерогенных катализаторов до и после воздействия реакционной среды существенно отличается. Так, при электрокаталитического окисления хлорфенолов в присутствии серной кислоты можно ожидать образование поверхностных серосодержащих и хлорсодержащих соединений с металлом, что снижает долю активных центров катализа. Элементный состав и зарядовые состояния атомов поверхностного слоя зависят от методики приготовления и условий проведения опытов [2]. Были приготовлены Pt-содержащие Ti-электроды и охарактеризованы их электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии. Электроосаждение платины на Ti-фольгу (99,9 %) проводили из раствора $K_2[Pt(NO_3)_2]$ одинаковой концентрации с различной длительностью 1,5, 2 и 4 ч. Количество платины составило 10, 15, 38 вес. % от титана (данные рентгенофлуоресцентной спектроскопии). Представлялось важным определить влияние содержания Pt на элементный состав поверхности и зарядовое состояние платины в Pt/Ti-электрокатализаторах после окисления хлорфенолов в водной среде в присутствии серной кислоты при 25 °С.

Цель работы – методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проанализировать состав поверхностного слоя и определить соотношение разных зарядовых

форм платины в образцах Pt/Ti-электрокатализаторов с разным объемным соотношением Pt/Ti.

У образца с 38 % Pt атомное содержание платины на поверхности было наименьшим, а РФЭ-спектр платины шумным, что видно из результатов табл.1. Поверхностное содержание титана не уменьшалось, а увеличивалось с ростом количества нанесенной платины. Наибольшая концентрация платины в поверхностном слое катализатора была у образца 2 и составила 2,5 ат. %. У этого же образца мы видим самое высокое содержание серы, хлора и кислорода на поверхности, что может свидетельствовать о стабилизации платины на поверхности в виде оксидной и сульфидной форм (PtO, PtO₂, PtS).

Таблица 1

Концентрации элементов на поверхности, рассчитанные по обзорному спектру

№	Образец	O	C	N	Cl	S	Si	Na	Pt	Ti
1	Pt 10 %	13,8	79,4	3,2	0,2	1,5	0,8	–	1,1	–
2	Pt 15 %	27,6	56,9	7,7	1,6	3,1	0,2	0,2	2,5	0,2
3	Pt 38 %	18,2	75,2	3,7	0,4	0,9	1,0	0,1	<0,1	0,4

На рис. 1 показан спектр дуплета Pt4f, из которого разложением на компоненты для возможных степеней окисления Pt⁺², Pt⁺⁴ и металлической платины Pt⁰ определялись доли атомов платины (β) в этих зарядовых состояниях. Значения энергии связи и значения β для трех исследованных образцов приведены в табл.2.

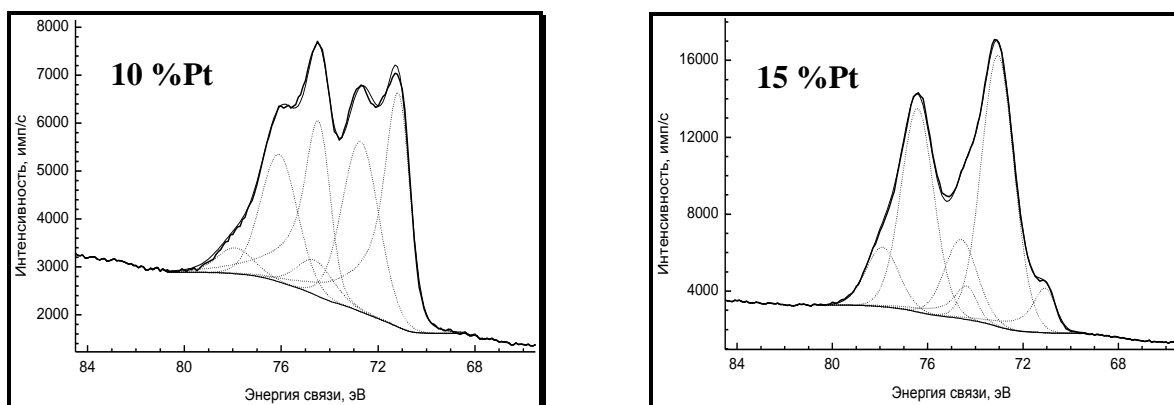


Рис.1. РФЭ-спектр Pt4f-электронов образцов электрокатализаторов 1 и 2

Таблица 2

Доли атомов платины разной степени окисления (β %)

Степень окисления	образец 1 – Pt 10 %			образец 2 – Pt 15 %			образец 3 – Pt 38 %		
	E _{связи} , эВ		β %	E _{связи} , эВ		β %	E _{связи} , эВ		β %
	Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}		Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}		Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}	
Pt ⁰	71.1	74.4	51	71.0	74.3	10	71.0	74.3	43
Pt ⁺²	72.7	76.1	41	73.1	76.4	70	73.4	76.8	42
Pt ⁺⁴	74.6	77.9	8	74.6	77.9	20	74.4	77.7	15

Из таблицы следует, что у образца с наименьшим содержанием платины преобладает восстановленная до металла форма Pt⁰ и близкая ей по количеству полуокисленная форма Pt⁺². Доля платины в степени окисления +4 составляет менее 10%. Аналогичный результат по соотношениям мы видим и у образца 3. Доли Pt⁰ и Pt⁺² приблизительно одинаковые и равны ~42%, а атомный процент Pt⁺⁴ увеличился в 2 раза по сравнению с образцом 1.

Противоположный результат получен для образца 2, у которого наибольшая доля заряженных ионных форм платины (суммарно 90 %).

Ниже приводятся скорости электроокисления хлорфенолов (ХФ), полученные на основании УФ-спектров поглощения реакционных растворов. По уменьшению интенсивности полосы поглощения ХФ ($\lambda = 220$ нм) во времени реакции рассчитывались скорости окисления ХФ до бензохинонов. Длительность реакции составляла несколько часов. Температура реакции – 25 °С. Ниже приведен пример для 2,4-дихлорфенола при его начальной концентрации в растворе $C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 3

Скорости окисления дихлорфенола W в моль/(л·с) на Pt/Ti-электрокатализаторах

образец 1 – Pt 10 %	образец 2 – Pt 15 %	образец 3 – Pt 38 %
$5,7 \cdot 10^{-8}$	$3,55 \cdot 10^{-8}$	$6,18 \cdot 10^{-8}$

Из данных таблицы видно, что наименьшую активность имеет образец 2: скорость реакции электроокисления в 1,6 и 1,75 раз меньше по сравнению с образцами 1 и 3 соответственно. Значения скорости реакции коррелируют с соотношением восстановленной (Pt^0) и окисленной (Pt^{+2}) форм платины на поверхности электрокатализатора, что видно из рис. 2.

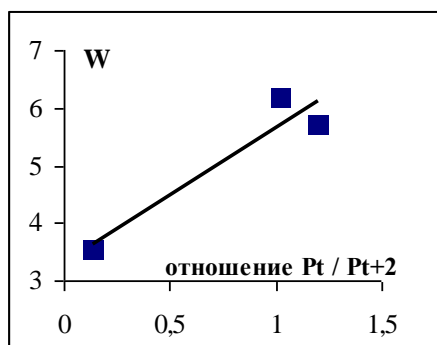


Рис.2. Зависимость скорости реакции от соотношения восстановленной (Pt^0) и окисленной (Pt^{+2}) форм платины на поверхности электрокатализатора

Таким образом, установлено, что брутто-состав исходного Pt/Ti-электрода и поверхностный состав Pt/Ti-электрокатализаторов, исследованных методом РФЭС, существенно отличается. Установлено, что скорость реакции окисления снижается с уменьшением доли Pt^0 (увеличением содержания Pt^{+2}) на поверхности: наибольшая скорость электроокисления дихлорфенола у образцов с одинаковым содержанием форм Pt^0 и Pt^{+2} , т.е. отношением $Pt^0/Pt^{+2} = 1-1,2$.

Авторы выражают благодарность декану Химического факультета МГУ, академику В.В. Лунину за предоставленную возможность использовать оборудование центра коллективного пользования химического факультета МГУ, а также канд. физ.-мат. наук К.И. Маслакову за выполненные исследования.

Список литературы

1. Гутьеррес Портилла Джонни Вилард Фернандо. Электрокаталитическое окисление 2,4-дихлорфеноксисульфоновой кислоты и её натриевой соли с использованием платиносодержащих электродов и анодов, содержащих SnO_2 . Кандидатская диссертация. РУДН. 2011.
2. Georgios Kokkinidis Aristotle University of Thessaloniki (Greece), Pt-M and Au-M bimetallicelectrocatalysts (M = Pb, Cu, Fe, Co, Ni), prepared by a galvanic replacement process.
http://www.elch.chem.msu.ru/rus/chteniya/f34_kokkinidis.pdf

References

1. Gut'erres Portilla Dzhonni Vilard Fernando. `Elektrokataliticheskoe okislenie 2,4-dihlorfenoksiuksusnoj kisloty i ee natrievoy soli s ispol'zovaniem platinosoderzhaschih `elektrodov i anodov, soderzhaschih SnO₂. Kandidatskaya dissertaciya. RUDN. 2011.
2. Georgios Kokkinidis Aristotle University of Thessaloniki (Greece), Pt-M and Au-M bimetallicelectrocatalysts (M = Pb, Cu, Fe, Co, Ni), prepared by a galvanic replacement process.
http://www.elch.chem.msu.ru/rus/chteniya/f34_kokkinidis.pdf

УДК 546.05. 621.357'12)

ОДНОВРЕМЕННЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЕЙ – ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПЕРБОРАТА НАТРИЯ И ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Николеишвили Паата Отарович, академический доктор наук, старший науч. сотр., институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили, лаборатория электрохимии и электрометаллургии, 0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11, E-mail: nikoleishvili@gmail.com

Цурцумия Гигла Андреевич, академический доктор наук, старший науч. сотр., институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили, лаборатория электрохимии и электрометаллургии, 0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11, E-mail: giglat@hotmail.com

Авалиани Марина Аполлоновна, академический доктор наук, старший науч. сотр., институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили, лаборатория химической переработки местных ископаемых и минерального сырья, 0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11, E-mail: avaliani21@hotmail.com

Квеселава Валентина Михайловна, академический доктор наук, старший науч. сотр., институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили, лаборатория электрохимии и электрометаллургии, 0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11, E-mail: kveselava@yandex.ru

Горелишвили Георгий Гурамович, академический доктор наук, старший науч. сотр., институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили, лаборатория электрохимии и электрометаллургии, 0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11, E-mail: georgigorelishvili@gmail.com

Куртанидзе Русудан Роландовна, академический доктор наук, старший науч. сотр., институт неорганической химии и электрохимии Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили, лаборатория электрохимии и электрометаллургии, 0186, Грузия, Тбилиси, ул. Миндели 11, E-mail: rusudankurtanidze@gmail.com

Актуальность работы можно объяснить значимостью развития энерго- и ресурсосберегающих технологий, использующих экологически безопасные методы. Представленный материал включает в себя исследование совместной генерации пероксида водорода (H₂O₂), пербората натрия (NaBO₂·H₂O₂·3H₂O) и гипохлорита натрия (NaClO) в электролизере фильтр-прессного типа с рациональной утилизацией как катодного, так и анодного токов. Электрогенерация H₂O₂ осуществляется на газ-диффузионном катоде (GDE), покрытом сажей Black Pearls 2000 (BP 2000), образование NaBO₂·H₂O₂·3H₂O – в катодном пространстве в результате взаимодействия H₂O₂ с метаборатом электролита и NaClO – на неизнашиваемом аноде (dimensionally stable anode – DSA). В указанных процессах при получении целевого продукта (H₂O₂) потреблялась лишь часть электроэнергии, другая часть расходовалась на аноде на выделение кислорода в атмосферу. С целью эффективного подхода к проблеме и рационального использования анодного тока нами предпринята попытка реализации в одном электролизере одновременного получения окислителей – пероксида водорода или его производного – пербората натрия в катодном пространстве и гипохлорита натрия на аноде.

Основной целью исследования является развитие оригинальных методов и дизайна оригинального электрохимического реактора для локальной генерации H₂O₂ совместно с перборатом и гипохлоритом натрия. В контексте исследования запланирована схема извлечения NaBO₂·H₂O₂·3H₂O из реактора.

Методы, использованные в исследовании: электросинтез окислителей в электролизере фильтр-прессного типа с анионообменной мембраной, аналитический химический контроль продуктов, рентгенофазовый анализ.

Результаты и выводы: установлена возможность одновременного электросинтеза H_2O_2 , $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и NaClO в электролизере фильтр-прессного типа. Условия работы: катод – GDE, анод – DSA, мембрана – AMI 7001S, католит – щелочной раствор метабората натрия ($0.7\text{M NaBO}_2 + 0.3\text{M NaOH}$), анолит – щелочной раствор хлорида натрия ($0,5\text{ M NaCl} + 0,3\text{ M NaOH}$), температура – $28\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$. Выход по току H_2O_2 (соответственно и $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) после 3 – часового электролиза составил 67 %, NaClO – 71 %, расход электроэнергии на получение $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 1.8 кВтч кг^{-1} , на образование NaClO – 3.6 кВтч кг^{-1} .

Ключевые слова: электролиз, синтез, пероксид водорода, перборат натрия, гипохлорит натрия, газ-диффузионный катод, неизнашиваемый анод (DSA), анионообменная мембрана.

ELECTROSYNTHESIS OF OXIDIZERS – HYDROGEN PEROXIDE, SODIUM PERBORATE AND SODIUM HYPOCHLORITE

Paata O. Nikoleishvili, D.Sc, Senior Researcher, Department of Electrochemistry and Electrometallurgy of Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhiishvili Tbilisi State University, 11, Mindeli Avenue, Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail: nikoleishvili@gmail.com

Gigla S. Tsurtsunia, D.Sc, Head of Department, Department of Electrochemistry and Electrometallurgy of Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhiishvili Tbilisi State University, 11, Mindeli Avenue, Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail: giglat@hotmail.com

Marina A. Avaliani, D.Sc, Senior Researcher, Department of Electrochemistry and Electrometallurgy of Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhiishvili Tbilisi State University, 11, Mindeli Avenue, Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail: avaliani21@hotmail.com

Valentina M. Kveselava, D.Sc, Senior Researcher, Department of Electrochemistry and Electrometallurgy of Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhiishvili Tbilisi State University, 11, Mindeli Avenue, Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail: kveselava@yandex.ru

Georgi F. Gorelishvili, D.Sc, Senior Researcher, Department of Electrochemistry and Electrometallurgy of Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhiishvili Tbilisi State University, 11, Mindeli Avenue, Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail: georgigorelishvili@gmail.com

Rusudan R. Kurtanidze, D.Sc, Researcher, Department of Electrochemistry and Electrometallurgy of Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhiishvili Tbilisi State University, 11, Mindeli Avenue, Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail: rusudankurtanidze@gmail.com

Last decennaries importance of energy-efficient and resource-saving technologies using ecological safety methods are out of any doubt which explains the relevance of the presented study; the latter is directed to the simultaneous generation of hydrogen peroxide (H_2O_2) at the gas-diffusion electrodes (GDE) covered by Black Pearls 2000 (BP 2000) or sodium perborate ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in cathode compartment and sodium hypochlorite (NaClO) at an dimensionally stable anode (DSA). In this mentioned processes only a part of an energy is consumed for production of goal product (H_2O_2) in the course of electrolysis, other part is used for oxygen (O_2) formation (at anode). The goal of this work – efficient approach to the problem of total application of energy during the process of co-generation; To decrease the price cost of the product we carried out the investigations to establish the possibility for realization of combined simultaneous electrosynthesis of H_2O_2 , $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and NaClO .

The main aim of the study is the development and design of original methods and electrochemical reactor for the combined on-site generation of H_2O_2 at the cathode $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in the cathodic chamber and NaClO at anode. In the context of the research the scheme for the extraction of $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from the reactor was scheduled.

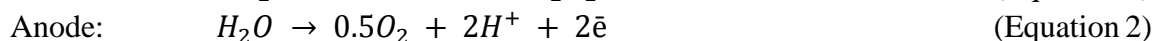
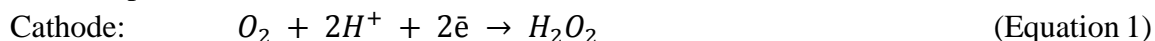
The methods used in the study: electro-synthesis of oxidizers in filter-press type electrolyzer divided by anion-exchange membrane; analytical control of products; X-ray phase analysis.

The results: Feasibility of simultaneous electro-synthesis of hydrogen peroxide at a cathode, sodium perborate in a catholyte and sodium hypochlorite at an anode was established in filter-press type electrolyser divided by anion-exchange membrane AMI 7001S by the use of gas-diffusion cathode and DSA. Operating conditions: catholyte – alkaline solution of sodium metaborate ($0,7\text{ M NaBO}_2 + 0,3\text{ M NaOH}$), anolyte – alkaline solution of sodium chloride ($0,5\text{ M NaCl} + 0,3\text{ M NaOH}$), temperature – $28\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$. Current efficiency of H_2O_2 (and respectively of $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in 3 hours of electrolysis comprises 67 %, NaClO – 71 %; power consumption for production of $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comprised $1,8\text{ kWh kg}^{-1}$, for NaClO – $3,6\text{ kWh kg}^{-1}$.

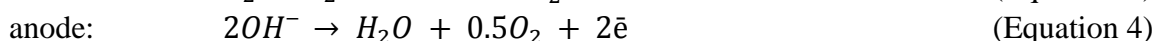
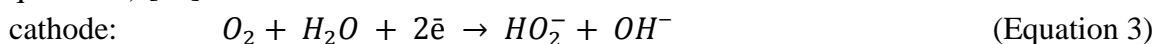
Key words: Electrolysis, Synthesis, Hydrogen peroxide; Sodium perborate; Sodium hypochlorite; Gas-diffusion cathode; Dimensionally stable anode DSA; Anion-exchange membrane.

Hydrogen peroxide and its derivatives (percarbonates, perborates etc.) as well as halogenoxide compounds are among the strong oxidizers of large-scale industrial chemicals) [1]. Annually 2.2 million tons only of hydrogen peroxide is used in medicine, in everyday life as antiseptics and a disinfectant, in pulp and paper industry and in detergents as bleacher, in the technology of wastewaters treatment etc. [2–4]. Along with ozone and oxygen, H₂O₂ is eco-safe oxidizer which forms oxygen and water at reduction) [5]. Moreover, hydrogen peroxide can be a source of formation of OH[•] radicals which are the most strong oxidizers after fluorine (E⁰ = 2.8 V) [6–9].

Nowadays world production of hydrogen peroxide is based on catalytic reduction of organic solution of alkylanthraquinone by hydrogen-containing gas in the presence of a catalyst with a formation of alkylanthrahydroquinone and its further oxidation by oxygen or air up to hydrogen peroxide which is extracted by water. The main disadvantages of this process are its unsafety and profitableness only at large-scale production [10–12]. Therefore an elaboration of small autonomous plants for production of hydrogen peroxide immediately in consumption place is of specific interest. Generation of hydrogen peroxide by electrochemical method by two-electron reduction at carbon gas-diffusion cathode is one of the efficient ways of resolution of this problem (Equation 1). Research of electro-generation of H₂O₂ in acid media has been performed and described in several publications [13–15].



Hydrogen peroxide can be synthesized in neutral or alkaline media in electrochemical cell by reaction (Equation 3) [16]:



In all above-mentioned processes only a part of an energy is consumed for production of goal product (H₂O₂) in the course of electrolysis, other part is used for oxygen formation (at anode). To decrease the price cost of the product we carried out the investigations to establish the possibility for realization of combined simultaneous electrosynthesis of the oxidizers: hydrogen peroxide at gas-diffusion cathode and/or sodium perborate in cathode compartment and sodium hypochlorite at DSA.

An electrolyte for obtaining of sodium perborate by indirect electrochemical way was prepared by mixing of 0,7 M solution of boric acid or 0,2 M solution of sodium tetraborate with sodium hydroxide of various concentrations (0,3–2,6 M) at the temperature of 60 °C by reactions [16]:



or



Prepared solution was cooled at 20–25 °C and was fed by pump in intermediate vessel of catholyte circulation cycle. Crystals of sodium perborate were identified by X-ray phase analysis by means of “DRON-3M” diffractometer using of CuK α radiation in monochromatic conditions. Concentration of hydrogen peroxide was determined by titration using standard solution of 0.1M KMnO₄ and it was recalculated for sodium perborate. Current efficiencies were calculated by obtained data:

$$\eta_{prod.} = m_{real.} \cdot 100 / qI\tau (\%), \quad (\text{Equation 7})$$

where $\eta_{prod.}$ – current efficiency of product (%); $m_{real.}$ – real weight of product, (g); q – electrochemical equivalent of products; I – supplied current (A); τ – time of electrolysis (h). The concentrations of OH[–] and ClO[–] were determined by standard neutralization and iodometric methods, respectively.

Carbon cloth covered by ‘Black Pearls 2000’ (Sweden Company Electro Cell AB) was used as a cathode. An anode was meshed titanium plate, coated with mixed $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ oxide layers (TECHWIN Co. LTD, South Korea). Anion-exchange membranes MA-40 (Russia), AMI 7001S (USA) and cation-exchange membrane MK-40 (Russia) were tested for the separation of anode and cathode compartments. Based on experimental requirements oxygen or air was supplied to the electrolyzer from air fen.

Measurements of current, voltage and pH were carried out using M2015 ammeter, M106 high-impedance voltmeter and MP512 (SANXIN, China), respectively.

Principal scheme of the electrochemical cell is shown in the Fig. 1, where (1) is GDE, (2) – anode, (3) – ion-exchange membranes, (4) and (5) – cathode and anode distributors, respectively. Electrodes were pressed between rubber gaskets (8); oxygen (or air) was supplied through 10x10x0.2 cm size gas chamber (6) and stainless steel mesh, which served as current feeder to the reverse side of O_2 -diffusion cathode (7); 9 – PTFE plates; 10 – stainless steel plates.

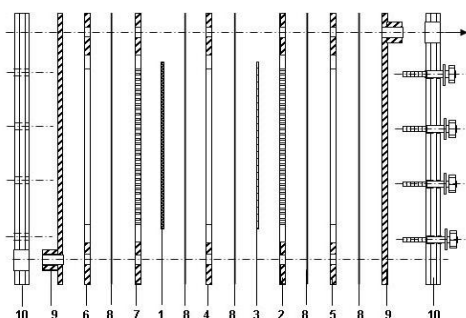


Fig. 1. Location of cell components

The schematic diagram of the experimental setup used in the study is shown in Fig. 2. The electrochemical cell consists of anolyte and catholyte circuits and $\text{NaBO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystallization line. During the electro-synthesis the catholyte circulated through the first tank. After the saturation of solution with sodium perborate, catholyte was transferred to crystallization circuit by turning of the three-way stopcock valve. At the same time circulation of electrolyte between the second tank and electrochemical cell was started. Saturated electrolyte was transferred to crystallizer by free flow, where it was cooled to temperature 20 °C by cooling system. Obtained suspension was filtrated, thereafter mother liquor was transferred to a correction tank, where specific amount of NaBO_2 and water was added. Corrected solution was fed to cathode compartment through the first tank and cycle was continued. Damp crystals of $\text{NaBO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as an obtained product were downloaded from the filtration unit to the dryer. In order to avoid decomposition of a product, after drying at 95–100 °C, $\text{NaBO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was packed in container well isolated from environment.

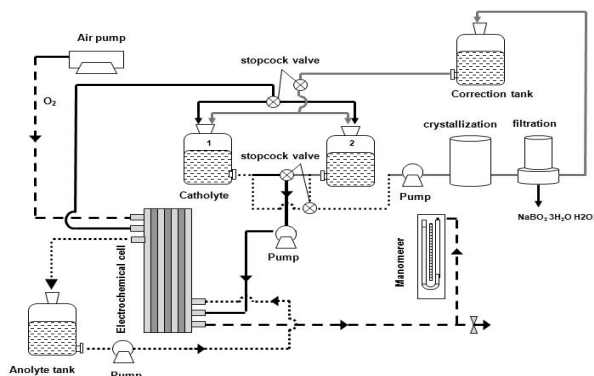


Fig. 2. The experimental setup of generation of H_2O_2 , $\text{NaBO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and NaClO

Anolyte solution was circulated through the anode compartment of electrochemical cell to corresponding tank by pump. In the course of electro-synthesis of NaClO in alkaline media OH⁻ ions as well as Cl⁻ ions were consumed by the following reaction with a formation of hypochlorite-ion:



Influence of nature of a membrane on the electro-generation of H₂O₂ at the cathode and NaClO at the anode.

Cation-exchange membrane MK-40 and anion-exchange membranes MA-40 and AMI-7001S were tested as dividers of anode and cathode compartments of the electrochemical cell. In case of MK-40 cation-exchange membrane, 0,5M Na₂SO₄ was used as a catholyte and (1 M NaCl + 0,5M NaOH) – as an anolyte. Air was fed to cathode gas chamber by air pump at the pressure of 350–400 Pa. Current density comprised 0,07 A cm⁻², cell voltage – 5,5 V. In the course of electro-synthesis of NaClO at an anode OH⁻ and Cl⁻ ions were expended and an equivalent amount of Na⁺ ions was penetrated in cathode compartment through a membrane and neutralized HO₂⁻ and OH⁻ anions, formed at cathode reaction (Equation 3). As a result, anolyte pH was decreased whereas catholyte pH was increased. Current efficiency of HO₂⁻ over one hour varied from 90 % to 85 % and of NaClO – from 70 % to 2 % (Fig.3).

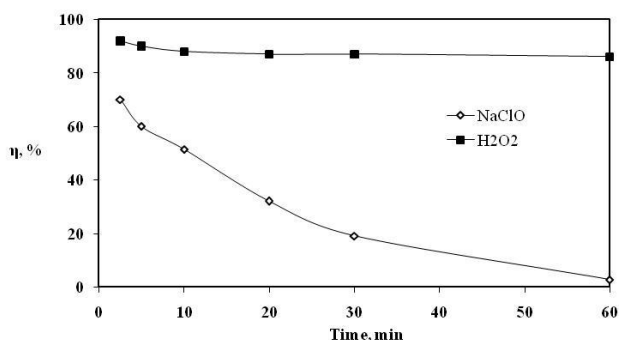


Fig. 3. Dependence of current efficiencies of H₂O₂ (in the catholyte) and of NaClO (in anolyte) on time in electrolyzer with cation-exchange membrane MK-40

Sharp decrease of current efficiency of NaClO may be explained by oxidation of Cl⁻ to Cl₂ (Equation 9) and by further hydrolysis of obtained chlorine with a formation of HCl and HClO (Equation 10, Fig. 4).

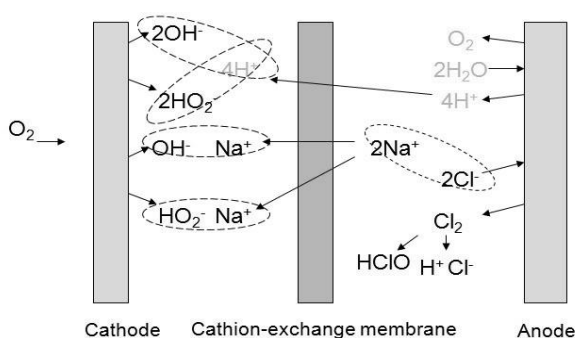
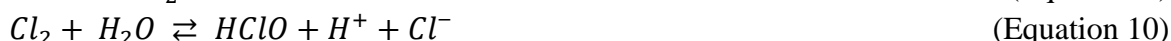


Fig. 4. Scheme of migration of ions in the electrolyzer with cation-exchange membrane (anolyte did not contain alkaline)

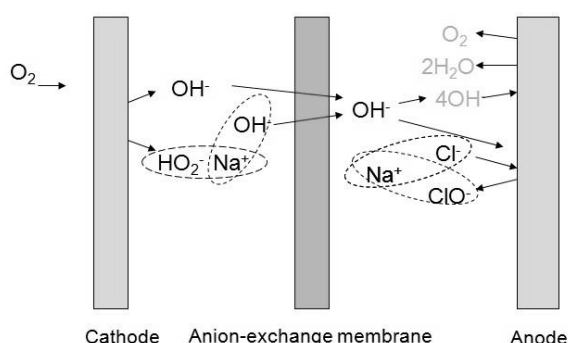


Fig. 5. Scheme of migration of ions in the electrolyzer with anion-exchange membrane

The following experiments were carried out in electrochemical cells divided by anion-exchange membranes MA-40 and AMI 7001S, other experimental conditions were similar to the

above data. OH^- ions formed by reduction of O_2 (Equation 3) penetrate to anode compartment through anion-exchange membrane and partially participate, together with Cl^- , in oxidation reaction with a formation of ClO^- (Equation 8); another part is oxidized to O_2 and H_2O (Fig. 5).

As shown in Fig. 6, current efficiency of H_2O_2 decreased from 92 % to 81 % in 180 min operation of electrochemical cell, in the same period current efficiency of ClO^- varied from 85 % to 71 %.

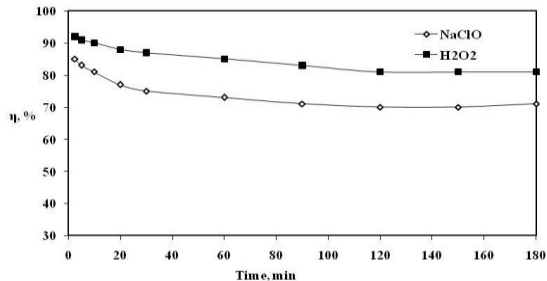


Fig. 6. Dependence of current efficiencies of H_2O_2 (in the catholyte) and of NaClO (in anolyte) on time in electrolyzer with anion-exchange membrane AMI 7001S

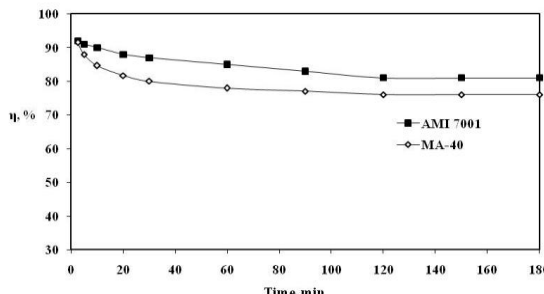


Fig. 7. Current efficiencies of H_2O_2 in the electrolyzer equipped by anion-exchange membranes AMI 7001S and MA-40

Comparison of the operation of anion-exchange membranes MA-40 and AMI 7001S at fulfilling of similar experimental conditions has shown that at the use of a membrane AMI 7001S cell voltage decreased by 0,9 V (3,6 V instead of 4,5 V) and current efficiency of OH_2^- is higher than for a membrane MA-40 (Fig. 7).

This fact may be explained by higher selectivity of AMI 7001S. Diffusion of ClO^- through the membrane AMI 7001S is lesser, therefore current efficiency of NaClO is higher by 3–5 % that at the use of a membrane MA-40 (Fig. 8). Specific consumption of electric power at the use of a MA-40 membrane comprised 9,1 kWh kg^{-1} and for AMI 7001S membrane – 4,6 kWh kg^{-1} .

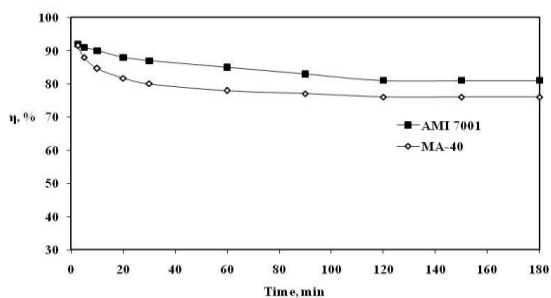


Fig. 8. Influence of AMI 7001S and MA-40 anion-exchange membranes on current efficiency of NaClO

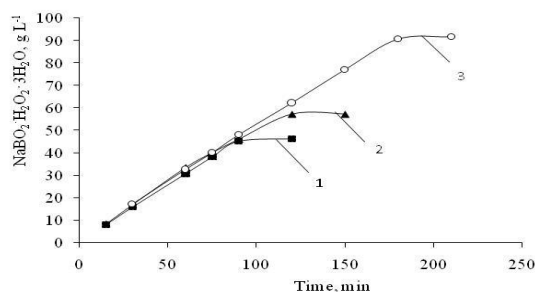
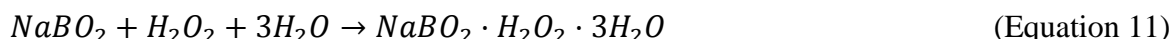


Fig. 9. Dependence of saturation of electrolyte with sodium perborate upon the time from concentration of NaOH ($i = 0,07 \text{ A cm}^{-2}$): 1 – 0,3 M NaOH ; 2 – 0,8 M NaOH ; 3 – 1,3 M NaOH

Generation of sodium perborate in catholyte

Synthesis of sodium perborate was carried out at the setup presented in Fig. 2, where H_2O_2 obtained at a cathode reacted with sodium metaborate in alkaline-metaborate solution by the reaction:

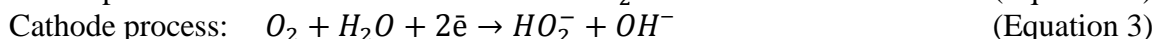
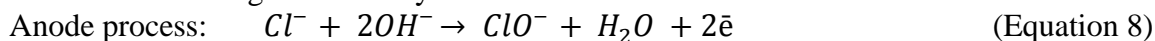


Study of preparation of $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in metaborate electrolyte at various content of sodium hydroxide (0,3–1,3 M) and at current density $0,07 \text{ A cm}^{-2}$ and temperature 28–30 °C has shown that an increase of alkaline concentration enhances the solubility of sodium perborate. At the presence of 0,3 M NaOH in a catholyte the crystals of $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ began to separate at attaining of their concentration to 45 g L^{-1} , at the presence of 0,8 M and 1,3 M NaOH – to 55 g

L⁻¹ and 89 g L⁻¹, respectively (Fig. 9). Obtained saturated perborate solution was fed for cooling (to 20⁰C) into crystallizer. Obtained pulp was filtered, a precipitate was washed and dried at 100 °C.

Generation of sodium perborate in catholyte and sodium hypochlorite in anolyte

Feasibility of simultaneous preparation of sodium perborate in catholyte and sodium hypochlorite in anolyte has been established at the setup shown in the Fig. 1. Electrochemical cell was divided by anion-exchange membrane AMI 7001S, the electrodes (cathode and anode) were the same as described above. Alkaline solution of sodium metaborate (0,7 M NaBO₂ + 0,3 M NaOH) was used as a catholyte and a solution (0,5 M NaCl + 0,3 M NaOH) – as an anolyte. Volumes of electrolytes were 500 ml, current density – 0,07 A cm⁻², cell voltage – 3,5 V. Temperature of the catholyte reached 30 °C during the electrolysis.



The process in cathode area:

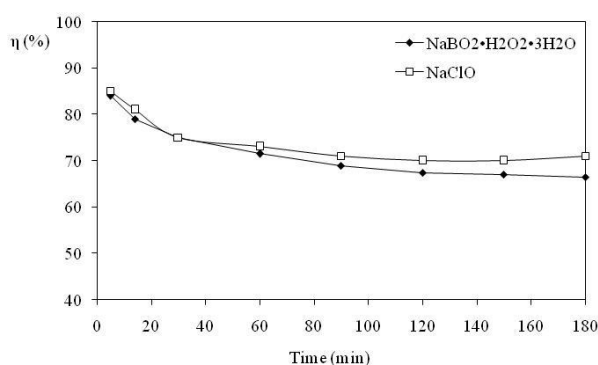
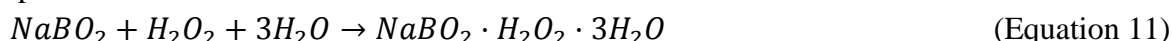


Fig. 10. Dependence of current efficiencies of NaBO₂·H₂O₂·3H₂O and of NaClO from electrolysis time at their simultaneous generation: *i* = 0,07 A cm⁻², AMI 7001S membrane, catholyte – (0,7 M NaBO₂ + 0,3 M NaOH), anolyte – (0,5 M NaCl + 0,3 M NaOH)

Current efficiency of sodium perborate over 180 min of electrolysis was varied from 84 % to 67 %. At the same time current efficiency of sodium hypochlorite decreased from 85 % to 71 % (Fig. 10). Energy consumption of NaBO₂·H₂O₂·3H₂O comprised 1.8 kWh kg⁻¹, NaClO – 3.6 kWh kg⁻¹.

Conclusions

Feasibility of simultaneous electro-synthesis of hydrogen peroxide at a cathode, sodium perborate in a catholyte and sodium hypochlorite at an anode was established in filter-press type electrolyzer divided by anion-exchange membrane by the use of gas-diffusion cathode and DSA. Operating conditions: catholyte – alkaline solution of sodium metaborate (0,7 M NaBO₂ + 0,3 M NaOH), anolyte – alkaline solution of sodium chloride (0,5 M NaCl + 0,3 M NaOH), temperature – 28–30 °C. Current efficiency of H₂O₂ (and respectively of NaBO₂·H₂O₂·3H₂O) in 3 hours of electrolysis comprises 67 %, NaClO – 71 %; power consumption for production of NaBO₂·H₂O₂·3H₂O comprised 1,8 kWh kg⁻¹, for NaClO – 3,6 kWh kg⁻¹.

References

1. Edwards J.K., Hutchings J.G. Palladium and gold–palladium catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. Vol. 47. P. 9192–9198.
2. Amin H., Amer A., El Fecky A., Ibrahim I. Treatment of textile waste water using H₂O₂/UV system // *J. Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 2008. Vol. 42. P. 17–28.
3. Brillas E., Sirés I., Oturan M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. P. 6570–6631.
4. Aleboye A., Moussa Y., Aleboye H. The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74 // *Dyes and Pigments* 2005. Vol. 66. P. 129–134.

5. Alfano O.M., Brandi R.J., Cassano A.E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Chem. Eng.* 2001. Vol. 82. P. 209–218.
6. Arslan I., Balcioglu A.I. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study // *Dyes and Pigments*. 1999. Vol. 43. P. 95–108.
7. Stefan M.I., Hoy A.R., Bolton J.R. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide // *Environmental Science and Technology* 1996. Vol. 30. P. 2382–2390.
8. Vogelpohl A., Kim Soo–Myung. Advanced Oxidation Processes (AOP) in Wastewater Treatment // *J. Ind. Eng. Chem.* 2004. Vol. 10(1). P. 33–40.
9. Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro Angew. J.L.G. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process // *Angew Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45(42). P. 6962–6984.
10. Goor G., Kunkel W., Weiberg O. Hydrogen peroxide / In: Elvers B., Hawkins S., Ravenscroft M., Schulz G., editors // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1989. Vol. A13: High-performance obers to imidazole and derivatives, NewYork: VCH Publishers, 1989. P. 443–466.
11. Strukul G. (ed.) Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant // Kluwer academic publisher 1992. P. 13–18.
12. Chen O. Development of an anthraquinone process for the production of hydrogen peroxide in a trickle bed reactor – From bench scale to industrial scale // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2008. Vol. 47. P. 787–792.
13. Agladze G.R., Tsursumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S. and Gorelishvili G.G. Comparative study of Hydrogen Peroxide Electro-Generation on Gas-Diffusion Electrodes in Undivided and Membrane cells // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007. Vol. 37. P. 985–990.
14. Agladze G.R., Tsursumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G.G. The "In-cell" and "Ex-cell" Fenton Treatment of Phenol, 4-chlorphenol and Aniline // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007. Vol. 37. P. 375–383.
15. Agladze G.R., Tsursumia G.S., Jung B.-I., Kim J.-S., Gorelishvili G.G. Comparative study of Chemical and Electrochemical Fenton Treatment of Organic Pollutants // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2007. Vol. 37. P. 385–393.
16. Agladze G. Study of H₂O₂ electro-generation at the gas-diffusion electrodes in alkaline solution / G. Agladze, G. Tsursumia, V. Kveselava, G. Gorelishvili, P. Nikoleishvili, N. Kochiashvili, S.-G. Park, K.-S. Kang, T.-I. Kim // *Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical series*. 2008. Vol. 34. P. 21–30.

УДК 662.74:552.57

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Ордабаева Айгуль Танирбергеновна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории химии угля, Института органического синтеза и углехии РК, 100000, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1,
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Мейрамов Мажит Габдуллович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией химии угля, Институт органического синтеза и углехии РК, 100000, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1,
E-mail: majit_m@mail.ru

Ахметкаримова Жаннар Саматовна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории химии угля, Институт органического синтеза и углехии РК, 100000, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1,
E-mail: zhanarf@mail.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что основные методы интенсификации процессов переработки тяжелого углеводородного сырья в экологически чистые топлива связаны с разработкой эффективных катализаторов, ускоряющих термохимические превращения органической массы сланцевой смолы. Наиболее перспективными путями переработки сланцевой смолы являются каталитическая гидрогенизация.

Целью работы явилось изучение процесса каталитической гидрогенизации сланцевой смолы в присутствии композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе (Fe₂O₃/УН). Гидрогенизацию сланцевой смолы проводили в вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 0,05 л., при температуре 400 °С, начальном давлении водорода 3,0 МПа в течение 60 мин. В исследовании компонентного состава продуктов гидрогенизации сланцевой смолы, отражающие влияние катализаторов на процесс гидрогенизации, использовался метод хромато-масс-спектропии на приборе Agilent 7890A(USA) с масс-спектрометром 5975 inert XL и газожидкостная хроматография на приборе КристалЛюкс 4000 (Россия). Состав твердого остатка анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА твердого остатка проводили на установке

ДРОН -2.0 методом порошков с использованием Fe-излучения с Ni, либо MnO фильтром в диапазоне от 2 до 37 В. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали аналитическим методом в тетрагональной сингонии.). По данным хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа исходная сланцевая смола содержит 21,21 % суммарных фенолов, суммарная смола после экстракции 70 % раствором спирта–6,35 %. По результатам лабораторных испытаний нами было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70 %-ный водный этанол с сланцевой смолой в соотношении 1:1. Выход жидких продуктов возрастает до 71 % при давлении водорода 3,0 МПа и в присутствии композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{УН}$). Содержание фенолов в продуктах реакции снизилось до 7,12 % при использовании синтезированного нами высокодисперсного композитного катализатора– оксида железа на углеродном носителе ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{УН}$). Таким образом, была наработана сланцевая смола из сланцев Шубаркольского месторождения методом пиролиза при температуре 600 °С. Было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70 %-ный водный этанол. Установлено что выход жидких продуктов возрастает в присутствии композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{УН}$).

Ключевые слова: сланцевая смола, гидрогенизация, катализатор, фенолы.

CATALYTIC HYDROGENATION OF SHALE OIL

Aigul T. Ordabayeva, Ph.D., Leading Researcher Laboratory of Chemistry of coal, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of coal the Republic of Kazakhstan, 1, Alihanova Street, Karaganda, 100000, Kazakhstan, E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Mazhit G. Meiramy, Ph.D., Head of the Laboratory of Chemistry of coal, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of coal the Republic of Kazakhstan, 1, Alihanova Street, Karaganda, 100000, Kazakhstan, E-mail: majit_m@mail.ru

Zhannar S. Akhmetkarimova, Ph.D., Senior Researcher Laboratory of Chemistry of coal, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of the Republic of Kazakhstan, 1, Alihanova Street, Karaganda, 100000, Kazakhstan, E-mail: zhanarf@mail.ru

Relevance of the work due to the fact that the basic methods of process intensification processing heavy hydrocarbons in environmentally friendly fuel associated with the development of efficient catalysts that accelerate the thermochemical conversion of organic mass of shale oil. The most promising ways of processing shale oil are catalytic hydrogenation. The aim was to study the process of catalytic hydrogenation in the presence of shale oil composite catalyst - iron oxide on a carbon support ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{УН}$). The hydrogenation is carried out in a shale oil rotating stainless steel autoclave with a capacity of 0,05 liters., At a temperature of 400 °C, an initial hydrogen pressure of 3,0 MPa vtechenie 60min. The research component of shale oil hydrogenation products, reflecting the effect of catalysts on the process of hydrogenation method was used gas chromatography-mass spectroscopy on the instrument Agilent 7890A (USA) with a mass spectrometer 5975 inert XL and gas-liquid chromatography apparatus Kristallyuks 4000 (Russia) . The composition of the solid residue was analyzed by X-ray diffraction (XRD). XRD was carried out on solid DRON - 2,0 powders by using Fe-radiation with Ni, MnO or filter in the range from 2 to 37 V. The intensity of the diffraction peaks were evaluated by analytical method in the tetragonal system.). According to gas chromatography-mass spectrometry (HMS) analysis of the source shale oil contains 21,21 % of total phenols, total gum after extraction with 70 % alcohol, 6,35 % .Po laboratory tests we have found that the best extraction properties shows 70 % aqueous ethanol with shale oil in the ratio 1: 1. Liquid yield increases to 71 % at a hydrogen pressure of 3,0 MPa and in the presence of a composite catalyst – iron oxide supported on carbon ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VН}$). The content of phenols in the reaction product had dropped to 7,12 % when using our finely synthesized composite oxide catalysts for carbon-supported iron ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VН}$). Thus was accumulated shale oil from shale deposits Shubarkol by pyrolysis at 600 °C has been found that the best extraction properties shows 70 % aqueous ethanol. It is established that the yield of liquid products is increasing in the presence of a composite catalyst – iron oxide supported on carbon ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{VН}$).

Keywords: shale oil, hydrogenation catalyst, phenols.

Объектом исследования явилось получение сланцевой смолы из сланца Шубаркольского месторождения методом пиролиза [1]. Надо отметить, что количественное содержание фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования сланцевой смолы, но, в то же время, раскрывает перспективы для их извлечения с целью применения в химической промышленности [2]. После удаления фенолов сланцевая смола может быть использована как углеводородный материал для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо [3].

Целью работы явилось изучение процесса каталитической гидрогенизации сланцевой смолы в присутствии композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{УН}$).

В исследовании компонентного состава продуктов гидрогенизации сланцевой смолы, отражающие влияние катализаторов на процесс гидрогенизации использовался метод хромато-масспектроскопия (ХМС) на приборе Agilent 7890A(USA) с масс-спектрометром 5975 inert XL и газожидкостная хроматография на приборе КристалЛюкс 4000 (Россия) [4].

В целях изучения возможности извлечения фенолов непосредственно из сланцевой смолы нами проведена работа по экстракции фенолов из сланцевой смолы с использованием экстрагентов на основе водных растворов технического этанола концентрацией 70 % [5]. Для этого была взята сланцевая смола с экстрагентом раствора этанола в соотношении 1:1. После взбалтывания в течение 1 часа заливаем в бюретку для разделения на длительное время (24 часа). По данным ХМС-анализа исходная сланцевая смола содержит 21,21 % суммарных фенолов, суммарная смола после экстракции 70 % раствором спирта–6,35 %.

Гидрогенизацию сланцевой смолы проводили в вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 0,05 л., при температуре 400 °С, начальном давлении водорода 3,0 МПа в течение 60 мин. За начало реакции считали момент достижения автоклавом рабочей температуры. Скорость нагрева автоклава составляла 10 °С в минуту. Сланцевую смолу в количестве 3 мл смешивали с катализатором – 5 % на органическую массу смолы помещали в реактор, закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Реакционную смесь нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После охлаждения автоклава до комнатной температуры газ собирали в газовую пипетку для анализа. Содержимое автоклава разбавляли бензолом и фильтровали. Твердый остаток отделяли от жидких продуктов с помощью стеклянного фильтра, промывали бензолом, сушили при 378К и анализировали состав твердого остатка методом рентгенофазового анализа.

Выход жидких продуктов возрастает до 71 % при давлении водорода 3,0 МПа и в присутствии полученного нами композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{УН}$).

В табл.показан состав продуктов гидрогенизации сланцевой смолы на катализаторе Fe_2O_3 на угольном носителе.

Состав продуктов гидрогенизации сланцевой смолы на катализаторе Fe_2O_3 на угольном носителе

Компонент	Время, мин	Концентрация, %
Толуол	3,62	8,82
Фенол	4,57	1,06
2-метилфенол	5,23	0,07
4-метилфенол	5,37	0,16
2-этилфенол	5,96	0,10
2,4-диметилфенол	6,12	0,14
3-этилфенол	6,29	0,14
2,3-диметилфенол	6,49	2,83
2-этил-4-метилфенол	6,53	0,50
3,4-диметилфенол	6,53	0,50
нафталин	6,88	0,92
2,4,6-триметилфенол	7,06	0,17
2-пропилфенол	7,21	1,22
3-этил-5-метилфенол	7,66	0,25
Групповой состав:		
Фенолы		7,12

Как видно из данных табл. содержание фенолов в продуктах реакции снизилось до 7,12 % при использовании синтезированного нами высокодисперсного композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{УН}$).

Список литературы

1. Жубанов К.А. Глубокая переработка углеводородного сырья перспектива развития нефтехимической отрасли // *Промышленность Казахстана*. 2001. № 4. С. 60–63.
2. Малолетнев А.С., Гюльмалиев М.А. Получение товарных фенолов при гидрогенизации углей Канско–Ачинского бассейна // *Химия твёрдого топлива*. 2007. № 3. С.21–29
3. Мусина Г.Н., Байкенов М.И., Хрупов В.А. Переработка каменноугольной смолы, полученной из углей Шубаркольского разреза // *Вестник КарГУ*. 2006. Т.44. № 4. С. 43–46.
4. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977. С. 129–137.
5. Байкенов М.И. Изомеризация фенолов каменноугольной смолы / М.И.Байкенов, Ж.С.Ахметкаримова, З.М.Мулдахметов, М.Г Мейрамов., МаФЭнюнь // *Доклады НАН РК*. 2014. № 1. С.70–77.

References

1. Zhubanov K.A. Glubokaya pererabotka uglevodorodnogo syr'ya perspectiva razvitiya neftehimicheskoy otrasli // *Promyshlennost' Kazahstana*. 2001. No 4. S. 60–63.
2. Maloletnev A.S., Gyl'maliev M.A. Poluchenie tovarnyh fenolov pri gidrogenizacii uglej Kansko–Achinskogo bassejna // *Himiya tverdogo topliva*. 2007. No 3. S.21–29
3. Musina G.N., Bajkenov M.I., Hrupov V.A. Pererabotka kamennougol'noj smoly, poluchЕННОj iz uglej Shubarkol'skogo razreza // *Vestnik KarGU*. 2006. T.44. No 4. S. 43–46.
4. Ajvazov B.V. Osnovy gazovoj hromatografii. M.: Vysshaya shkola, 1977. S. 129–137.
5. Bajkenov M.I. Izomerizaciya fenolov kamennougol'noj smoly / M.I.Bajkenov, Zh.S.Ahmetkarimova, Z.M.Muldahmetov, M.G Mejramov., MaF`enyun' // *Doklady NAN RK*. 2014. No 1. S.70–77.

УДК 315.592

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОЛИЗА ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Селина Елена Анатольевна, технолог гидрометаллургического участка, ОАО «Германий», 660027, Россия, Красноярск, Транспортный проезд, 1, строение 107, E-mail: selina_elena@list.ru
Подкопаев Олег Иванович, канд. техн. наук, генеральный директор ОАО «Германий», 660027, Россия, Красноярск, Транспортный проезд, 1, строение 107, E-mail: germanium@krasmail.ru
Жереб Владимир Павлович, д-р хим. наук, профессор, Сибирский федеральный университет, заведующий кафедрой металловедения и термической обработки металлов, 660025, Россия, Красноярск, пр. «Красноярский рабочий», 95, E-mail: vpzhereb@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью снижения производственной нагрузки на основной передел осаждения оборотной соли. Переработка маточных растворов гидролиза по отдельной технологической ветке, включающая последовательное гидролитическое осаждение и вакуумное выпаривание позволяет в результате получить «богатую» оборотную соль германия, техническую соль (галит), ввести полученный кондиционный дистиллят в цикл водоснабжения предприятия. Установлен оптимальный диапазон pH процесса осаждения, температурные режимы выпаривания, позволяющие на 99,99 % извлекать германий из маточных растворов и исключаящими его «проскок» в дистиллят. Техническим результатом работы является вывод маточных растворов гидролиза из общего технологического цикла предприятия.

Ключевые слова: германий, осаждение, выпаривание, кристаллизация из раствора.

PROCESSING TECHNOLOGIES DEVELOPMENT OF THE MOTHER LIQUOR HYDROLYSIS OF GERMANIUM DIOXIDE

Elena A. Selina, Technology of hydrometallurgical plot CEO of “Germany”, 1, building 107, Transportniy driveway, 660027, Krasnoyarsk, Russia, E-mail: selina_elena@list.ru

Oleg I. Podkopaev, Ph.D., CEO of “Germany”, 1, building 107, Transportniy driveway, 660027, Krasnoyarsk, Russia, E-mail: germanium@krasmail.ru

Vladimir P. Zhereb, D.Sc., Professor, Siberian Federal University, Head of the Department metallurgy and heat treatment of metals, 95, “Krasnoyarskiy rabochiy” Avenue, Krasnoyarsk, 660025, Russia, E-mail: vpzhereb@rambler.ru

Relevance of the work due to the need to reduce the production load on the main redistribution of precipitation back salt. Recycling of the mother liquors hydrolysis separate processing branch comprising the sequence of hydrolytic deposition and vacuum evaporation allows the result to get a «rich» reverse germanium salt, technical salt (halite), enter the resulting conditioned distillate water cycle in the enterprise. The optimum pH range of the deposition process, the evaporation temperature modes, allowing 99,99 % extract germanium from the mother liquors and excludes its “breakthrough” in the distillate. The technical result is the conclusion of the mother liquors from the total.

Key words: germanium, precipitation, evaporation, crystallization from solution

Процесс гидролиза является завершающей стадией гидрометаллургического передела производства германия в технологической схеме ОАО «Германий». Суммарная реакция процесса гидролиза может быть представлена реакцией 1.



Выбор условий проведения гидролиза основан, прежде всего, на данных по растворимости GeO_2 в соляной кислоте, которая минимальна при ее концентрации 5,0–5,5 N. Для поддержания кислотности пульпы процесс ведут при 6,5–7 кратном избытке деионизированной воды. Для производства поликристаллического полупроводникового германия, полученный в результате гидролиза диоксид по содержанию примесей должен удовлетворять следующим требованиям, не более %: As $7 \cdot 10^{-6}$; Fe $7 \cdot 10^{-6}$; Al $5 \cdot 10^{-6}$; Si $7 \cdot 10^{-5}$; Ga и Cu по $5 \cdot 10^{-7}$; Cl_2 $1 \cdot 10^{-1}$. Помимо диоксида германия, в процессе гидролиза образуются маточные солянокислые растворы.

Маточные растворы гидролиза, в зависимости от вида получаемой двуокиси имеют нормальность в пределах от 1,5 до 3 N. В следствие потерь в процессе гидролиза, промывки и сушки двуокиси, маточные растворы содержат германий в количестве 1,8 до 4 г/л, классифицируются как богатые, требующие дальнейшей переработки с целью до извлечения по металлу.

Процесс переработки маточных растворов гидролиза по классической схеме ранее заключался в объединении их с другими производственными растворами и осаждении германия хлорным железом в присутствии аммиачной воды. Процесс осаждения считается законченным при остаточном содержании диоксида германия в осветленной части пульпы < 2,56 мг/л, при поддержании pH растворов 8–9. Процесс дальнейшей переработки заключается в фильтрации пульпы осаждения с получением оборотной соли германия, направляемой на передел разложения и фильтрата-являющегося сбросным раствором, направляемым на передел переработки растворов методом вакуумного выпаривания.

Недостатками при переработке маточных растворов методом осаждения с гидроксидом железа являются:

- 1) использование в качестве осадителя хлорного железа, которое на данный момент является достаточно дефицитным;
- 2) получение оборотной соли – германата железа со средним содержанием германия не более 10–12 % и фильтрата, требующего дальнейшей утилизации;
- 3) использование в процессе аммиачной воды, которое требует жесткого контроля ПДВ по аммиаку;
- 4) объединение маточных растворов с другими производственными растворами, переработка их на переделе осаждения загрязняют полученный доизвлеченный германий в виде полупродукта, в следствие чего идет «зацикливание» примесных элементов, которые направляются в оборот.

Исходя из вышесказанного, оптимальным вариантом переработки маточных растворов гидролиза является технология осаждения германатов щелочных металлов в растворе едкого натра с последующим отделением солевых остатков методом вакуумной перегонки. Выбор метода испарения получаемого после нейтрализации раствора, в отличие от фильтрации осадка германата натрия объясняется следующим: во-первых возможно при испарении получать не фильтрат, требующий дальнейшей переработки и утилизации, а дистиллят, годный для использования в производственных нуждах, а во-вторых на фильтр прессе возможен «проскок» мелких взвесей германата натрия, что приведет к повышенному содержанию в фильтрате германия. В процессе испарения раствор концентрируется и при исключении летучих соединений германия, при поддержании оптимального значения рН среды, весь германий остается в солевом остатке испарителя. Необходимо отметить, что при применении процесса простой фильтрации щелочных растворов, возникают трудности технического характера: при рН более 8 (для удержания германатов в виде более крупных осадков) происходит замыливание салфеток фильтр прессы, значительное снижение скорости фильтрации щелочной пульпы и получение смешанных осадков солей: хлорида натрия и германатов, которые совместно будут направлены в оборот производства.

Для реализации предлагаемой схемы переработки были проведены опытные работы, в ходе которых были установлены:

- оптимальный расход щелочи, в среднем превышающий на 2,12–4,5 % стехиометрический, соответствует достижению рН исходных растворов от 8,2 до 8,3. При указанном рН растворов получены наиболее крупные осадки, находящиеся в стабильном состоянии около 24 часов;
- изменение рН полученного дистиллята и содержание в нем германия имеет прямую зависимость от значения рН исходных растворов, поступающих на испарение, а не от общего содержания германия в исходных растворах;
- возможность реализации цикла переработки маточных растворов гидролиза с возвратом фильтрата и промвод на испарение, совместно с исходными растворами без ухудшения качества получаемых продуктов;
- разделение солевого остатка испарения на оборотную соль – германат натрия и хлорид натрия. Теоретический расчет процессов выпарки, отмывки и фильтрации с достаточно высокой точностью воспроизводится на практике;
- установлены режимы работы вакуумного испарения и технологические параметры ведения процесса.

Полученные солесодержащие продукты: германат натрия смешанного состава и натрий хлористый анализировали на рентгеновском спектрометре Lab Center XRF1800 марки XRF1800 Shimadzu. По данным рентгенофазового анализа количество примесных компонентов в хлориде натрия не более 2 %, микрофотографии образцов показывают достаточно правильные грани кристаллов, что свидетельствует о равновесных условиях кристаллизации.

В процессе переработки маточных растворов гидролиза были получены следующие продукты:

- дистиллят, соответствующий требованиям ГОСТ 6709-72 для дистиллированной воды, направляемый на внутренние нужды предприятия;
- концентрат минеральный «галит», ТУ 2111-004-003 52851-05 от высшего до первого сорта, реализуемый сторонним организациям;
- оборотная соль германия, направляемая на передел разложения, с содержанием германия от 36 до 38 %.

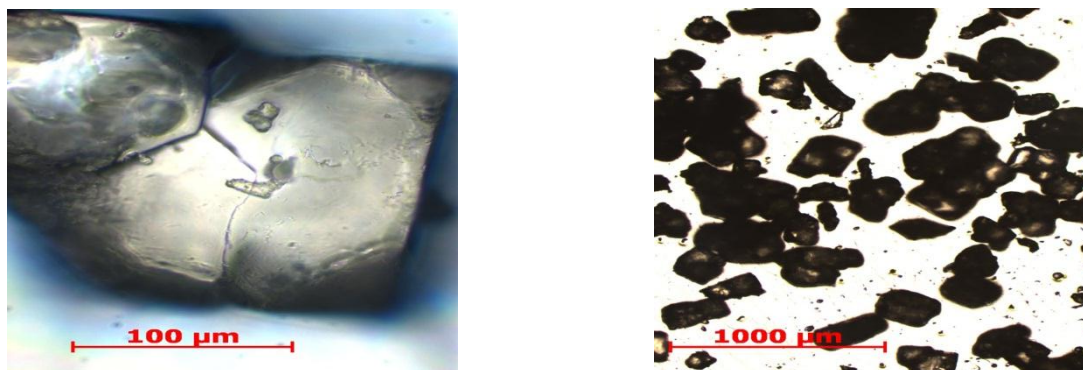


Рис. 1. Снимки кристаллов солей хлористого натрия на оптическом микроскопе Axio Observer A1m, Carl Zeiss

Выводы

Установлен замкнутый цикл переработки маточных растворов гидролиза с возвратом фильтрата и промвод на испарение, совместно с исходными растворами без ухудшения качества получаемых продуктов.

В общем случае, выведение маточных растворов гидролиза из цикла переработки передела осаждения предприятия ОАО «Германий», приведет к значительному уменьшению производственной нагрузки на передел осаждения, получению «богатой» оборотной соли, введению кондиционного дистиллята в цикл водоснабжения предприятия.

УДК 541.128: 542.943: 54.057

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ПРЕКУРСОРЕ $MnO_x-Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ C_1-C_3 УГЛЕВОДОРОДОВ

Сидорова Ольга Ивановна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Грязнова Елена Николаевна, инженер-исследователь лаборатории № 12 Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: t_elen@mail2000.ru

Галанов Сергей Иванович, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Шиян Людмила Николаевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: lshiyam@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена поиском способов получения каталитических систем для реакции глубокого окисления C_1-C_3 углеводородов.

Цель работы: исследование влияния количества $Mn(II)$ в нановолокнистом оксигидрооксиде алюминия – прекурсором $MnO_x-Al_2O_3$ катализаторов на фазовый состав и закономерности в реакции глубокого окисления C_1-C_3 – алканов.

Методы исследования: хроматография, рентгенофазовый анализ, катализ.

Результаты: Обнаружено влияние количества $Mn(II)$ в нановолокнистом оксигидрооксиде алюминия – прекурсором $MnO_x-Al_2O_3$ катализаторов на фазовый состав и закономерности в реакции глубокого окисления C_1-C_3 – алканов.

Ключевые слова: марганецсодержащие катализаторы, нановолокнистый оксигидроксид алюминия, глубокое окисление углеводородов

THE INFLUENCE OF MANGANESE QUANTITY IN PRECURSOR OF $MnO_x-Al_2O_3$ CATALYSTS ON CATALYTIC ACTIVITY IN REACTION OF OXIDATION OF C_1-C_3 OF HYDROCARBONS

Olga I. Sidorova, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Elena N. Gryaznova, Research engineer, Laboratory No 12, Institute of physics of high technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: t_elena@mail2000.ru

Sergey I. Galanov, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Lyudmila N. Shiyan, Ph.D., Associate Professor of Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of physics of high technologies, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lshiy@rambler.ru

Relevance of the work is caused by search of ways of receiving catalytic systems for reaction of deep oxidation of C_1-C_3 of hydrocarbons.

The main aim of the study: research of influence of quantity of Mn(II) in a nanofibrous oxyhydroxide of aluminum – a precursor of $MnO_x-Al_2O_3$ of catalysts on phase structure and regularities in reaction of deep oxidation of C_1-C_3 – alkanes.

The methods used in the study: chromatography, X-ray phase analysis, catalysis.

The results: Influence of quantity of Mn(II) in a nanofibrous oxyhydroxide of aluminum – a precursor of $MnO_x-Al_2O_3$ of catalysts on phase structure and regularities in reaction of deep oxidation of C_1-C_3 – alkanes is revealed.

Key words: manganese-containing systems, nanofibres of aluminum oxyhydroxide, deep oxidation of hydrocarbons

Глубокое каталитическое окисления углеводородов, в первую очередь природных или попутных нефтяных газов имеет явные преимущества перед факельным сжиганием, такие как: низкая температура сжигания по сравнению с факельным и, соответственно, более высокий КПД теплоустановок; возможность дожигания бедных газо-воздушных смесей; значительное снижение эмиссии продуктов неполного окисления и оксидов азота, загрязняющих атмосферу [1]. Наиболее распространенными катализаторами глубокого окисления углеводородов являются системы содержащие благородные металлы [1, 2], проявляющие высокую активность при низких температурах. Катализаторы, содержащие благородные металлы имеют ряд недостатков [1, 3], именно: высокая стоимость; отравление активного металла сернистыми соединениями; спекание активной фазы. В качестве возможных альтернативных катализаторов окисления углеводородов исследуются системы, содержащие в качестве активной фазы оксиды переходных металлов: никеля, меди, хрома, кобальта, марганца, нанесенные на термостойкие оксиды: олова, циркония или алюминия [1, 3, 4]. Часто в качестве носителя активной фазы используется чистый или промотированный оксид алюминия с нанесенными оксидами марганца для получения термически стабильных катализаторов сжигания углеводородов [5].

Проведенные исследования по варьированию содержания Mn(II) в растворе гидролиза наноразмерного алюминия показали, что нановолокнистый оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца(II), является прекурсором катализатора в реакции глубокого окисления углеводородов, активность которого определяется количественным содержанием ионов марганца(II) в оксигидроксиде.

Установлено, что для повышения активности катализатора необходима предварительная термоактивация модифицированного оксигидроксида алюминия при температуре 850 °C в атмосфере воздуха во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов марганца(II). Предварительная термоактивация приводит к формированию шпинели и снижению температуры полной конверсии метана до 650 °C. В качестве катализатора

глубокого окисления углеводородов более перспективен катализатор с содержанием 10,5 масс. % марганца(II) в прекурсор, несмотря на то, что скорость окисления метана на нем ниже, чем на катализаторе с содержанием марганца (II) 5,7 масс. %. В отличие от катализатора с содержанием марганца(II) 5,7 масс. %, где оксид алюминия находится в метастабильной форме ($\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$), катализатор с содержанием 10,5 масс. % марганца (II) содержит в своей структуре термодинамически и термически стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволяет работать данному катализатору во всем температурном диапазоне реакции окисления $\text{C}_1\text{--C}_3$ углеводородов

Список литературы

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
2. Gololobov A. M. Platinum Nanoparticle Size Effect on Specific Catalytic Activity in n-Alkane Deep Oxidation: Dependence on the Chain Length of the Paraffin / A.M. Gololobov, I.E. Bekk, G.O. Bragina, V.I. Zaikovskii, A.B. Ayupov, N.S. Telegina, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev // Kinetics and Catalysis. 2009. Vol. 50, No 6. P. 830–836.
3. Otroshchenko T. P. NiO and ZrO₂-based catalysts in the reaction of complete methane oxidation / T.P. Otroshchenko, A.O. Turakulova, V.A. Voblikova, L.V. Sabitova, S.V. Kutsev, V.V. Lunin // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol. 87, No 11. P. 1804–1808.
4. Vinogradova E.N. Synthesis of Nickel–Copper–Cobalt Catalysts for Deep Oxidation of Methane and Optimization of Their Composition / E.N. Vinogradova, V.N. Dul'nev, V.N. Efremov, E.Z. Golosman // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Vol. 83, No 1. P. 84–91.
5. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. 2007. Т. 51, № 4. С. 133–139.

References

1. Krylov O.V. Geterogennyj kataliz. Uchebnoe posobiya dlya vuzov. M.: IKC «Akademkniga», 2004. 679 s.
2. Gololobov A. M. Platinum Nanoparticle Size Effect on Specific Catalytic Activity in n-Alkane Deep Oxidation: Dependence on the Chain Length of the Paraffin / A.M. Gololobov, I.E. Bekk, G.O. Bragina, V.I. Zaikovskii, A.B. Ayupov, N.S. Telegina, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev // Kinetics and Catalysis. 2009. Vol. 50, No 6. R. 830–836.
3. Otroshchenko T. P. NiO and ZrO₂-based catalysts in the reaction of complete methane oxidation / T.P. Otroshchenko, A.O. Turakulova, V.A. Voblikova, L.V. Sabitova, S.V. Kutsev, V.V. Lunin // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol. 87, No 11. P. 1804–1808.
4. Vinogradova E.N. Synthesis of Nickel–Copper–Cobalt Catalysts for Deep Oxidation of Methane and Optimization of Their Composition / E.N. Vinogradova, V.N. Dul'nev, V.N. Efremov, E.Z. Golosman // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Vol. 83, No 1. R. 84–91.
5. Cyru'l'nikov P.G. `Effekt termoaktivacii v kataliticheskikh sistemah $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dlya processov glubokogo okisleniya uglevodorodov // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2007. T. 51, No 4. S. 133–139.

УДК 547.92'99

ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ БЕРЕЗОВОГО ГРИБА ЧАГИ *INONOTUS OBLIQUUS*

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета, заведующий кафедрой органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: decan@xf.tsu.ru

Хасанов Виктор Вазикович, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: xasanov@chem.tsu.ru

Чумаков Антон Александрович, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

Актуальность работы: обусловлена значимостью поиска наиболее эффективных способов комплексной переработки природного лекарственного сырья берёзового гриба чаги *Inonotus obliquus*.

Цель работы: заключалась в исследовании зависимости извлекаемости ланостановых тритерпеноидов из сырья чаги и антиоксидантной активности (АОА) водного экстракта от последовательности водной и органической экстракции и от вида используемого органического экстрагента.

Методы исследования: экстракция, газовая хроматография-масс-спектрометрия, измерение АОА.

Результаты: степень извлечения ланостановых тритерпеноидов увеличилась после предварительной водной экстракции; АОА водного экстракта не зависела от порядка его получения.

Выводы: оптимизация комплексной переработки сырья чаги заключается в проведении на её первом этапе водной экстракции для извлечения антиоксидантов; остающийся шрот содержит практически все ланостановые тритерпеноиды, которые в нём более доступны, чем в нативном сырье, и эффективно извлекаются на втором этапе неполярным органическим растворителем (гексаном, хлороформом).

Ключевые слова: чага, *Inonotus obliquus*, экстракция, антиоксидантная активность, тритерпеноиды.

OPTIMIZATION OF COMPLEX PROCESSING OF MEDICINAL RAW BIRCH FUNGUS *INONOTUS OBLIQUUS*

Yuriy G. Slizhov, Ph.D., Dean of Chemistry Department, Head of Chair of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Viktor V. Khasanov, Ph.D., Associate Professor of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: xasanov@chem.tsu.ru

Anton A. Chumakov, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

Relevance of the work is caused by importance of search for most effective methods of complex processing of natural medicinal raw birch fungus *Inonotus obliquus*.

The main aim of the study was to investigate changes in extractability of lanostane triterpenoids from raw chaga and antioxidant activity of aqueous extract under variation the sequence of water and organic extraction and using different organic solvents for lanostane triterpenoids extraction.

Methods used in the study: extraction, gas chromatography-mass spectrometry, antioxidant activity assay.

Results: the degree of lanostane triterpenoids recovery increased after preliminary water extraction; the antioxidant activity of water extract was independent on processing options.

Conclusion: optimization of complex raw birch fungus processing is to carry out the water extraction first to obtain an extract with antioxidant action; the residue from water extraction contains almost all lanostane triterpenoids, which are more available from the residue, than from the native material, and efficiently extracted by nonpolar organic solvents (hexane, chloroform) at the second stage of raw material processing.

Key words: birch fungus, *Inonotus obliquus*, extraction, antioxidant activity, triterpenoids.

Трутовый гриб *Inonotus obliquus*, известный как берёзовый гриб чага, использовался с XII века в отечественной народной медицине [1]. Анализ современных научных литературных данных приводит к заключению, что водный экстракт чаги обладает антиоксидантной активностью [2]. Извлечение из чаги органическим экстрагентом тетрациклических ланостановых тритерпеноидов актуально для исследования их фармакологической активности [3]. Данная работа посвящена поиску наиболее эффективного способа комплексной переработки сырья чаги, сочетающей водную и органическую экстракцию. Целью работы было исследование зависимости степени извлечения ланостановых тритерпеноидов из сырья и антиоксидантной активности водного экстракта от последовательности водной и органической экстракции и от вида используемого органического растворителя.

В табл. 1 представлены результаты исследования извлекаемости ланостановых тритерпеноидов из нативного сырья чаги разными органическими растворителями. Условия экстрагирования: кипячение сырья в растворителе с обратным холодильником в течение часа при соотношении объёма экстрагента (мл) и массы сырья (г), равном 20:1. Состав и

содержание компонентов экстрактов определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Таблица 1

Сравнение содержания ланостановых тритерпеноидов в разных органических экстрактах из нативного сырья чаги, мкг/г нативного сырья

Соединения	Экстрагенты		
	Гексан	Хлороформ	Этилацетат
Инотодиол	835 ± 85	605 ± 60	200 ± 20
Ланостерин	270 ± 30	105 ± 10	63 ± 7
Траматеноловая кислота	163 ± 17	165 ± 17	5 ± 1
3β-Гидроксиланоста-8,24-диен-21-аль	98 ± 10	97 ± 10	33 ± 3

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод, что извлекаемость ланостановых тритерпеноидов из чаги уменьшается с увеличением полярности растворителя.

В табл. 2 представлены результаты исследования извлекаемости ланостановых тритерпеноидов хлороформом из нативного сырья чаги и продуктов его предварительной водной экстракции – сухого остатка водного экстракта и шрота (содержание тритерпеноидов в продуктах переработки указано на массу исходного сырья, из которого получены водный экстракт и шрот). Условия извлечения прежние.

Таблица 2

Сравнение содержания ланостановых тритерпеноидов в хлороформных экстрактах из нативного сырья чаги и продуктов его предварительной водной экстракции, мкг/г нативного сырья

Соединения	Образцы		
	Нативное сырьё	Продукты водной экстракции	
		Сухой остаток водного экстракта	Шрот
Инотодиол	605 ± 60	5 ± 1	2002 ± 200
Ланостерин	105 ± 10	–	327 ± 35
Траматеноловая кислота	165 ± 17	–	573 ± 60
3β-Гидроксиланоста-8,24-диен-21-аль	97 ± 10	–	218 ± 23

Анализируя данные табл. 2, можно сделать вывод, что ланостановые тритерпеноиды при водной экстракции нативного сырья чаги остаются в составе шрота, из которого извлекаются затем органическим растворителем в большей степени, чем из нативного сырья. Увеличение извлекаемости тритерпеноидов после предварительной водной экстракции объясняется, вероятно, значительной структурной перестройкой сырья: вода извлекает из него частицы меланина размером 60–160 нм [4], что увеличивает пористость шрота по сравнению с нативным сырьём и способствует более глубокому доступу органического экстрагента к тритерпеноидным соединениям.

Измерение антиоксидантной активности водных экстрактов проводили методом, использующим модельную реакцию окисления сульфита кислородом в водном растворе [5]. Антиоксидантная активность водного экстракта, полученного из нативного сырья чаги, не отличается от активности водного экстракта, полученного после предварительной органической экстракции, и эквивалентна содержанию 5,2 мг галловой кислоты в 1 г сухого остатка водного экстракта.

Таким образом, оптимизация комплексной переработки сырья чаги заключается в проведении на её первом этапе водной экстракции. Получаемая вытяжка обладает антиоксидантным действием. Остающийся шрот содержит практически все ланостановые тритерпеноидные соединения, которые в нём более доступны, чем в нативном сырьё, и

эффективно извлекаются неполярным органическим растворителем (гексаном, хлороформом) на втором этапе переработки сырья.

Список литературы

1. Shikov A.N. Medicinal Plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications / A.N.Shikov, O.N.Pozharitskaya, V.G.Makarov, H.Wagner, R.Verpoorte // Journal of Ethnopharmacology. 2014. Vol. 154, Is. 3. P. 481–536.
2. Yun J.S. *Inonotus obliquus* protects against oxidative stress-induced apoptosis and premature senescence / J.S.Yun, J.W.Pahk, L.J.See, W.C.Shin, S.Y.Lee, E.K.Hong // Molecules and Cells. 2011. Vol. 31. P.423–429.
3. Nomura M. Inotodiol, a lanostane triterpenoid, from *Inonotus obliquus* inhibits cell proliferation through caspase-3-dependent apoptosis / M.Nomura, T.Takahashi, A.Uesugi, R.Tanaka, S.Kobayashi // Anticancer research. – 2008. Vol. 28, Is. 5A. P. 2691–2696.
4. Сысоева М.А. Повышение антиоксидантной активности водных извлечений и меланинов чаги. I. Обработка водных извлечений чаги водными растворами гиперразветвленных полимеров / М.А.Сысоева, Г.А.Иванова, В.С.Гамаюрова, Г.К.Зиятдинова, Г.К.Будников, Л.Я.Захарова, М.А.Воронин // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 105–108.
5. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Исследование антиокислительных свойств соединений с использованием реакции окисления сульфита натрия // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 77–85.

References

1. Shikov A.N. Medicinal Plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications / A.N.Shikov, O.N.Pozharitskaya, V.G.Makarov, H.Wagner, R.Verpoorte // Journal of Ethnopharmacology. 2014. Vol. 154, Is. 3. P. 481–536.
2. Yun J.S. *Inonotus obliquus* protects against oxidative stress-induced apoptosis and premature senescence / J.S.Yun, J.W.Pahk, L.J.See, W.C.Shin, S.Y.Lee, E.K.Hong // Molecules and Cells. 2011. Vol. 31. P.423–429.
3. Nomura M. Inotodiol, a lanostane triterpenoid, from *Inonotus obliquus* inhibits cell proliferation through caspase-3-dependent apoptosis / M.Nomura, T.Takahashi, A.Uesugi, R.Tanaka, S.Kobayashi // Anticancer research. – 2008. Vol. 28, Is. 5A. P. 2691–2696.
4. Sysoeva M.A. Povyshenie antioksidantnoj aktivnosti vodnyh izvlechenij i melaninov chagi. I. Obrabotka vodnyh izvlechenij chagi vodnymi rastvorami giperrazvetvlennyh polimerov / M.A.Sysoeva, G.A.Ivanova, V.S.Gamayurova, G.K.Ziyatdinova, G.K.Budnikov, L.Ya.Zaharova, M.A.Voronin // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2010. №No 2. С. 105–108.
5. Hasanov V.V., Ryzhova G.L., Mal'ceva E.V. Issledovanie antiokislitel'nyh svojstv soedinenij s ispol'zovaniem reakcii okisleniya sul'fita natriya // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2004. No 3. С. 77–85.

УДК 678.675

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ЛИЗОЦИМА

Смирнова Наталья Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, ул. Горького, 87,
E-mail: smirnovann@list.ru

Небукина Ирина Александровна, аспирант кафедры химии, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, ул. Горького, 87,
E-mail: irinanebukina@rambler.ru

В работе представлены результаты исследований сорбции лизоцима мембранами на основе ароматического полиамида и сополиамида с 10 мол. % фрагментов с сульфонатными группами. Для описания экспериментальных кинетических зависимостей использовали модифицированную диффузионную модель и модель сорбции, контролируемой взаимодействием сорбат/мембрана. Показано влияние электростатических взаимодействий белок/мембрана на механизм, скорость и глубину сорбции. Полученные результаты открывают

возможность для управления сорбционными процессами при практическом использовании синтезированных мембран.

Ключевые слова: мембраны, ультрафильтрация, сорбция лизоцима, механизм сорбции, кинетика.

THE INFLUENCE OF ELECTROSURFACE PROPERTIES OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES BASED ON AROMATIC POLYAMIDES ON THE LYSOZYME SORPTION KINETICS

Natalya N.Smirnova, Ph.D., Associate Professor of chemistry department, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, 87, Gorky Street, Vladimir, Russia, E-mail: smirnovann@list.ru

Irina A. Nebukina, postgraduate student of the chair of chemistry department, Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, 87, Gorky Street, Vladimir, Russia, E-mail: irinanebukina@rambler.ru

Investigation results of sorption of lysozyme by membranes based on aromatic polyamide and co-polyamid with 10 mol. % sulfonate-containing fragment has been done in present work. To describe the experimental kinetic dependences the modified diffusion model and sorption model controlled by interaction protein / membrane have been used. The influence of protein/membrane electrostatic interactions on mechanism, speed and the depth of sorption has been shown. The results obtained offer the possibility to control the sorption process in case of practical use of the synthesized membranes.

Key words: membranes, ultrafiltration, lysozyme sorption, sorption mechanism, kinetics

Согласно существующим представлениям в основе реализуемого при ультрафильтрации разделительного механизма лежит размерная селективность. В случае фильтрации белковых растворов наблюдается ряд специфических особенностей, определяемых как составом и строением макромолекул белков, их конформационным состоянием и структурой, так и свойствами мембран, что, в конечном итоге, и оказывает влияние на характер взаимодействий белок/мембрана. Следствием выше обозначенных особенностей является значительный вклад сорбционных процессов в разделительные и транспортные свойства мембран [1].

В настоящей работе предпринята попытка оценить наличие и степень влияния электроповерхностных свойств пористых мембран на основе ароматических поли- и сополиамида на кинетику сорбции лизоцима. В качестве объектов исследования использовались полученные фазоинверсионным методом мокрого формования пористые мембраны из ароматического полиамида (ПА) и сополиамида, содержащего 10 мол. % фрагментов с сульфонатными группами ПА-10(-). Величина ζ – потенциала образцов мембран составила +2.4 и -43.8 мВ (ПА и ПА-10(-) соответственно). Исследования проводились при pH = 6,86 ($pI_{Lys} = 11,0$).

Для описания скорости сорбции Lys в статическом режиме на мембранах ПА и ПА-10(-) использовали модифицированную диффузионную модель, учитывающую изменение по мере протекания процесса доступной для сорбции поверхности образцов [2]:

$$\frac{dS}{d\tau} = \alpha \left[1 - \frac{S}{S_e} \right] c_0 \left(\frac{D}{\pi\tau} \right)^{1/2}$$

где S – сорбционная емкость мембраны в момент времени τ ; S_e – сорбционная емкость в момент равновесия; c_0 – концентрация белка в растворе; τ – время; D – коэффициент диффузии; α – коэффициент, характеризующий степень, до которой сорбционный процесс контролируется переносом вещества к поверхности мембраны и модель сорбции контролируемой взаимодействием сорбат/мембрана [2]:

$$\frac{dS}{d\tau} = k_1 c_s \left(1 - \frac{S}{Q} \right) - k_2 \frac{S}{Q}; \quad k_0 = \frac{k_1 c + k_2}{Q}$$

где k_1 , k_2 – константы скорости сорбции и десорбции белка полиамидными мембранами соответственно, c_s – концентрация белка в приповерхностном слое, Q – максимальная сорбционная емкость мембраны (модель Ленгмюра).

Коэффициенты и кинетические параметры сорбции Lys полиамидными мембранами при различных температурах, рассчитанные с использованием данных моделей представлены в табл.

Коэффициенты сорбции Lys полиамидными мембранами при различных температурах

модель	коэффициенты	ПА		ПА-10(-)	
		23 °С	40 °С	23 °С	40 °С
диффузии	α	0,0168	0,0369	0,0360	0,0596
	R^2	0,8652	0,7742	0,7990	0,8837
сорбции, контролируемой взаимодействием белок/мембрана	k_0 , мин ⁻¹	0,0139	0,0170	0,0141	0,0175
	S_e , мг/см ²	0,045	0,082	0,105	0,157
	R^2	0,9633	0,9291	0,9553	0,9571

Анализ кинетических данных позволил установить, что процесс сорбции в изученных системах определяется в основном не диффузией молекул белка из объема раствора к поверхности мембраны, а собственно сорбцией. Показано, что в рассматриваемых системах белок/мембрана электростатические силы влияют, как скорость (в начальный период времени), так и на глубину сорбционных процессов. Значения энергий активации, рассчитанные на основании температурных зависимостей сорбционной емкости образцов, составляют ~ 40 и ~ 20 кДж/моль для ПА и ПА-10(-) соответственно.

Понимание основных закономерностей сорбционных процессов в исследованных системах открывает возможность не только для установления реализуемого в них механизма, но и, как следствие, – для управления рассматриваемыми процессами при практическом использовании синтезированных мембран.

Список литературы

1. Salgin S., Takac S., Ozdamar T. Adsorption of BSA on polyether sulfone ultrafiltration membranes: Determination of interfacial interaction energy and effective diffusion coefficient // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 278. Is.1–2. P. 251–260.
2. Veer M., Stuart M., Norde W. Spreading of proteins and its effect on adsorption and desorption kinetics, Colloids and Surfaces, B. 2007. Vol. 54. P. 136–142.

УДК 546.723-31

ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

Смороков Андрей Аркадьевич, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Физико-технический институт, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: wolfraum@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена накоплением большого количества железосодержащих отходов

Цель работы заключалась в предложении схемы переработки пиритных огарков

Методы исследования: прокалка огарков и хлорирование

Результаты: степень хлорирования железа составила 93,6 %

Ключевые слова: хлорид аммония, пиритные огарки, хлораммонийная технология, оксид железа(III), хлорид железа(III).

RECYCLING OF IRON–CONTAINING WASTE BY AMMONIUM CHLORIDE

Andrey A. Smorokov, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Physics and Technology, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: wolfraum@yandex.ru

Relevance of the work is due to the accumulation of large amounts of the iron-containing waste

The main aim of the study is to offer recycling scheme of the pyrite cinder

The methods used in the study: heat and chlorination of cinders

The results: chlorination degree of iron is 93.6 %.

Key words: ammonium chloride, pyrite cinders, chlorammonium technology, iron oxide(III), iron chloride(III).

Ежегодно в мире производится около 12 млн. тонн отходов производства серной кислоты – пиритных огарков [1]. Макрокомпонентами пиритных огарков (табл.) являются оксиды железа (до 75 % в пересчете на оксид).

Состав пиритного огарка

Элемент	Si	Fe	Ca	Zn	Cu	As	Au	Ag
Содержание	7 %	52 %	4,4 %	0,4 %	0,5 %	0,15 %	2 г/т	10 г/т

Отмечено присутствие таких элементов как цинк, медь, кальций, мышьяк, сера. В РФ накоплено более 30 млн. тонн, поэтому наличие возможности комплексной переработки данного рода отходов с извлечением ценных компонентов позволит решить проблему накопления данных отходов [1].

Существующие технологии переработки пиритных огарков основаны на использовании хлоридов металлов или серной кислоты. Основой сернокислотной технологии является растворение пиритных огарков в серной кислоте с последующим выделением цветных и благородных металлов. Достоинством вышеописанного процесса является использование низких температур в процессе переработки. У данного метода переработки есть большой недостаток – необходимость утилизации раствора сульфата железа и сточных слабокислых вод [1]. Хлоридная технология заключается в обработке прокалённых пиритных огарков хлоридом натрия в присутствии воздуха с поэтапным выделением всех компонентов смеси. Недостатком данной технологии является большая экологическая нагрузка на окружающую среду [2]. Вышеперечисленные технологии ориентированы в основном на извлечение цветных металлов. Достоинствами хлораммонийной технологии являются: возможность регенерации хлорирующего реагента, комплексная переработка сырья, экологическая безопасность.

Целью работы является изучение хлорирования оксида трехвалентного железа и пиритного огарка хлоридом аммония с установлением оптимальных условий проведения процесса.

Процесс переработки пиритных огарков (рис. 1) предлагается проводить хлорированием предварительно прокалённого пиритного огарка хлоридом аммония с получением хлоридов элементов. В частности, железо образует трихлорид железа. Его можно отделить от остальных хлоридов сублимацией при 318 °С.

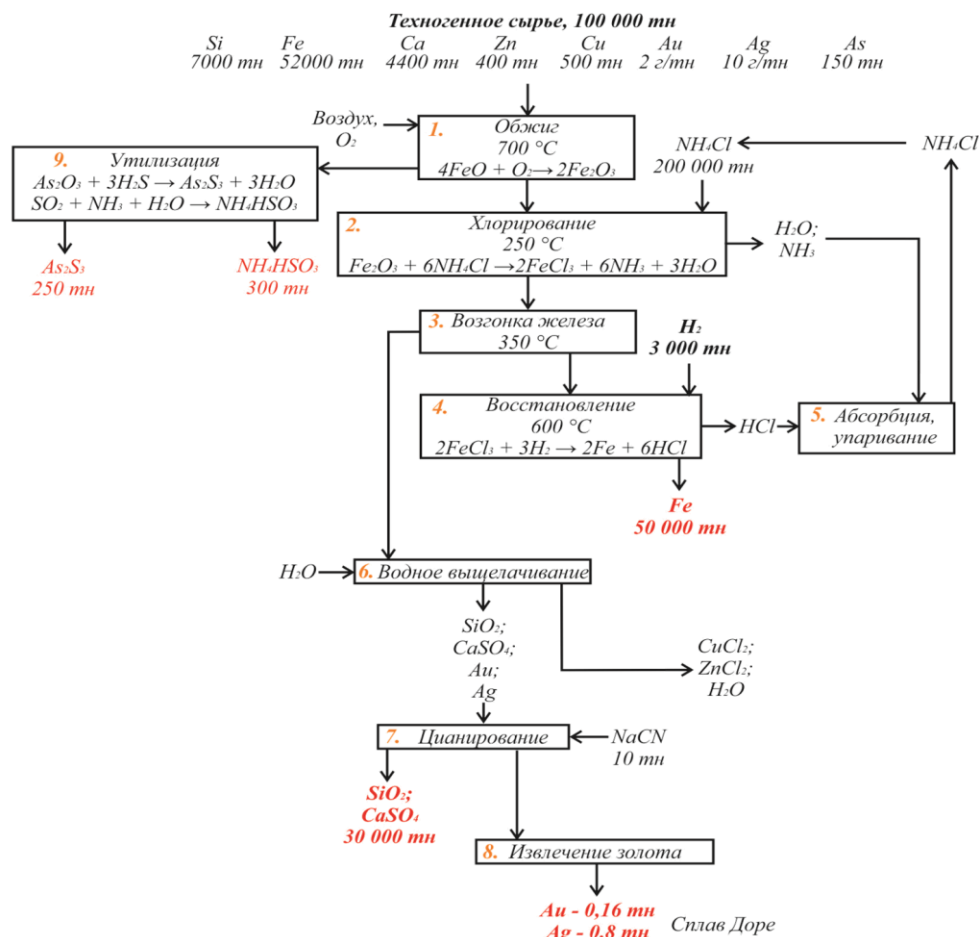
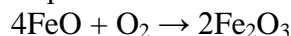


Рис. 1. Схема переработки пиритных огарков до металлического железа

Последовательность технологических операций.

1. Окислительный обжиг. Пиритные огарки подвергаются окислительному обжигу при 700 °С с целью перевода железа в трехвалентное состояние:



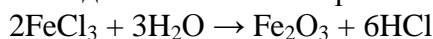
2. Хлорирование. Окисленные пиритные огарки обрабатываются твердым хлоридом аммония при 250 °С с переводом в хлоридную форму железа и выводом в газовую фазу аммиака и воды:



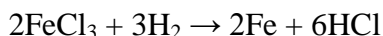
3. Возгонка железа [3]. При 315 °С происходит выделение в газовую фазу трихлорида железа, в твердом виде остаются соединения кремния и кальция.

Стадии 4–9 широко описаны в литературе:

4.1. Получение оксида железа. Трихлорид железа обрабатывается парами воды с выделением порошкообразного оксида железа и газообразного хлороводорода [3]:



4.2. Получение металлического железа. Трихлорид железа обрабатывается водородом с выделением порошкообразного металлического железа и газообразного хлороводорода [3]:



5. Регенерация хлорида аммония. Растворы аммиака и хлороводорода объединяются с получением хлорида аммония:



6. Извлечение цветных металлов, с последующим получением металлов [4].

7. Извлечение золота и серебра.

8. Утилизация мышьяка и диоксида серы.

Выводы:

- 1) установлено, что процесс хлорирования оксида железа проходит успешно и имеет количественный характер (степень хлорирования составляет 93,6 %);
- 2) предложена технологическая схема переработки пиритного концентрата с использованием хлорида аммония.

Список литературы

1. Филатов Ю.Б. «Состояние и перспективы развития производства и потребления серной кислоты в РФ». Международная научно-техническая конференция «Сера и серная кислота – 2012».
2. Поташников Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления. Учебное пособие. Тверь.: Издательство ТГТУ, 2004. 107 с.
3. Патент № 2352651. Способ хлораммонийного выделения оксидов меди и никеля из сырья с последующим их разделением. // А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. 09.10.2007.
4. Chlorination of Copper-Containing Raw Material by Ammonium Chloride.
5. Grineva O. V., D'yachenko A. N. and Kraidenko R. I. Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, Is 3. P. 339–342.

Reference

1. Filatov Yu.B. «Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva i potrebleniya sernoj kisloty v RF». Mezhdunarodnaya nauchno–tehnikeskaya konferenciya «Cera i sernaya kislota – 2012».
2. Potashnikov Yu.M. Utilizaciya othodov proizvodstva i potrebleniya. Uchebnoe posobie. Tver': Izdatel'stvo TGTU, 2004. 107 s.
3. Patent № 2352651. Sposob hlorammonijnogo vydeleniya oksidov medi i nikelya iz syr'ya s posleduyuschim ih razdeleniem. // A.N. D'yachenko, R.I. Kraidenko. 09.10.2007.
4. Chlorination of Copper-Containing Raw Material by Ammonium Chloride.
5. Grineva O. V., D'yachenko A. N. and Kraidenko R. I. Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, Is 3. P. 339–342.

УДК 668.473+66.091

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ**

Соловьев Владимир Валентинович, канд. техн. наук, доцент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: solovyovvv@ystu.ru

Соболева Лилия Михайловна, старший преподаватель, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: sobolevalm@ystu.ru

Филимонова Елена Ивановна, канд. тех. наук, доцент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

Смирнова Мария Александровна, студент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: Supermanechka1@mail.ru

В рамках настоящего исследования для получения компонента биотоплива, а также синтеза мономеров для полифункциональных химических материалов предлагается использовать альтернативный маслосодержащий углеводородный источник растительного происхождения – талловое масло. Это крупнотоннажный продукт переработки биомассы древесины, образующийся на всех целлюлозно-бумажных комбинатах России. В его состав входят жирные (C₁₈), смоляные (C₂₀) кислоты и неомыляемые вещества (C₃₀) – природные углеводороды и кислородсодержащие соединения (главным образом спирты).

Ключевые слова: синтез мономеров, биотопливо, талловое масло, полифункциональные химические материалы, древесина.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF MONOMERS FOR MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS ON THE BASIS OF WOOD PROCESSING PRODUCTS

Vladimir V. Solovev, Ph.D., Associate Professor, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia,

E-mail: solovyovvv@ystu.ru

Liliya M. Soboleva, Senior Lecturer, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: sobolevalm@ystu.ru

Elena I. Filimonova, Ph.D., Associate Professor, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia.

Mariya A. Smirnova, student, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: Supermanechka1@mail.ru

In the framework of this study for processing the future of heavy hydrocarbons is encouraged to use alternative oil-containing hydrocarbon source of vegetable origin – tall oil. This large-capacity product of processing of wood biomass produced on all pulp and paper mills of Russia. It includes fatty (C_{18}), resin (C_{20}) acid and unsaponifiables (C_{30}) – natural hydrocarbons and oxygenated compounds (mainly alcohols).

Key words: synthesis of monomers, biofuel, tall oil, multifunctional chemical materials, wood.

Сегодня интенсификация различных химических процессов, направленных на разработку технологии синтеза мономеров для полифункциональных химических материалов и новых видов топлив, связана с поиском альтернативных промышленных синтезов и источников углеводородного сырья. Решение этого вопроса предполагает поиск эффективных катализаторов, условий проведения принципиально новых химических процессов, с внедрением энергосберегающих аппаратов и созданием экологически чистых производств. Предлагаемые в настоящем сообщении методы и подходы к решению вопросов интенсификации традиционных химических процессов синтеза мономеров для полифункциональных химических материалов и новых видов топлив, являются принципиально отличными от общепринятых методов и приемов.

Согласно предлагаемой (разработанной) технологии, интенсификация химических процессов должна заключаться в вовлечении альтернативных источников углеводородного сырья в традиционные процессы нефтепереработки в качестве дополнительного возобновляемого и нетоксичного источника сырья, который по своему составу ближе всего стоит к углеводородам нефти. В качестве такого альтернативного сырья может выступать биомасса, запасы которой практически неисчерпаемы, поскольку биомасса самопроизвольно синтезируется и воспроизводится природой в процессе фото и биосинтеза.

Анализ ранее выполненных работ [1] (на кафедре) в Российской Федерации и в мире показал, что из большинства альтернативных источников углеводородного сырья наибольший интерес представляют масла растительного и животного происхождения. Технологии их производства и применения в качестве мономеров для полимерных материалов, а также компонентов моторных топлив, отработаны и с успехом реализованы в промышленном масштабе за рубежом [2]. К наиболее широко используемым (техническим) маслам относятся – рапсовое, кокосовое, соевое, подсолнечное, а также ряд других экзотических масел, которые в Российской Федерации не произрастают и не производятся. В последнее время они стали практически недоступными из-за резкого повышения цены (падение курса рубля по отношению к доллару) в связи с введением экономических санкций. Однако, для соблюдения Евро-стандарта, жирно-кислотные производные растительных масел, необходимо в обязательном порядке добавлять в дизельное топливо (т.к. требования к свойствам биотоплива никто не отменял).

В рамках настоящего исследования для получения компонента биотоплива, а также синтеза мономеров для полифункциональных химических материалов предлагается

использовать альтернативный маслосодержащий углеводородный источник растительного происхождения – талловое масло, которое образуется в качестве побочного продукта на большинстве целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК) России. Однако, из-за экономических санкций, введенных в 2014 году против России, цены на сырое талловое масло резко выросли, и оно стало не конкурентноспособным по отношению к зарубежным образцам растительных масел. Проведенные исследования показали, что сырое талловое масло может быть легко получено из лигносодержащих отходов, находящихся в прудах-накопителях большинства Российских ЦБК, а цена на такое масло будет в 5–6 раз ниже, товарного образца.

В результате предварительных исследований было установлено, что в лигносодержащих продуктах, находящихся в прудах-накопителях помимо воды и механических примесей, имеется большой набор: насыщенных карбоновых кислот нормального и разветвленного строения, содержащих от 6 до 20 и более атомов углерода; ненасыщенных карбоновых кислот олефинового ($C_{10}-C_{24}$) и ацетиленового ряда; гидрокси- и кетокислот; двухосновных и алициклических соединений. В больших количествах чем в товарных образцах таллового масла присутствуют продукты, имеющие циклопентафенантроновые группировки; углеводороды терпеноидного строения (терпенового ряда); циклические соединения канифоли и их производные; церолы – простые эфиры высших спиртов и многие другие компоненты, объединенные в группы простых, сложных и циклических липидов. Разработанные технологии переработки этих продуктов в различные химические соединения – главным образом сложные эфиры позволяет получать на их основе практически любые углеводороды, которые уже сегодня могут быть использованы в качестве топлива и сырья для синтеза мономеров, необходимых для производства полифункциональных химических материалов. Основные методы и приемы получения этих соединений основаны на использовании традиционных и вновь разработанных процессов переработки углеводородного сырья, подробно о которых будет сообщено в докладе.

Список литературы

1. Воронова Е.А. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии / Е.А. Воронова, Б.Н. Бычков, А.В. Жаров, Е.П. Кубышкин, В.В. Соловьев // Материалы XXI Международной научно-технической конференции «Реактив–2008» 2008. Т. 1. Уфа: изд-во «Реактив». С. 171–172.
2. Чернова И.К. Лесохимия и подсоска / И.К. Чернова, В.В. Соловьев, Г.Н. Кошель, Б.Н. Бычков. М.: Экспресс-информ. 1986. № 2. С. 8–9.

References

1. Voronova E.A. Himicheskie reaktivy, reagenty i processy malotonnazhnoj himii / E.A. Voronova, B.N. Bychkov, A.V. Zharov, E.P. Kubyshkin, V.V. Solov'ev // Materialy XXI Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Reaktiv–2008» 2008. T. 1. Ufa: izd-vo «Reaktiv». S. 171–172.
2. Chernova I.K. Lesohimiya i podsochka / I.K. Chernova, V.V. Solov'ev, G.N. Koshel', B.N. Bychkov. M.: `Ekspress-inform. 1986. No 2. S. 8–9.

УДК 668.473+547.395.94+665.654.7

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ПУТЕМ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ И ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Соловьев Владимир Валентинович, канд. техн. наук, доцент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: solovyovvv@ystu.ru

Соболева Лилия Михайловна, старший преподаватель, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: sobolevalm@ystu.ru

Дешеулина Ксения Александровна, студент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: maksusha68@yandex.ru

Блатова Анастасия Владимировна, студент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

В лабораторных условиях был опробован периодический процесс термокаталитического превращения жирных кислот таллового масла в соответствующие парафиновые и иные углеводороды с целью поиска наиболее подходящих условий для проведения реакций декарбоксилирования и декарбонилирования. Установлено, что при температурах от 280 до 300 °С в продуктах реакции наблюдалось увеличение концентрации парафиновых и олефиновых углеводородов (монокарбоновые кислоты в талловом масле, преимущественно имеют олефиновую и диеновую структуру) более чем на 50–60 % по массе.

Ключевые слова: декарбоксилирование, декарбонилирование, талловое масло, парафиновые углеводороды, олефиновые углеводороды.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF RECEIVING HYDROCARBONIC COMPONENTS OF MOTOR FUELS BY DECARBOXYLATION AND DEKARBONILIROVANIYA OF THE OIL TALLOVY CARBONIC ACIDS

Vladimir V. Solovov, Ph.D., Associate Professor, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: solovyovvv@ystu.ru

Liliya M. Soboleva, Senior Lecturer, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: sobolevalm@ystu.ru

Kseniya A. Desheulina, student, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: maksusha68@yandex.ru

Anastasiya V. Blatova, student, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia.

In laboratory conditions it has been tested the periodic process of thermal catalytic conversion of fatty acids tall oil to the appropriate paraffin and other hydrocarbons to find the most suitable conditions for carrying out the reactions of decarboxylation and decarbonation. It has been established that at temperature from 280 to 300 °C in the reaction products it was observed an increase in concentration of paraffin and olefin hydrocarbons (monocarboxylic acids in tall oil are predominantly of olefinic and diene structure) more than 50–60 % by weight.

Key words: decarboxylation, dekarbonilirovaniye, tall oil, paraffin hydrocarbons, olefinovy hydrocarbons.

Интересы окружающей среды и всё возрастающий спрос на дизельное топливо Евро стандарта стимулируют отечественных и зарубежных производителей более интенсивно модернизировать существующие установки по его производству на основе нефтяного сырья,

а также использовать доступные возобновляемые источники растительного происхождения, добавка которых позволяет существенно улучшить экологические свойства этого вида топлива [1]. При промышленном производстве био-дизельного топлива авторы настоящей работы основное внимание уделяют добавкам, которые получают в результате переработки технических растительных масел и животных жиров, содержащих в себе триглицериды жирных кислот, талловое масло, а также их производным [2]. Это связано с тем, что длинные, неразветвленные и, в основном, насыщенные углеводородные цепи жирных кислот соответствуют углеводородам, которые представлены в традиционных нефтяных дизельных топливах.

На первом этапе исследований были опробованы традиционные подходы для переработки растительных масел в топливо, которые включали в себя, переэтерификацию триглицеридов или этерификацию жирных кислот таллового масла метиловым и иными спиртами с получением соответствующих сложных эфиров в присутствии щелочного или кислотного катализатора. Однако наличие карбоксильной группы (присутствие кислорода), высокая вязкость и пленкообразующая способность полученных продуктов ограничивает их широкое использование в областях с очень холодным и теплым климатом.

Нежелательный кислород может быть удален из жирных кислот или эфиров посредством декарбонилирования (удаление CO) или декарбоксилирования (удаление CO₂). Анализ литературных источников показал, что реакцию декарбоксилирования или декарбонилирования рекомендуется проводить при температуре 200–400 °С, предпочтительно при 250–350 °С, при давлении от атмосферного давления (0,1 МПа) до 15 МПа, предпочтительно при 0,1–5 МПа, для получения в качестве продукта смеси линейных углеводородов, предпочтительно линейных углеводородов парафинового ряда, выкипающих в диапазоне 180–350 °С, (диапазон традиционного нефтяного дизельного топлива), и имеющих на один атом углерода меньше, чем в исходной жирно-кислотной цепи.

В лабораторных условиях был опробован периодический процесс термокаталитического превращения жирных кислот таллового масла в соответствующие парафиновые и иные углеводороды с целью поиска наиболее подходящих условий для проведения реакций декарбоксилирования и декарбонилирования. Установлено, что за ходом процесса декарбоксилирования можно наблюдать по уменьшению кислотного числа и числа омыления, которое отвечает за наличие или отсутствие карбоксильной группы. Процесс изучался в жидкой фазе в интервале температур от 240 до 320 °С с шагом в 20 °С в присутствии никелевого катализатора на носителе. Установлено, что при температурах от 280 до 300 °С в продуктах реакции наблюдалось увеличение концентрации парафиновых и олефиновых углеводородов (монокарбоновые кислоты в талловом масле, преимущественно имеют олефиновую и диеновую структуру) более чем на 50–60 % по массе.

Список литературы

1. Бычков Б.Н. Альтернативное топливо в двигателе внутреннего сгорания / Б.Н.Бычков, И.К. Чернова, В.В. Соловьев // Всес. научно-техническая конференция г. Киров, 1988. С.60.
2. Соловьев В.В. Вторичные ресурсы – резерв экономики и улучшения окружающей среды / В.В. Соловьев, Е.И. Филимонова, Б.Н. Бычков, И.К. Чернова // Всес. совещание. Сумы, 1987.

References

1. Bychkov B.N. Al'ternativnoe toplivo v dvigatele vnutrennego sgoraniya / B.N.Bychkov, I.K. Chepnova, V.V. Solov'ev // Vses. nauchno-tehnicheskaya konferenciya g. Kipov, 1988. S.60.
2. Solov'ev V.V. Vtorichnye resursy - pezepv `ekonomiki i uluchsheniya okpuzhayuschej sredy / V.V. Solov'ev, E.I. Filimonova, B.N. Bychkov, I.K. Chepnova // Vses. soveschanie. Sumy, 1987.

УДК 544.473: 544.478.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ru/HPS КАТАЛИЗАТОРОВ

Сульман Эсфирь Михайловна, д-р хим. наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22, E-mail: sulman@online.tver.ru

Ракитин Михаил Юрьевич, аспирант, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22, E-mail: sulman@online.tver.ru

Петрова Алена Игоревна, студент, Тверской государственной технической университет, химико-технологический факультет, 170026, Россия, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22, E-mail: sulman@online.tver.ru

Актуальность работы обусловлена уменьшением пожароопасности процесса каталитического гидрирования нитробензола при использовании сверхкритического диоксида углерода, легкостью отделения продукта от растворителя, увеличением коэффициентов тепло- и массопередачи, изменением направления процессов в связи образованием новых молекулярных комплексов. Цель работы заключалась в исследовании активности Ru/HPS катализаторов в средах изопропилового спирта и сверхкритического диоксида углерода. Качественная и количественная идентификация полупродуктов синтеза проводилась методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием веществ. Для этого использовали газовый хроматограф GS-2010 (Shimadzu, Япония) с капиллярной колонкой HP-1MS 30м×0.25мм×0.25 мкм, эффективность которой составляла 4300 теоретических тарелок по пентадекану, и газовый одноквадрупольный масс-спектрометр GSMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Концентрации нитробензола и анилина определяли по стандартным веществам и соответствующим калибровочным зависимостям с использованием дифениламина в качестве внешнего стандарта. Каталитическое гидрирование нитробензола в среде изопропилового спирта проводилось на установке Part Series 5000 Multiple Reactor System. Для проведения реакции в среде сверхкритического диоксида углерода использовался реактор высокого давления Part Instruments 4307 (США), с общим объемом колбы 250 см³ и максимальным рабочим давлением 1000 атм. Для перекачивания углекислоты использовался плунжерный насос Supercritical 24 (США). При использовании 1 % Ru/HPS, 3 % Ru/HPS, 5 % Ru/HPS выявлено, что наибольшей активностью в среде изопропилового спирта обладает 3 % Ru/HPS. В среде сверхкритического диоксида углерода при использовании 3 % Ru/HPS наблюдалось повышение выхода анилина при уменьшении температуры проведения процесса и сокращении времени реакции.

Ключевые слова: нитробензол, анилин, сверхкритический диоксид углерода, Ru/HPS катализаторы, гидрирование.

RESEARCH OF HYDROGENATION OF THE NITROBENZENE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE WITH USE Ru/HPS CATALYSTS

Esfir M. Sulman, D.Sc., Professor of Department of Biotechnology and chemistry, Tver State Technical University, Department of Chemical-technology, 22, A.Nikitina Avenue, Tver, 170026, Russia, E-mail: sulman@online.tver.ru

Mikhail Yu. Rakitin, postgraduate student, Tver State Technical University, Department of Chemical-technology, 22, A.Nikitina Avenue, Tver, 170026, Russia, E-mail: sulman@online.tver.ru

Alena I. Petrova, student, Tver State Technical University, Department of Chemical-technology, 22, A.Nikitina Avenue, Tver, 170026, Russia, E-mail: sulman@online.tver.ru

Relevance of work is caused by decrease of fire danger of process of catalytic hydrogenation of a nitrobenzene when using supercritical carbon dioxide, ease of separation of a product from solvent, increase in coefficients warm and material transfers, a veering of processes in communication by formation of new molecular complexes. The purpose of work consisted in research of activity of Ru/HPS catalysts in environments of isopropanol and supercritical carbon dioxide. High-quality and quantitative identification of intermediates of synthesis was carried out by a gas-liquid chromatography method with mass and spectrometer detecting of substances. For this purpose used a gas chromatograph of GS-2010 (Shimadzu, Japan) with the capillary column HP-1MS 30m·0,25 mm·0,25 micron which effectiveness made 4300 perfect plates on pentadecane, and a gas one-quadrupole mass spectrometer of GSMS-

QP2010S (Shimadzu, Japan). Concentration of a nitrobenzene and aniline determined by reference substances and the corresponding gage dependences with use of diphenylamine as the external standard. Catalytic hydrogenation of a nitrobenzene in the environment of isopropanol was carried out on the Parr Series 5000 Multiple Reactor System installation. For carrying out reaction in the environment of supercritical carbon dioxide the reactor of high pressure of Parr Instruments of 4307 (USA), with a total amount of flask of 250 cm³ and the maximal working pressure of 100 MPa was used. For flowing through of carbonic acid the plunger pump of Supercritical of 24 (USA) was used. When using 1 % Ru/HPS, 3 % Ru/HPS, 5 % Ru/HPS are revealed that the greatest activity in the environment of isopropanol 3 % Ru/HPS possess. In the environment of supercritical carbon dioxide when using 3 % Ru/HPS increase of an yeild of aniline at decrease of temperature of carrying out process and reduction of time of reaction was observed.

Key words: nitrobenzene, aniline, supercritical carbon dioxide, Ru/HPS catalysts, hydrogenation

Каталитическое гидрирование нитробензола является важным химико-технологическим процессом получения анилина, который в свою очередь используется в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов [1]. Промышленное гидрирование нитробензола осуществляется как в газовой, так и в жидкой фазах. Процесс газофазного гидрирования нитробензола обычно осуществляется с использованием Ni- или Cu-содержащих катализаторов, парциальном давлении водорода 1–5 атм. и температуре 250–300 °С [2], в то время как жидкофазное гидрирование – с использованием Pt-, Pd-, Ni-содержащих катализаторов при температуре 50–100 °С и давлении 10–50 атм. как в среде различных растворителей, так и в их отсутствии [3], при этом селективность по целевому продукту составляет 75–95 %.

Применение сверхкритического диоксида углерода в процессе селективного гидрирования нитробензола вызывает значительный интерес исследователей, что обусловлено преимуществами использования сверхкритического диоксида углерода в органическом синтезе: увеличение коэффициентов тепло- и массопередачи, изменение направления процессов в связи образованием новых молекулярных комплексов, легкость отделения продукта от растворителя и уменьшение пожароопасности процессов [1, 4, 5].

Стандартный эксперимент в среде изопропилового спирта проводили следующим образом. Колбу с навесками катализатора, нитробензола и изопропилового спирта продували 3 раза 100 мл азота под давлением 2 МПа, затем нагревали до необходимой температуры в атмосфере азота и подавали газообразный водород.

Стандартный эксперимент в среде сверхкритического диоксида углерода проводили следующим образом. Колба с навесками катализатора и нитробензола продувалась 3 раза диоксидом углерода под давлением 2 МПа, передавливался газообразный водород, после чего подавалась углекислота до достижения равновесия. По достижении равновесия насосом подавалось 180 см³ углекислоты, реактор догревался до заданной температуры, и начинался отсчёт времени реакции. Парциальное давление водорода составляло 3 МПа, парциальное давление диоксида углерода – 18 МПа.

Активность катализаторов представлена в табл. Температура указана для максимального выхода анилина при максимальной конверсии нитробензола.

Активность исследуемых катализаторов

Катализатор	Растворитель	Температура, °С	Селективность, %	Конверсия нитробензола, %	Выход анилина, %
1 % Ru/HPS	Изопропиловый спирт	170	81,8	99,6	79,2
3 % Ru/HPS	Изопропиловый спирт	190	96,0	99,8	95,3
5 % Ru/HPS	Изопропиловый спирт	140	88,2	96,2	84,9
3 % Ru/HPS	Сверхкритический CO ₂	170	98,0	99,8	96,2

Следует отметить, что использование сверхкритического диоксида углерода позволяет снизить температуру проведения процесса с 190 °С до 170 °С при сокращении времени

реакции с 45 до 30 минут. При этом в среде сверхкритического диоксида углерода повышается выход анилина (96,2 %) и рост селективности процесса (98,0 %) по сравнению с проведением реакции в среде изопропилового спирта (95,3 % и 96,0 % соответственно).

Диоксид углерода является перспективным растворителем для проведения органических синтезов, в том числе гидрирования нитропроизводных. На примере процесса каталитического гидрирования нитробензола с использованием Ru/HPS катализаторов показано положительное влияние сверхкритического диоксида углерода: наблюдается увеличение скорости образования целевого продукта, при росте селективности процесса. Также установлено уменьшение влияния матрицы на активность катализаторов, что свидетельствует об увеличении доступности активных центров для реагирующего субстрата в среде сверхкритического диоксида углерода и повышении выхода целевого продукта.

Список литературы

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. Selective hydrogenation of nitrostyrene to aminostyrene over Pt/TiO₂ catalysts: Effects of pressurized carbon dioxide and catalyst preparation conditions // *Journal of Supercritical Fluids*. 2011. Vol. 60. P.106–112.
2. Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. Kinetic model of nitrobenzene hydrogenation to aniline over industrial copper catalyst considering the effects of mass transfer and deactivation // *Applied catalysis*. 1990. Vol. 59. P. 31–34.
3. Downing R.S., Kunkeler P.J., H. van Bekkum. Catalytic syntheses of aromatic amines // *Catalysis Today*. – 1997. Vol. 37, Is. 2. P. 121–136.
4. Zhao F., Ikushima Y., Arai M. Hydrogenation of nitrobenzene with supported platinum catalysts in supercritical carbon dioxide: effects of pressure, solvent, and metal particle size // *Journal of catalysis*. 2004. Vol. 224. P. 479–483.
5. Meng X. Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/γ-Al₂O₃: Significance of molecular interactions / X.Meng, H.Cheng, Y.Akiyama, Y.Hao, W.Qiao, Y.Yu, F.Zhao, S.Fujita, M.Arai // *Journal of catalysis*. 2009. Vol. 264. P. 1–10.

УДК 662.998

БЛОЧНЫЕ ПЕНОСИЛИКАТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Суворова Ольга Васильевна, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, лаборатория минерального сырья и силикатного синтеза, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, 26а,
E-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru

Манакова Надежда Кимовна, канд. техн. наук, науч. сотр., Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, лаборатория минерального сырья и силикатного синтеза, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, 26а,
E-mail: manakova@chemy.kolasc.net.ru

Актуальность работы обусловлена вовлечением в переработку техногенных отходов с получением эффективных материалов для строительной индустрии. Применение отходов позволяет повысить комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов, снизить потребности в первичном сырье и улучшить экономические и экологические показатели производств.

Цель работы заключалась в физико-химическом и экспериментальном обосновании получения блочных пеносиликатов на основе микрокремнезема, являющегося отходом переработки эвдиалитовых руд.

Методы исследования: рентгенофазовый, дериватографический, спектральный и химические анализы, электронная микроскопия и методы оценки готовой продукции (методы определения прочности при сжатии, плотности, пористости, водопоглощения, теплопроводности).

Результаты: установлены оптимальные составы композиций и технологические параметры для получения эффективных пористых пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземсодержащих отходов переработки эвдиалитовых руд. Полученные блочные пеносиликаты могут быть рекомендованы для производства теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: пеносиликаты, микрокремнезем, техногенные отходы, теплоизоляционные строительные материалы.

BLOCK FOAM SILICATES ON THE BASIS OF MICROSILICA

Olga V. Suvorova, Ph.D., Senior researcher, I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; the Laboratory of mineral raw materials and silicate synthesis, 184209, 26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, Russia,
E-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru

Nadezhda K. Manakova, Ph.D., Researcher, I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials; the Laboratory of mineral raw materials and silicate synthesis, 184209, 26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk region, Russia,
E-mail: manakova@chemy.kolasc.net.ru

A topical issue of recovering man-made wastes in constructive materials production is discussed. This allows to achieve a higher degree of utilization of mineral resources, diminish the consumption of fresh raw materials and improve the economic and environmental characteristics of production.

The work objective was the obtaining of block foam silicates for heat insulation from microsilica of the eudyalite ore concentration waste.

The research methods included: X-ray diffraction, derivatographic, spectral and chemical analyses, electron microscopy, and also the methods used in assessing the quality of ready products, i.e. determining of the compressive strength, density, porosity, water absorption and heat conduction.

As the result, there have been established the optimal compositions and process parameters of effective porous foam glassy-crystalline materials on the basis of silica-containing waste of eudyalite ore concentration. The product can be recommended for heat insulator production.

Key words: foam silicates, microsilica, man-made wastes, heat-insulating building materials.

По мере увеличения объемов добычи минерально-сырьевых ресурсов происходит их истощение, ухудшается качество, возрастают их себестоимость и количество отходов. В связи с этим переработка горнопромышленных отходов является актуальной проблемой [1]. Использование вторичного сырья позволяет снизить потребности в первичном сырье и, тем самым, уменьшить объем специальных горных выработок. Такой подход не только расширяет минерально-сырьевую базу строительной индустрии, но и позволяет обеспечить экологическую безопасность окружающей среды и сохранить природные ландшафты.

При кислотной переработке эвдиалитовых руд Кольского полуострова образуется большой объем кремнеземсодержащих продуктов. В то же время, известно, что аморфный кремнезем может использоваться для создания пеносиликатов за счет образования вяжущих композиций со щелочами [2, 3 и др.]. Источником порообразующего газа является гидратированная поверхность силикатных частиц, которая формируется при увлажнении мелкодисперсной пробы водным раствором щелочи [4, 5]. Жидкое стекло, которое представляет собой гидратированные щелочные силикаты химического состава $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, способно формировать хорошо развитую пористую систему при низкой температуре.

Для изготовления пеносиликатов использовали пробу кремнеземсодержащего продукта, которая представляет собой тонкодисперсный порошок серо-белого цвета с удельной поверхностью $279 \text{ м}^2/\text{г}$. Отсутствие рефлексов и широко развитое гало на дифрактограммах исследованных проб свидетельствуют о их рентгеноаморфности. Насыпная плотность материала – $523 \text{ кг}/\text{м}^3$. Химический состав пробы, масс. %: SiO_2 69,90, TiO_2 0,78, Al_2O_3 0,91, Fe_2O_3 2,03, CaO 0,91, MgO 0,45, R_2O 0,35, MnO 0,32, P_2O_5 0,04, ZrO_2 4,28, п.п.п. 13.15.

Состав смеси, масс. %: кремнеземсодержащий продукт 68–83, отходы обогащения апатито-нефелиновой руды (АНХ) в качестве модифицирующей добавки (для увеличения прочностных характеристик материала) 5–15 %, гидроксид натрия (в пересчете на Na_2O) 15–20 %. После измельчения до $S_{уд} = 9850 \text{ см}^2/\text{г}$, измеренной методом воздухопроницаемости, и тщательного перемешивания микрокремнезема и апатито-нефелиновых хвостов готовилась

суспензия с добавлением водного раствора гидроксида натрия до пластичного состояния. Пластичную массу помещали в керамическую форму. После сушки на воздухе не менее 24 часов материал подвергался термообработке от 600 до 700 °С.

С целью установления оптимальных условий получения пеносиликатов проводились исследования взаимосвязи плотности образцов с количеством добавляемой щелочи (в пересчете на Na_2O) (рис. 1) и температурой вспучивания для составов с различной крупностью АНХ (рис. 2).

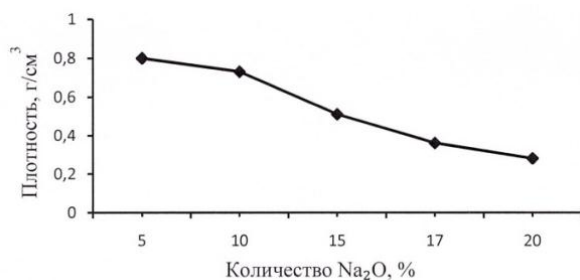


Рис. 1. Зависимость плотности пеносиликата от количества щелочи

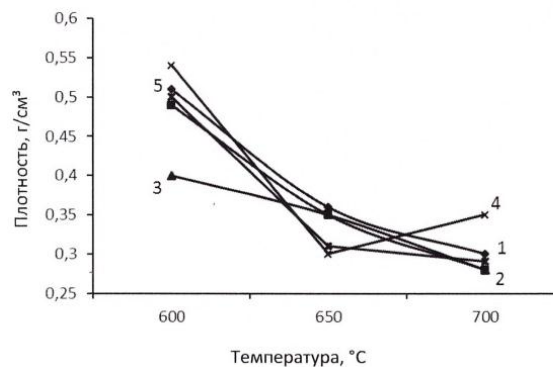


Рис. 2. Зависимость плотности от температуры обработки пеносиликатов:
1) без АНХ; 2) с 10 % АНХ фр. -1 мм;
3) с 15 % фр. -1 мм; 4) с 10 % фр. -0.05 мм;
5) с 15 % фр. -0.05 мм.

Анализ полученных результатов показывает, что меньшим значением плотности и, соответственно, лучшими теплоизолирующими свойствами обладают образцы с содержанием гидроксида натрия (в пересчете на Na_2O) 17 %. Введение большего количества щелочи нецелесообразно по причине укрупнения газовых пузырьков и образования неравномерной крупнопористой структуры пеноматериалов, приводящей к снижению прочностных характеристик изделий. Оптимальной температурой вспучивания можно считать 650 °С. Ее увеличение также способствует формированию неравномерности пористой структуры материала.

Изменение крупности сырьевых материалов существенного влияния на плотность не оказывает. Однако более предпочтительно введение в смесь апатито-нефелиновых хвостов фракции -1 мм, поскольку грубодисперсные частицы обеспечивают создание жесткого каркаса, а тонкодисперсная и жидкая составляющие заполняют образующееся в нем поровое пространство, что приводит к повышению механической прочности пеносиликатов [6].

Проведенные исследования обеспечили возможность изготовления блочных пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов переработки эвдиалитовых руд, имеющих достаточно низкую плотность (0,28–0,5 г/см^3) и равномерную мелкопористую структуру. Полученные материалы могут быть использованы в строительстве для тепловой изоляции внутренних стен, кровли, чердачных перекрытий, полов зданий и сооружений.

Работа выполнена в рамках Программы ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

Список литературы

1. Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизация горнопромышленных отходов. Апатиты, 1998. 125с.
2. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса // Строительные ведомости. 2006. № 2(32). С. 19–21.
3. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 58–60.

4. Пат. 2300506 РФ, МПК С04В28/26 С04В111/20 С04В111/40 (2006.01). Строительный материал и способ его получения/ Н.А. Меркин, Б.В. Писарев, А.Б. Фашевский; опубл. 10.06. 2007. Бюл. №16.
5. Казанцева Л.К., Сереткин Ю.В., Рашенко С.В. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH // Стекло и керамика. 2012. № 10. С. 37–42.
6. Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 10. С.44–46.

References

1. Makarov V.N. `Ekologicheskie problemy hraneniya i utilizaciya gornopromyshlennyh othodov. Apatity, 1998. 125s.
2. Kudyakov A.I., Radina T.N., Ivanov M.Yu. Zernistyj teploizolyacionnyj material na osnove zhidkogo stekla iz mikro kremnezema i zoly-unosa // Stroitel'nye vedomosti. 2006. No 2(32). S. 19–21.
3. Tihomirova I.N., Skorina T.V. Teploizolyacionnye materialy na osnove kremnezemsoderzhaschego syr'ya // Stroitel'nye materialy. 2008. No 10. S. 58–60.
4. Пат. 2300506 РФ, МПК S04V28/26 C04B111/20 C04B111/40 (2006.01). Stroitel'nyj material i sposob ego polucheniya/ N.A. Merkin, B.V. Pisarev, A.B. Fashevskij; opubl. 10.06. 2007. Byul. No 16.
5. Kazanceva L.K., Seretkin Yu.V., Raschenko S.V. Formirovanie istochnika poroobrazuyuschego gaza pri uvlazhnenii prirodnyh alyumosilikatov rastvorom NaOH // Steklo i keramika. 2012. No 10. S. 37–42.
6. Uglova T.K., Novoselova S.N., Tatarinceva O.S. `Ekologicheski chistye teploizolyacionnye materialy na osnove zhidkogo stekla // Stroitel'nye materialy. 2010. No 10. S.44–46.

УДК 622.648.24

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ

Черкасова Татьяна Григорьевна, д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: ctg.htuv@kuzstu.ru

Васильева Елена Вячеславовна, аспирант, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: kleossa@yandex.ru

Субботин Сергей Павлович, канд. экон. наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: sybbotin@mail.ru

Неведров Александр Викторович, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: nevedrov1978@rambler.ru

Папин Андрей Владимирович, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Институт химических и нефтегазовых технологий, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, E-mail: papinandrev@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью комплексной оценки качества угольных концентратов, используемых в процессе коксования, и ресурсов химических продуктов коксования для составления на основе этой информации угольных шихт для коксования.

Цель работы: исследование влияния качественных характеристик концентратов углей Кузнецкого бассейна на выход и состав химических продуктов коксования с целью составления на их основе угольных шихт для коксования.

Методы исследования: ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности», ГОСТ 6382-2001 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ», ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования».

Результаты: определены основные показатели качества исследуемых углей и выход из них химических продуктов коксования.

Ключевые слова: уголь, шихта, коксование, кокс, химические продукты коксования.

STUDY OF QUALITY PERFORMANCE CONCENTRATE COAL KUZNETSK BASIN USED COKING

Tatyana G. Cherkasova, D.Sc., Professor of Department of Inorganic Chemistry, Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev, Institute of Chemical and Petroleum Technology, 28, Vesennaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: ctg.htuv@kuzstu.ru

Elena V. Vasileva, postgraduate student, Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev, Institute of Chemical and Petroleum Technology, 28, Vesennaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: kleossa@yandex.ru

Sergey P. Subbotin, Ph.D., Associate Professor of Department Chemical Technology of Solid Fuel, Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev, Institute of Chemical and Petroleum Technology, 28, Vesennaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: sybbotin@mail.ru

Aleksandr V. Nevedrov, Ph.D., Associate Professor of Department Chemical Technology of Solid Fuel, Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev, Institute of Chemical and Petroleum Technology, 28, Vesennaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: nevedrov1978@rambler.ru

Andrey V. Papin, Ph.D., Associate Professor of Department Chemical Technology of Solid Fuel, Kuzbass State Technical University named after T. F. Gorbachev, Institute of Chemical and Petroleum Technology, 28, Vesennaya Street, Kemerovo, 650000, Russia, E-mail: papinandrev@rambler.ru

Relevance of the work due to the need for a comprehensive assessment of the quality of coal concentrates used in the process of coking and chemical products of coking resources to produce on the basis of this information for coking coal blend.

The main aim of the study: study the influence of the quality characteristics of the Kuznetsk Basin coal concentrates on the yield and composition of chemical coking products in order to make on their basis for coking coal blend.

The methods used in the study: GOST 11022-95 «Solid mineral fuel. Methods for determination of ash», GOST 6382-2001 «Solid mineral fuel. Methods for determining the release of volatile substances», GOST 18635-73 «Coals. Method for determining the output of chemical products of coking».

The results: the main quality indicators studied coals and egress of chemical products of coking.

Key words: coal, charge, coking, coke, coking chemical products

В условиях постоянного сокращения запасов коксующихся марок углей, традиционно используемых коксохимическими производствами, и ухудшения их качества, обостряется проблема получения качественного кокса и других продуктов коксования. В настоящее время значительная часть компонентов угольной шихты представлена концентратами обогатительных фабрик. Концентраты, как правило, являются смесью углей нескольких марок и не могут быть отнесены к определенной шахтогруппе с применением ГОСТ 25543 [1]. Также в связи со сложившейся ситуацией на угольном рынке зачастую отсутствует возможность обеспечения коксохимических предприятий всеми заявленными марками угля. Поэтому необходим подбор оптимального соотношения угольных концентратов с получением максимально возможного качества кокса для доменного производства. При составлении угольных шихт необходимо в полной мере использовать спекающий, коксующий и отошающий потенциалы имеющихся в наличии компонентов. Это легко выполнить, когда компоненты однородны по марочному составу. Практически же приходится работать с различными марками и типами углей, число которых в смесях достигает девяти-пятнадцати, поэтому проблема оценки сложных по марочному составу и типам углей концентратов углеобогатительных фабрик заслуживает особого внимания [2]. В этих условиях кроме классических методов анализа качества углей по основным показателям технического анализа, спекаемости и петрографического анализа необходимо также оценивать состав и выход химических продуктов коксования, так как они являются источником ценных химических веществ.

Изучение закономерностей выхода химических продуктов коксования из различных углей и угольных шихт для прогнозирования выхода химических продуктов в процессе коксования является очень важной практической задачей, так как химическая природа углей и условия протекания процесса коксования являются основными факторами, влияющими на выход и качество данных продуктов [3]. Поэтому исследование выхода химических продуктов коксования из углей Кузнецкого бассейна является очень значимым для составления оптимальных угольных шихт коксохимических производств.

С целью решения проблемы получения качественного кокса были проведены исследования качества углей Кузнецкого бассейна, используемых в качестве сырьевой базы ОАО «Кокс» г. Кемерово. В процессе исследований был проведен технический анализ исследуемых угольных концентратов, результаты которого представлены в табл. 1. Для данных углей также проводился анализ выхода химических продуктов коксования, результаты которого представлены в табл. 2.

Таблица 1

Технический анализ концентратов углей

Предприятие, ОФ	Марка	A ^d , %	V ^{daf} , %	R _o , %	V _t , %	S ^d _t , %	y, мм	SI
«Березовская» («Уч. Коксовый»)	К	7,2	21,0	1,267	54	0,34	13	5
«Березовская»	КО+КС	6,8	21,8	1,046	41	0,36	10	2
«Березовская»	ГЖ+КО	6,7	30,0	0,803	72	0,49	16	7
«Березовская»	ГЖ+КО+КС	7,6	29,5	0,807	75	0,44	15	4
«Междуреченская»	ОС	11,6	19,8	1,335	51	0,17	12	3
«Антоновская»	ГЖ	8,9	33,8	0,758	86	0,41	19	7½
«Антоновская»	ГЖ+Ж	10,9	34,0	0,790	89	0,50	24	8
«Тайбинская»	К	9,1	19,0	1,155	62	0,31	13	3½
«Тайбинская»	ОС	8,4	18,8	1,274	50	–	12	3

Таблица 2

Выход химических продуктов коксования на сухую массу

Предприятие, ОФ	Марка	Химические продукты коксования, %							
		Кокс	Смола	NH ₃	H ₂ O _{нпр}	H ₂ S	CO ₂	Сырой бензол	Газ+погери
«Березовская» («Уч. Коксовый»)	К	83,90	3,13	0,61	0,97	0,21	0,40	0,62	10,16
«Междуреченская»	ОС	82,05	2,05	0,73	2,03	0,27	0,81	0,47	11,59
«Тайбинская»	К	83,43	2,62	0,67	2,71	0,18	0,75	0,60	9,04
«Тайбинская»	ОС	81,40	1,59	0,74	2,55	0,23	0,46	0,54	12,49
«Антоновская»	ГЖ	70,67	5,50	0,69	4,31	0,45	1,39	1,29	15,70
«Антоновская»	ГЖ+Ж	72,11	5,26	0,81	3,55	0,49	0,68	1,67	15,43
«Березовская»	КО+КС	78,26	3,85	0,71	2,22	0,30	0,58	0,79	13,29
«Березовская»	ГЖ+КО	73,31	5,68	0,76	2,82	0,45	0,71	1,21	15,06
«Березовская»	ГЖ+КО+КС	73,67	4,17	0,77	3,42	0,26	1,18	1,53	15,00

Полученные результаты исследований позволяют повысить эффективность применения углей ценных марок, формировать оптимальный состав угольной шихты для коксования с целью повышения выхода кокса и улучшения его качества и, наряду с этим, других ценных продуктов коксования, из углей Кузнецкого бассейна.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания №10.782.2014К

Список литературы

1. ГОСТ 25543–88 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам». 17 с.
2. Золотухин Ю.А. Оценка технологических свойств сложных по марочному составу и типу углей для коксования / Ю.А. Золотухин, М.И. Стуков, Т.Ф. Красковская // Кокс и химия. 1996. № 1. С. 2–6.
3. Кауфман А. А. Технология коксохимического производства / А.А. Кауфман, Г.Д. Харлампович. Екатеринбург. ВУХИН-НКА, 2005. 288 с.

References

1. GOST 25543–88 «Ugli burye, kamennye i antratsity. Klassifikatsiya po geneticheskim i tekhnologicheskim parametram». 17 s.
2. Zolotukhin Yu. A. Otsenka tekhnologicheskikh svoystv slozhnykh po marochnomu sostavu i tipu ugley dlya koksovaniya / Yu. A. Zolotukhin, M. I. Stukov, T. F. Kraskovskaya // Koks i khimiya. 1996. No 1. S. 2–6.
3. Kaufman A. A. Tekhnologiya koksokhimicheskogo proizvodstva / A. A. Kaufman, G. D. Kharlampovich. Ekaterinburg. VUKHIN-NKA, 2005. 288 s.

СЕКЦИЯ 4
SECTIONS 4

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И МОНИТОРИНГ ВЕЩЕСТВ,
МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**CHEMICAL-ANALYTICAL CONTROL AND MONITORING OF
SUBSTANCES, MATERIALS AND OBJECTS IN THE ENVIRONMENT**

МЕТАЛПОЛИМЕРНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Анищенко Михаил Валерьевич, старший преподаватель кафедры органической химии, Химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Шелковников Владимир Витальевич, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Анищенко Юлия Владимировна, канд. техн. наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности, Институт неразрушающего контроля, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: ajv@tpu.ru

Минаев Константин Мадестович, канд. хим. наук, доцент кафедры бурения скважин, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: minaevkm@tpu.ru

Актуальность работы связана с необходимостью повышения чувствительности, селективности, надежности методик определения различных веществ методом инверсионной вольтамперометрии.

Целью данной работы является создание новых сенсорных систем на основе ионопроводящих полимерных композиций модифицированных благородными металлами для вольтамперометрического анализа, изучение их электрохимических свойств и основных закономерностей формирования аналитического сигнала.

Методы исследования: инверсионная вольтамперометрия, кондуктометрия, ИК-, УФ-спектроскопия, электронная микроскопия, вискозиметрия.

Результаты: для формирования полимерной матрицы металлполимерного электрода были использованы сополимеры метакриловой кислоты и метилметакрилата различного состава, а так же водорастворимый сополимер метакриловой кислоты. Полимеры получали методом радикальной термической полимеризации в блоке с последующим растворением в смеси растворителей. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азоизомасляной кислоты или пероксид бензоила в количестве 0,05 % масс. при температуре 70 °С. Внедрение частиц металла в композицию проводили путем растворения трифторацетатов серебра и ртути или внесением экстракта золотохлористоводородной кислоты в бутилацетате. Рабочую поверхность электрода формировали методом «полива» раствора полимера на графитовую подложку. Изучено влияние состава сополимера, природы растворителя, содержание металла модификатора, вязкости композиции, толщины пленки и условий ее формирования на электрохимические и механические характеристики электродных систем. Апробация электродов проведена при определении ионов цинка, кадмия, свинца, меди, ртути, мышьяка, селена, железа(II, III) в природных объектах и пищевых продуктах.

Ключевые слова: электрохимический сенсор, модифицированный электрод, инверсионная вольтамперометрия, наноразмерные частицы золота, наноразмерные частицы серебра, ионопроводящий полимер.

METAL–POLYMER SENSORS FOR VOLTAMMETRIC ANALYSIS

Mikhail V. Anishchenko, Senior Lecturer, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Vladimir V. Shelkovnikov, Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Yuliya V. Anishchenko, Ph.D., Associate Professor, Department of Ecology and Basic Safety, Institute of Non-Destructive Testing, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Konstantin M. Minaev, Ph.D., Associate Professor, Department of Well Drilling, Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: minaevkm@tpu.ru

The relevance of this work is associated with the necessity of increasing the sensitivity, selectivity, reliability of techniques for detection of various substances by the method of stripping voltammetry. The aim of this work is the creation of the new sensor systems based on the ion-conductive polymer compositions modified by noble metals for using in voltammetric analysis, the studying their electrochemical properties and the main laws of analytical signal's formation.

Research techniques: stripping voltammetry, conductivity, IR spectroscopy, UV spectroscopy, electron microscopy, viscometer.

The results: The copolymers of methacrylic acid and the various compositions of methylmethacrylate and also water-soluble copolymer of metakrilovy acid were used for the metal-polymer electrode's polymeric matrix creation. Polymers were obtained by the method of radical thermal polymerization in the block with the subsequent dissolution in the mixture of solvents.

Azobisisobutyronitrile or peroxide of benzoin in amount of 0,05 % of mass. at a temperature of 70 °C were used as the initiators of polymerization. The introduction of metal particles to composition was carried out by the dissolution of silver and mercury trifloratsetates or by the introduction of chloroauric acid extract in the butyl acetate. The working surface of an electrode was formed by method of "watering" of polymer's solution on a graphite substrate.

The influence of copolymer's composition, the solvent nature, the content of metal-modifier, the viscosity of composition, the film's thickness and conditions of its formation on electrochemical and mechanical characteristics of electrode systems was studied. The approbation of electrodes was carried out by the detection ions of zinc, cadmium, lead, copper, mercury, arsenic, selenium, iron(II, III) in natural objects and food.

Key words: electrochemical sensor, modified electrode, stripping voltammetry, gold nanoparticles, silver nanoparticles, ion-conductive polymer.

Улучшить метрологические характеристики методик определения различных веществ методом инверсионной вольтамперометрии можно путем модификации поверхности рабочих электродов [1]. В качестве модификаторов чаще всего используют благородные металлы и органические лиганды, образующие лабильные металлокомплексы с определяемыми компонентами [2, 3]. Мы предлагаем проводить модификацию поверхности графитовых электродов одновременно благородными металлами и полиэлектролитами. При этом металлы выступают в роли медиатора электродного процесса, а полиэлектролит за счет специфического взаимодействия с определяемым компонентом обеспечивает селективность анализа. В качестве основы для формирования поверхности электрода в данной работе использовали сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой, допированные ртутью и наночастицами золота и серебра. Внедрение металлов в полимер проводили растворением трифторацетатов серебра и ртути в растворе полимера или введением экстракта золотохлороводородной кислоты в бутилацетате. Определенный объем полимерной композиции наносили на торец графитового импрегнированного электрода, равномерно распределяли и, не допуская испарения растворителя, погружали в водный раствор для коагуляции полимера. При этом на поверхности электрода образуется высокопористая пленка, способная обеспечивать ионный транспорт ионов к поверхности графита.

При наложении потенциала ионы ртути, серебра и золота восстанавливаются в полимере, образуя наночастицы металлов. Образование наночастиц золота и серебра подтверждается появлением на УФ спектре плазмонных пиков при 540 нм и 385 нм соответственно. Косвенным подтверждением образования наночастиц золота является и малиновая окраска пленки. Ртуть образует в порах полимера более крупные частицы (0,5–1 мкм) которые отчетливо видны на изображениях, полученных с помощью электронного микроскопа. Механизм формирования металлполимерных электродов на основе золота и ртути рассмотрен нами ранее [4, 5].

К индикаторным электродам для вольтамперометрического анализа предъявляется ряд требований: химическая устойчивость в различных неорганических и органических средах; электрохимическая инертность в широкой области потенциалов; высокое перенапряжение выделения водорода и/или кислорода; низкое омическое сопротивление; достаточная механическая прочность; возможность концентрирования определяемого вещества; возможность легкой многократной регенерации для получения воспроизводимой

поверхности. Для формирования сенсорных систем, отвечающих данным требованиям, изучено влияние состава сополимера, природы растворителя, содержание металла модификатора, вязкости композиции, толщины пленки и условий ее формирования на электрохимические и механические характеристики электродных систем. Установлено, что наилучшими характеристиками по совокупности электропроводность – устойчивость в водных растворах обладает сополимер метилметакрилат – метакриловая кислота 6:1. При введении в раствор полимера солей модификатора происходит падение вязкости раствора полимера за счет сшивки полимерных цепей катионами металлов и увеличения диссоциации карбоксильных групп звеньев сополимера. При этом электропроводность пленок увеличивается. С увеличением концентрации солей модификаторов в растворе полимера электропроводность пленок растет только на начальном этапе коагуляции. Однако после наступления равновесия электропроводность пленок практически не зависит от содержания модификатора, что обусловлено, выравниваем концентрации ионов металла в результате перехода из полимерной пленки в объем фонового раствора. Увеличение объема раствора полимера на поверхности графитового электрода приводит к увеличению толщины образующейся полимерной пленки, а, следовательно, к уменьшению электропроводности электродной системы в целом. В тоже время зависимость аналитических сигналов от толщины пленки проходит через максимум, что может быть обусловлено увеличением количества металлических микроцентров, формирующихся на границе графит – полимер.

Апробация модифицированных электродов проведена на примере определения ионов цинка, кадмия, свинца, меди, ртути, мышьяка, селена, железа (II, III) в природных объектах и пищевых продуктах по методикам, в которых формирование аналитических сигналов идет на ртутнографитовых, золотографитовых, серебрянографитовых электродах.

Список литературы

1. Будников Г. К Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 416 с.
2. Шайдарова Л. Г. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии / Л.Г. Шайдарова, Г.К. Будников // Журнал аналитической химии. 2008. Т 63, № 10. С. 1014–1036.
3. Stozhko N. Yu. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals / N.Yu. Stozhko, N.A. Malakhova, M.V. Fyodorov, Kh.Z. Brainina, // J. Solid State Electrochem. 2008. Vol. 12. P. 1185–1204.
4. Минаев К. М. Определение Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в природных объектах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном ртутьсодержащим акриловым полиэлектролитом / К.М. Минаев, В.В. Шелковников // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 9. С. 12–15.
5. Шелковников В.В. Графитовые электроды, модифицированные золотополимерной композицией, для определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии / В.В Шелковников, М.В. Анищенко, А.К. Шульга, К.М Минаев // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 368. С. 204–207.

References

1. Budnikov G. K Modificirovannye `elektrody dlya vol'tamperometrii v himii, biologii i medicine / G. K Budnikov, G. A. Evtyugin, V. N. Majstrenko. M.: BINOM, Laboratoriya znaniy, 2012. 416 s.
2. Shajdarova L. G. Himicheski modifirovannye `elektrody na osnove blagorodnyh metallov, polimernyh plenok ili ih kompozitov v organicheskoy vol'tamperometrii / L.G. Shajdarova, G.K. Budnikov // Zhurnal analiticheskoy himii. 2008. T 63, No 10. S. 1014–1036.
3. Stozhko N. Yu. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals / N.Yu. Stozhko, N.A. Malakhova, M.V. Fyodorov, Kh.Z. Brainina, // J. Solid State Electrochem. 2008. Vol. 12. P. 1185–1204.
4. Minaev K. M. Opredelenie Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} v prirodnyh ob`ektah metodom inversionnoj vol'tamperometrii na grafitovom `elektrode, modifirovannom rtut'soderzhaschim akrilovym poli`elektrolitom / K.M. Minaev, V.V. Shelkovnikov // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2010. T. 76, No 9. S. 12–15.
5. Shelkovnikov V.V. Grafitovye `elektrody, modifirovannye zolotopolimernoj kompoziciej, dlya opredeleniya rtuti metodom inversionnoj vol'tamperometrii / V.V Shelkovnikov, M.V. Anischenko, A.K. Shul'ga, K.M Minaev // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. No 368. S. 204–207.

УДК 546.05'62'43

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Бабенков Денис Евгеньевич, магистрант кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: de_nn_is@mail.ru

Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: otmahov2004@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elena1207@sibmail.com

Актуальность работы обусловлена отсутствием на данный момент оптимально подобранных методик и методов анализа для железосодержащих объектов в реалиях современного технологического оснащения лабораторий. Регламентирование примесей в продуктах металлопроката и их выделение в целях наиболее рационального использования природных ресурсов являются одними из главных направлений технологического и научного развития отрасли. В связи с этим мониторинг химического состава железосодержащего сырья и получаемых продуктов на всех технологических стадиях является одной из ключевых задач производства. Мы предлагаем новые подходы в области пробоподготовки и анализа железных руд взамен уходящего в прошлое химического анализа. В настоящее время существует широкий спектр методов, оснащенных современным оборудованием, позволяющих решать задачи одновременного определения множества компонентов в системах сложного состава. Но даже использование современного оборудования не освобождает аналитика от оптимизации способов пробоподготовки, разработки и метрологической аттестации методик выполнения измерений.

Цель работы заключалась в подборе современных аналитических методов, разработке способов пробоподготовки и оптимизации условий проведения анализа железорудных объектов.

Методы исследования: Дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), спектрофотометрия, химический анализ.

Результаты: подобраны методы определения Fe, Si, P, Mn, Ti, Cr в железорудном сырье и продуктах его переработки, предложены эффективные способы пробоподготовки, разработаны соответствующие методики и проведена их предварительная метрологическая аттестация.

Ключевые слова: железная руда, анализ, методика выполнения измерений, пробоподготовка, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, железо, фосфор, атомно-эмиссионная спектроскопия.

ANALYTICAL CONTROL OF IRON-ORE RAW MATERIALS ON DIFFERENT STAGES OF CONVERSION

Denis E. Babenkov, undergraduate student of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: de_nn_is@mail.ru

Vladimir I. Otmahov, D.Sc., Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: otmahov2004@mail.ru

Elena V. Petrova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elena1207@sibmail.com

Relevance of the work is determined by absence of optimal matched methodologies and methods of analysis for ferric objects in conditions of modern technical equipment of laboratories. Regulation of impurities in products of metal-roll and its separation with aim of efficient using nature resources are one of main lines of technological and scientific development of branch. As a result monitoring of chemical composition of ferric raw materials and products at all technological stages is one of the most significant tasks of production. We suggest a new approach in sphere of sample preparation and analysis of iron ores instead of chemical analysis. Now broad spectrum methods with modern equipment allow to solve problems of synchronous determination of great number components in systems with complex

composition. But using of modern instrumentation don't release analyst from optimization of ways sample preparation, development and metrological certification of methodologies of carrying out of measurments.

The main aim of the study was concluded in selection of modern analytical methods, development ways of sample preparation and optimization of conditions for analysis of iron ore objects.

The methods used in the study: arc atomic emission spectroscopy with multichannel analyzer of emission spectrums (AAES with MCAES), inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS), atomic absorption spectroscopy (AAS), spectrophotometry, chemical analysis.

The results: methods for determination of Fe, Si, P, Mn, Ti, Cr in iron ore raw materials and products of treatment were matched, effective ways of sample preparation were suggested, corresponding methodology was developed and prior metrological certification was carried out.

Key words: iron ore, analysis, methodology of metering, sample preparation, inductively coupled plasma mass spectrometry, iron, phosphorus, atomic emission spectroscopy.

В качестве исследуемого материала использовались железные руды Бакчарского месторождения и продукты их переработки. Данное месторождение только начинает разрабатываться, в связи с чем введение в производственный цикл современных методик мониторинга является весьма актуальным. Руда содержит в себе около 40 % Fe, 10 % Si и 5 % Al как основных компонентов, а также порядка (0,1–1) % P, V, Ti, Mn, Cr и др. С целью рационального использования ресурсов задачей промышленной предварительной обработки руды является обогащение её железом, а также выделение и разделение примесей для снижения их содержания до минимума или необходимого значения и получения чистых веществ в промышленных масштабах.

Содержание указанных выше элементов на каждой стадии обработки должно быть строго регламентировано в соответствии с требованиями к целевой продукции. Но при стандартном химическом анализе возникает проблема их комплексного определения, обусловленная взаимным мешающим влиянием. Современные методы атомной спектроскопии и масс-спектрометрии позволяют решить эту проблему путем разработки аналитических методик, включающих оптимизацию способов пробоподготовки, описание и установление строгих правил проведения анализа. В ходе исследования был использован ряд методов анализа.

Анализ основного компонента железа наиболее востребован и возможен без определения сопутствующих элементов. Наиболее рациональным для этой цели является метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [1], который практически полностью исключает влияние других элементов, не требует сложной пробоподготовки помимо полного перевода руды в раствор. Он экспрессный и прост в исполнении.

Анализ кремния возможен методами ИСП–МС и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА). Оптимальной пробоподготовкой для данных объектов является сплавление с различными флюсами, в том числе боратными. Это позволяет гомогенизировать пробу и выйти на точку, где расплав можно вылить в форму и анализировать методом РФА или перевести в раствор и использовать для анализа другие методы, в том числе ИСП–МС. Поскольку значительное содержание Fe существенно меняет показатели плавления, его следует предварительно отделить [2].

Определение фосфора методами ИСП–МС, ДАЭС с МАЭС осложнено спектральными интерференциями, поэтому основным методом по-прежнему является спектрофотометрия (СФ) с использованием молибденовых синей [3, 4]. В работе подобраны условия, нивелирующие влияние железа на определение фосфора.

Примеси цветных металлов рационально определять методом ДАЭС с МАЭС, поскольку он позволяет проводить анализ всех компонентов руды одновременно в широком диапазоне концентраций (0,1–100) ppm [5].

Результаты анализа с использованием описанных выше подходов на регламентируемые элементы для железной руды после магнитной сепарации представлены в табл.

Элементный состав исходной обогащенной железной руды

Определяемый элемент	Содержание в руде Бакчарского месторождения, % мас.	
	До магнитной сепарации (исходной)	После магнитной сепарации
Железо	44 ± 4	59 ± 5
Кремний	10 ± 2	4,5 ± 0,7
Алюминий	4,9 ± 0,9	1,6 ± 0,3
Магний	0,57 ± 0,12	0,60 ± 0,14
Фосфор	0,58 ± 0,15	0,70 ± 0,12
Кальций	0,23 ± 0,04	0,42 ± 0,07
Ванадий	0,23 ± 0,05	0,34 ± 0,06
Титан	0,20 ± 0,04	0,30 ± 0,05
Марганец	0,14 ± 0,03	0,25 ± 0,05
Хром	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Цирконий	0,014 ± 0,003	0,010 ± 0,003

Редкоземельные элементы, металлы платиновой группы и другие, содержащиеся в руде в микроколичествах, целесообразно определять методом ИСП–МС, имеющим самые низкие пределы обнаружения.

Выводы: путем подбора рациональных методов, усовершенствования способов пробоподготовки и оптимизации проведения анализов, предложен аналитический контроль железорудного сырья на различных технологических стадиях его переработки.

Список литературы

1. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 442 с.
2. Палесский С. В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008. 128 с.
3. Ivanov K. Comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry and colorimetric determination of total and extractable phosphorus in soils / K. Ivanov, P. Zaprjanova, M. Petkova, V. Stefanova, V. Kmetov, D. Georgieva, V. Angelova. // Spectrochimica Acta Part B. 2012. No 71–72. P. 117–122.
4. ГОСТ 23581.19-91. Руды железные, концентраты, агломераты, окатыши. Методы определения фосфора. – Взамен ГОСТ 23581.19-81; введ. 1992-07-01. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1992. 31 с.
5. Отмахов В. И. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / В. И. Отмахов, Е. В. Петрова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. Ч. 2, №1. С. 82–85

References

1. Pupyshev A. A. Atomno-absorbtsionnyy spektralnyy analiz. M.: Tekhnosfera, 2009. 442 s.
2. Paleskiy S. V. Opredelenie redkikh i rasseyannykh elementov metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy: dis. ... kand. khim. nauk. Novosibirsk, 2008. 128 s.
3. Ivanov K. Comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry and colorimetric determination of total and extractable phosphorus in soils / K. Ivanov, P. Zaprjanova, M. Petkova, V. Stefanova, V. Kmetov, D. Georgieva, V. Angelova. // Spectrochimica Acta Part B. 2012. No 71–72. P. 117–122.
4. GOST 23581.19–91. Rudy, kontsentraty, aglomeraty, okatyshy. Metody opredeleniya fosfora. – Vzamen GOST 23581.19–81; vved. 1992–07–01. – M.: Gosudarstvennyy komitet SSSR po upravleniyu kachestvom produktsii i standartam, 1992. 31s.
5. Otmahov V. I. Optimizatsiya usloviy provedeniya atomno-emissionnogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoy osnove / V. I. Otmahov, E. V. Petrova // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2012. T. 78. Ch. 2, No 1. S. 82–85.

УДК 543.062:544.6.076.3

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ГРУНТЕ ДЛЯ МОНИТОРИНГА КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Баталова Валентина Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: batvn@sibmail.com

Шумакова Наталья Алексеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tasha_shumakova@mail.ru

Капустянская Полина Андреевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: polinochka80794@mail.ru

Актуальность работы обусловлена отсутствием методики комплексной оценки коррозионной активности грунтов по количественному вкладу таких факторов как влажность, pH, концентрация некоторых ионов, кислорода и прочих веществ, способствующих коррозии трубопроводов. Кроме того, отсутствуют мобильные приборы для мониторинга основных параметров почвы, влияющих на развитие коррозионных процессов в магистральных трубопроводах.

Цель работы: заключалась в выборе индикаторного электрода и разработке алгоритма проведения измерений методом прямой потенциометрии непосредственно в грунте.

Методы исследования: прямая потенциометрия, вольтамперометрия.

В результате работы изучены электродные характеристики 2-х типов мембранных электродов и серебряного электрода I рода в стандартных растворах хлорида калия и в модельных системах: песок, торф, глина. Исследовано влияние ряда факторов: природы фонового электролита, концентрации хлорид – ионов, температуры, pH среды на электродную функцию. Изучено влияние времени на потенциал электрода при различной температуре измеряемой среды. Выбраны оптимальные условия. Изучены эксплуатационные характеристики ячейки. Предложены варианты очистки рабочих электродов в процессе анализа грунта.

Ключевые слова: мембранный потенциал, грунт, хлорид-ионы, ионометрия.

DEVELOPMENT TECHNIQUE FOR MEASURING CHLORIDE IONS CONCENTRATION IN THE SOIL FOR MONITORING CORROSIVITY STEEL PIPELINES

Valentina N. Batalova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: batvn@sibmail.com

Natalya A. Shumakova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tasha_shumakova@mail.ru

Polina A. Kapustyanskaya, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: polinochka80794@mail.ru

Relevance of the work due to the lack of integrated assessment techniques ground corrosion activity to quantify the contribution of factors such as humidity, pH, concentration of certain ions, oxygen and other substances that contribute to pipeline corrosion. In addition, the lack of mobility devices for monitoring major parameters of the soil, affecting the development of corrosion processes in the main pipelines.

The main aim of the study was to select the indicator electrode and to develop an algorithm for measuring the concentration of chloride ion by direct potentiometry directly in the ground. The methods used in the study: direct potentiometry, voltammetry. The results: electrode characteristics of 2 types of membrane electrodes and silver electrode were investigated in a standard solution of potassium chloride and in model systems: sand, peat, clay. Some factors were examined: the nature of the background electrolyte, concentration of chloride, temperature, pH. The effect of time on the electrode potential at different temperatures has been studied. The optimum conditions were selected. Operational characteristics of the cell were investigated. Options for the treatment of working electrodes during the analysis of soil have been proposed.

Key words: the membrane potential, soil, chloride ions, ionometry.

Известно, что наиболее значимым фактором, влияющим на процесс коррозии подземных трубопроводов является состав и свойства контактирующего с ними грунта или почвы. Скорость коррозии зависит от pH, влажности, анионного состава, концентрации ряда веществ в грунте, температуры и пр. [1]. Объемы коррозионной повреждаемости определяют необходимость проведения масштабных и дорогостоящих ремонтов трубопроводов. В настоящее время коррозионную активность грунтов оценивают по величине удельного электрического сопротивления согласно ГОСТ Р 51164-98 [2] и ГОСТ 9.602-2005, но для прогнозирования коррозии необходимо знать совокупность параметров, в том числе химический состав грунта, что позволит более эффективно бороться с этой проблемой. В этой связи разработка чувствительного и надежного датчика содержания хлорид-иона в грунте, влияющего на скорость коррозии, является, несомненно, актуальной.

Цель работы заключалась в выборе индикаторного электрода и разработке алгоритма проведения измерений методом прямой потенциометрии непосредственно в грунте.

Для оптимального выбора рабочего электрода необходимо учесть множество факторов, таких как, параметры анализируемой среды: диапазон концентраций анализируемого иона, температура, наличие мешающих ионов, наличие веществ, агрессивных к материалу электрода, физическое состояние анализируемого материала, конфигурация электродов и форма чувствительной мембраны. Основной характеристикой измерительного электрода является диапазон определения, то есть такая область электродной функции, в которой отклонения от линейности не превышают некоторую заданную величину, например $pX=0,2$ [3].

В работе использовали иономер типа И-150, электрод сравнения – хлоридсеребряный типа ЭСр-1 с насыщенным раствором KCl. В качестве индикаторного электрода исследованы: мембранный кристаллический типа ЭЛИС – 131 (лабораторный) и электрод мембранный типа ЭМ-С1-01 (для лабораторных и промышленных работ). Электрод типа ЭЛИС – 131 имеет мембрану на основе прессованного порошка $Ag_2S + AgCl$ и поливинилхлорида, не требует заполнения внутренним раствором. Электрод типа ЭМ-С1-01 имеет мембрану такого же химического состава, состоящую из солей серебра, но органическую матрицу – на основе полистирола и требует заполнения внутренним раствором 0.1M KCl перед применением.

Для разработки методики выполнения измерений концентрации хлорид-ионов в грунте методом прямой потенциометрии изучены электродные характеристики 2-х типов мембранных электродов и серебряного электрода I рода. На стандартных растворах хлорида калия и на модельных системах: песок, торф, глина. Исследовано влияние на электродную функцию ряда факторов: природы фонового электролита, концентрации хлорид-ионов; температуры. Изучено влияние времени на потенциал электрода при различной температуре измеряемой среды. Выбраны оптимальные условия.

Градуировочные зависимости на фоне 0,1 M Na_2SO_4 для двух мембранных электродов представлены на рис. 1, из которого видно, что крутизна электродной функции (коэффициент при x в уравнении прямой) электрода 2 несколько выше, чем электрода 1 и практически соответствует теоретически рассчитанному значению 54 мВ. Аналогичные данные получены для фона 0,1 M KNO_3 , следовательно, его также можно использовать в качестве регулятора ионной силы.

Изучение влияния времени на потенциал ячейки показало, что формирование стабильного потенциала электрода происходит уже через 5 секунд после начала измерений для концентраций в области 0,001–0,1 моль/л и через 2 минуты для концентрации 0.0001 моль/л, рис. 2. Установлено, что повышение температуры исследуемого раствора в интервале от 5 до 25 °C повышает крутизну электродной функции. Аналогичные исследования проведены для песка, глины и торфа.

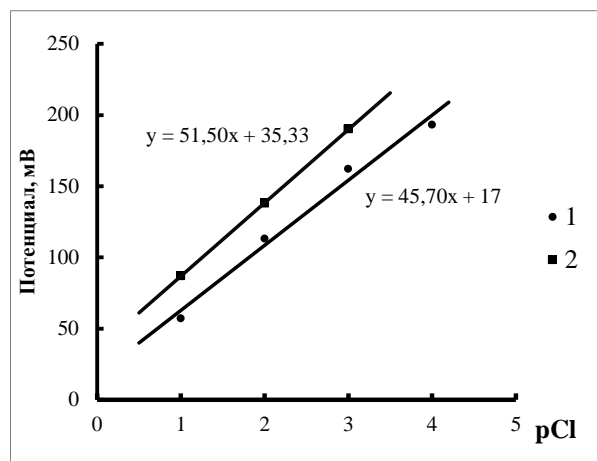


Рис. 1. Концентрационные зависимости на фоне 0,1 М Na₂SO₄: 1 – электрод ЭЛИС – 131; 2 – электрод ЭМ–С1–01

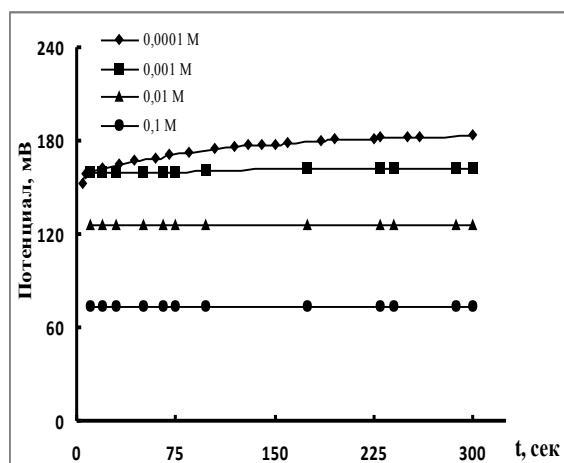


Рис. 2. Влияние времени на величину потенциала на фоне 0,1 М Na₂SO₄ для электрода ЭМ–С1–01

Выводы

Выбраны оптимальные условия определения Cl-ионов в грунте методом прямой потенциометрии с ионселективным кристаллическим электродом. Изучены эксплуатационные характеристики ячейки. Предложены варианты очистки рабочих электродов в процессе анализа грунта.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015 – 2016гг.

This study was supported by The Tomsk State University Academic D.I. Mendeleev Fund Program in 2015–2016.

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. № 1. С. 41–47.
2. ГОСТ Р 51164-98 Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. М.: Изд-во стандартов. 1998.
3. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. 264 с.

References

1. Teplinskij Yu.A., Voronin V.N., Mamaev N.I. Issledovanie korrozionnoj aktivnosti gruntov na uchastkah prokladki podzemnyh gazoprovodov // Praktika protivokorrozionnoj zaschity. 2009. No 1. S. 41–47.
2. GOST R 51164-98 Truboprovody stal'nye magistral'nye. Obschie trebovaniya k zaschite ot korrozii. M.: Izd-vo standartov. 1998.
3. Kamman K. Rabota s ionoselektivnymi `elektrodami. M.: Mir, 1980. 264 s.

УДК 541.183

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) С ПОМОЩЬЮ ТЕСТ-ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ

Бобкова Людмила Александровна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: labobkova@rambler.ru

Жаркова Валентина Викторовна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Разработка тест-индикаторных систем для экспресс-определения содержания ионов металлов в природных водах является актуальной. В работе исследована возможность одновременного определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} тест-индикаторной трубкой на основе макросетчатых карбоксильных катионитов КБ–2Э–10 и КБ–2Э–16. Методом фронтальной хроматографии изучена динамика сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Установлено, что макроионы природных вод (Ca^{2+} и Mg^{2+}) играют роль разделяющих компонентов в тест-индикаторной трубке. Ионы Ca^{2+} в ряду избирательности занимают промежуточное положение между Cu^{2+} и Co^{2+} . Разделение хроматографических зон ионов Cu^{2+} и Co^{2+} наблюдается при содержании Ca^{2+} на уровне 0,01 моль/л. Роль Mg^{2+} в разделении зон Cu^{2+} и Co^{2+} уменьшается с ростом концентрации меди(II) и кобальта(II) в водном растворе. Разработана методика одновременного полуколичественного определения Cu^{2+} и Co^{2+} в природных водах с использованием тест-индикаторных трубок на основе катионитов КБ–2Э–10 и КБ–2Э–16 по ширине хроматографических зон ионов. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,088–3,175 мг/л. Правильность определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} доказана методами «введено – найдено», спектрофотометрии и сравнением со стандартными образцами. Величина относительного стандартного отклонения для катионита КБ–2Э–10 ~ 0,2; для КБ–2Э–16 ~ 0,3.

Ключевые слова: тест-индикаторные трубки, карбоксильный катионит, ионы меди(II) и кобальта(II).

SIMULTANEOUS DETERMINATION IONS OF COPPER(II) AND COBALT(II) WITH THE TEST INDICATOR TUBES BASED ON CARBOXYLIC CATION EXCHANGERS

Lyudmila A. Bobkova, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: labobkova@rambler.ru

Valentina V. Zharkova, postgraduate of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Development of a test indicator systems for rapid determination of metal ions in natural waters is relevant. The possibility of simultaneous determination of Cu^{2+} ions and Co^{2+} test tube indicator based on carboxyl cation exchangers KB–2E–10 and KB–2E–16 was studied. The dynamics of sorption of ions Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} was studied by frontal chromatography method. Found that natural water macroions (Ca^{2+} and Mg^{2+}) play a role of separating components of the indicator in the test tube. By the selectivity range Ca^{2+} ions are located in an intermediate position between Cu^{2+} and Co^{2+} . Chromatographic separation zones Cu^{2+} and Co^{2+} ions is observed when Ca^{2+} content of 0.01 mol/l. Role of Mg^{2+} of the separation zones Cu^{2+} and Co^{2+} is reduced with increasing concentrations of copper(II) and cobalt(II) in aqueous solution. The technique of simultaneous semi-quantitative determination of Cu^{2+} and Co^{2+} in natural waters by using test tubes indicator based on macroreticular cation exchangers KB–2E–10 and KB–2E–16 across the width of the ion chromatographic zones was discovered. The range of determined contents are 0,088–3,175 mg/l. Accuracy of the determination of Cu^{2+} and Co^{2+} ions was show by methods «introduced – found», spectrophotometry and standard samples (GSO). The relative standard deviation of cation exchanger are KB–2E–10 ~ 0.2; for KB–2E–16 ~ 0.3.

Key words: test indicator tubes, carboxy cationite, copper(II) ions and cobalt(II) ions

Тест-индикаторные системы в виде индикаторных трубок обеспечивают простой и экспрессный контроль содержания ионов металлов в природных водах [1].

Эффективными наполнителями индикаторных трубок являются макросетчатые карбоксильные катиониты КБ–2Э–10 и КБ–2Э–16, синтезированные Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиметакрилата и дивинилового эфира диэтиленгликоля [2]. Они обладают высокой избирательностью к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} ($K_d \sim 10^2\text{--}10^5$ на Na–форме), хорошими кинетическими свойствами. Окрашивание сорбентов при поглощении Cu^{2+} и Co^{2+} позволяет проводить прямую оценку их содержания. Пониженная набухаемость катионитов за счет высокой степени сшитости обеспечивает четкие переходы хроматографических зон ионов.

Цель данной работы – изучение возможности одновременного определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} при их совместном присутствии в природных водах с помощью тест-индикаторных трубок на основе катионитов КБ–2Э–10 и КБ–2Э–16. В основу выбора условий разделения и концентрирования Cu^{2+} и Co^{2+} из водно-солевых растворов были положены результаты динамики сорбции этих ионов в присутствии Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые являются фоновыми ионами природных вод.

Исследования проводили методом построения выходных кривых ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na–форме катионитов КБ–2Э–10. Сорбцию изучали в растворах нитратов с начальной концентрацией ионов $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH $\sim 4,5$, ионной силой 0,1 (NaNO_3). Раствор с постоянной скоростью 1 мл/мин пропускали через колонку с диаметром 0,5 см, заполненную сорбентом на высоту 4,8 см. Содержание ионов в порциях фильтрата определяли комплексонометрически. На рис. 1 представлены выходные кривые сорбции в координатах $C/C_0 = f(V_\phi)$, где V_ϕ – объем фильтрата, C/C_0 – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе.

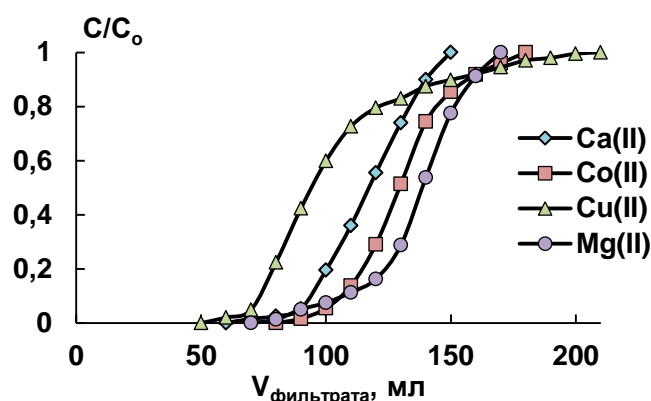


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} на катионите КБ–2Э–10

Как видно из рис. 1, выходная кривая ионов Mg^{2+} расположена после кривых Cu^{2+} и Co^{2+} , а кривая ионов Ca^{2+} – между ними. Можно говорить об уменьшении избирательности поглощения ионов в данных условиях в ряду: Cu^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} . На практике при сорбции ионов из общего раствора наблюдается четкое разделение зон окрашенных ионов Cu^{2+} и Co^{2+} , которому, вероятно, способствует поглощение неокрашенных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В отсутствие Ca^{2+} и Mg^{2+} хроматографические зоны Cu^{2+} и Co^{2+} фактически перекрываются, а эффект разделения появляется при добавлении одного из ионов – Ca^{2+} или Mg^{2+} (табл. 1). Вероятно при сорбции зоны Ca^{2+} и Mg^{2+} встраиваются между зонами Cu^{2+} и Co^{2+} .

Эффект разделения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} был использован для разработки методики их одновременного определения в водно-солевых растворах с помощью индикаторных трубок, заполненных катионитами КБ–2Э–10 и КБ–2Э–16. Для анализа использовали 25 мл раствора с pH $\sim 4,5$, содержащего смесь Cu^{2+} и Co^{2+} , с добавлением NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ до

1 моль/л. Раствор пропускали со скоростью 1 мл/мин. через стеклянную трубку, заполненную Na-формой катионита КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16 на высоту 4 см.

Таблица 1

Влияние Ca^{2+} , Mg^{2+} на разделение зон ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на катионите КБ-2Э-10 (высота слоя сорбента 4 см; pH ~ 4,5)

Исходные концентрации ионов в растворе, моль/л				Наличие разделения зон ионов
Cu^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	–	–	нет
		0,01	0,01	есть
		0,01	–	есть
		–	0,01	есть

При сорбции слой катионита окрашивался в характерный для ионов Cu^{2+} и Co^{2+} цвет. Измеряли длину окрашенной зоны каждого иона и по градуировочным графикам рассчитывали его концентрацию в анализируемом растворе. Диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения ионов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Метрологические характеристики методики определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} индикаторными трубами на основе катионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 (n = 3, P = 0,95)

Ион	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	КБ-2Э-10	КБ-2Э-16
		Предел обнаружения, мг/л	
Cu^{2+}	0,095 – 3,175	0,28	0,26
Co^{2+}	0,088 – 2,945	0,32	0,31

Правильность определения Cu^{2+} и Co^{2+} доказана методами «введено-найдено», спектрофотометрии и сравнением со стандартными образцами (ГСО). Методика проверена на реальных образцах природных вод. Относительное стандартное отклонение для катионита КБ-2Э-10 не превышает 0,2, для КБ-2Э-16 – 0,3.

Выводы

Возможность одновременного определения Cu^{2+} и Co^{2+} в природных водах с помощью тест-индикаторной трубки на основе макросетчатых карбоксильных катионитов связана с разделением хроматографических зон. Разделение обеспечивают ионы Ca^{2+} , занимающие в ряду избирательности промежуточное положение между Cu^{2+} и Co^{2+} . Роль Mg^{2+} в разделении зон ионов Cu^{2+} и Co^{2+} уменьшается с ростом концентрации меди(II) и кобальта(II) в водном растворе.

Разработана методика одновременного полуколичественного определения Cu^{2+} и Co^{2+} в природных водах с использованием тест-индикаторных трубок на основе катионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 по ширине хроматографических зон ионов. Диапазон определяемых содержаний 0,088 – 3,175 мг/л. Величина относительного стандартного отклонения для катионита КБ-2Э-10 ~ 0,2, для КБ-2Э-16 ~ 0,3.

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Bobkova L.A. Sorption of Cobalt(II) and Copper(II) Ions by Highly Cross-Linked Carboxyl Cation Exchangers from Natural Waters with High Salt Background / L.A. Bobkova, V.V. Zharkova, C.A. Bektimirova and V.V. Kozik // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. S. 68–74.

References

1. Zolotov Yu. A. Khimicheskie test-metody analiza. / Yu.A. Zolotov, V. M. Ivanov, V. G. Amelin. M. Editorial URSS, 2002. 304 s.

2. Bobkova L.A. Sorption of Cobalt(II) and Copper(II) Ions by Highly Cross-Linked Carboxyl Cation Exchangers from Natural Waters with High Salt Background / L.A. Bobkova, V.V. Zharkova, С.А. Bektimirova and V.V. Kozik // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. S. 68–74.

УДК 546.06-08; 66.084.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ КАНТИЛЕВЕРОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Бойцова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, 1. ИОНХ имени НАУЧ. СОТР. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, 119991, Москва, 2. Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, 1, строение 73, Россия, E-mail: boytsova@gmail.com

Мельникова Полина Александровна, студент, Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, 1, строение 73, E-mail: melnikova.p.a@gmail.com

Сенсоры – кантилеверы могут быстро и эффективно работать не только в жидкостях, давая селективный отклик порядка ppm , но и в газах, в том числе вакууме. Благодаря анодному оксиду алюминия, из которого сформирован массив, можно варьировать модуль Юнга, таким образом изменяя жесткость материала и предел обнаружения молекул. Целью данной работы является изучение чувствительности кантилеверов из анодного оксида алюминия на примере селективной адсорбции. Последующий анализ этой адсорбции основан на изучении спектра амплитудно-частотных характеристик сенсора. В ходе исследования были получены спектры колебаний свободного и модифицированного кантилеверов, проведена оценка чувствительности полученных сенсоров, продемонстрирована линейная зависимость частот собственных колебаний кантилеверов от пористости.

Ключевые слова: кантилевер, пористый оксид алюминия, микромеханический сенсор.

NANOMECHANICAL DETECTION BY CANTILEVERS FROM POROUS ALUMINA

Olga V. Boytsova, Ph.D., 1. Senior Researcher Kurankov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninskii Avenue, 119991, Moscow, Russia, 2. Moscow State University, Department of Materials Science, 1/73, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia, E-mail: boytsova@gmail.com

Polina A. Melnikova, student, Moscow State University, Department of Materials Science, 1/73, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia, E-mail: melnikova.p.a@gmail.com

Microcantilevers can transduce a chemical signal into a mechanical motion with high sensitivity. Anodic alumina possess an unique set of mechanical properties – low and tunable Young's modulus coupled with sufficient flexibility, suggesting it possible use in micromechanical sensors, i.e. microcantilevers. We present here behavior of resonance frequency and sensitivity of porous cantilever arrays and modified cantilever in dependence porosity. In a similar vein, porous materials issue a challenge to micromechanical systems.

Key words: cantilever, porous alumina, micromechanical sensor.

Микромеханические сенсоры-кантилеверы (рис. 1) обладают исключительным потенциалом для детектирования сигнала в физических, химических и биологических системах. Механизм обнаружения объектов основан на изменении поверхностного натяжения балки кантилевера при адсорбции на него молекул вещества. Анализ адсорбции осуществляется за счет измерения разности колебаний сигналов модифицированного и базового кантилевера. В настоящее время активно развиваются микрокантилеверы из анодного оксида алюминия. Уникальные механические свойства этого материала с упорядоченной системой пор и возможность изменять модуль Юнга через контролируемые параметры пористой структуры (диаметр пор, расстояние между порами) позволяют

детектировать некоторые вещества в вакууме с точностью порядка ppb , а в жидкостях и газах – ppb [1–4].

Синтез кантилеверов проводился последовательно в два этапа: получение пленок оксида алюминия, модифицирование поверхности для создания рельефа. Синтез анодного оксида алюминия осуществлялся с помощью электрохимического окисления предварительно подготовленной подложки алюминия в растворе 0.3М щавелевой кислоты при напряжении 120В. Для формирования массива кантилеверов, содержащих 4 отдельные балки, из полученной пористой пленки оксида алюминия использовался многостадийный метод химической фотолитографии. Протекание каждой стадии контролировалось методами оптической и сканирующей электронной микроскопий.

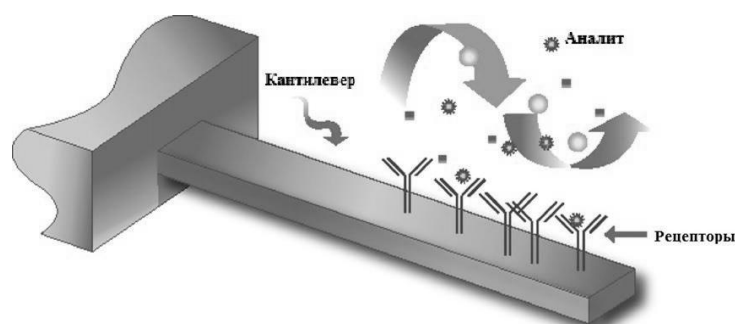


Рис. 1. Схема работы микромеханического сенсора-кантилевера

В результате работы были синтезированы массивы кантилеверов с толщиной пористого слоя 10 и 20 μm . С помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) были получены амплитудно – частотные характеристики (АЧХ) собственных колебаний кантилеверов. В диапазоне от 0 до 550 кГц идентифицированы 2,3,4,5,6 и 7^{ая} моды нормальных колебаний кантилевера. Подтверждено, что примесные (торсионные) колебания не вносят вклад в АЧХ кантилевера в диапазоне 0–200 кГц . С помощью амплитудно-частотных характеристик проведена оценка предела обнаружения полученных микрокантилеверов, порядок которого составил 10^{-14} г.

Так же было изучено влияние пористости анодного оксида алюминия на амплитудно – частотные характеристики микрокантилеверов. Для этого массивы полученные микрокантилеверы растравливались в растворе 5 % H_3PO_4 при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$. Из спектра АЧХ было выявлено, что частота собственных колебаний кантилевера линейно зависит от пористости мембраны (рис. 2).

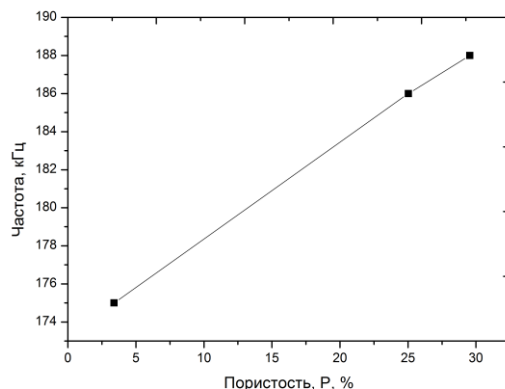


Рис. 2. Зависимость частоты собственных колебаний кантилевера от пористости мембраны

Изучение адсорбции на поверхность кантилевера проводилось на примере межмолекулярной связки стрептавидин – биотин, имеющей сродство к антителам, при этом поверхности кантилевера модифицировались стрептавидином. Методом рамановской спектроскопии зафиксировано связывание белка с адсорбируемым антителом (взаимодействие биотин-стрептавидин) (рис. 3). Массы адсорбированных молекул определены из спектров колебаний кантилеверов. Помимо межмолекулярной связки стрептавидин-авидин исследовалась и прямая адсорбция на микрокантилевер, предварительно покрытый тонким (около 5 нм) слоем золота, нанесенным магнетронным напылителем Quorum Technologies Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater/Carbon Coater.

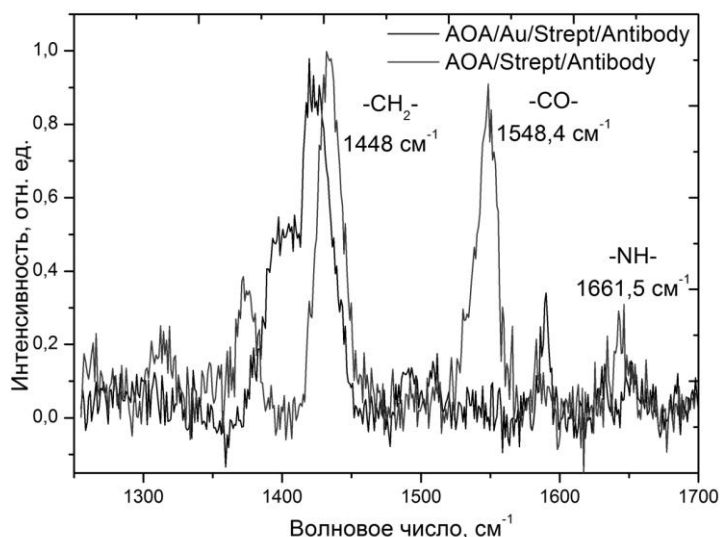


Рис. 3. Рамановский спектр поверхности кантилевера

Сравнение амплитудно-частотных характеристик показало, что адсорбционные свойства золота имеют тот же порядок, что и селективный слой стрептавидина, равный 10^{-12} г.

Заключение

1. Увеличение пористости увеличивает частоту собственных колебаний кантилевера.
2. Определены со 2-ой по 7-ю моды нормальных колебаний кантилеверов в диапазоне частот 0–550 кГц.
3. Кантилеверы с модифицирующими слоями золота и стрептавидина имеют схожую чувствительность (порядка 10^{-12} г).

Список литературы

1. Blake N. Johnson Biosensing using dynamic-mode cantilever sensors: A review / Blake N. Johnson, Raj Mutharasan // Biosensors and bioelectronics. 2012. Vol. 32. P.1–18.
2. Seonghyun Ko Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures / Seonghyun Ko, Daewoong Lee, Sangeun Jee, Hyunchul Park, Kunhong Lee, Woonbong Hwang // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 1932–1937.
3. Fritz. J. Cantilever biosensor //RSC Publishing, The Analyst. 2008. P.855–863.
4. Boisen A., Dohn S., Keller S., Schmid S. and Tenje M. Cantilever-like micromechanical sensors // Reports on progress in physics. 2011. Vol. 74. P. 1–30.

УДК 543.544.45

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАМИНА И ЭОЗИНА В НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Гавриленко Михаил Алексеевич, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Лаборатории химической экологии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: dce@mail.ru

Нечаева Анастасия Петровна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: stasy93@sibmail.com

Газиева Елизавета Александровна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: bjuice93@mail.ru

Гавриленко Наталия Айратовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

COLORIMETRIC DETERMINATION OF RHODAMINE AND EOSINE IN OIL-WATER RESERVOIR

Mikhail A. Gavrilenko, Ph.D., Leading Researcher of Lab Chemical Ecology, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: dce@mail.ru

Elizaveta A. Gazieva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: bjuice93@mail.ru

Anastasiya P. Nechaeva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: stasy93@sibmail.com

Natalia A. Gavrilenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

Relevance of the work is the detection limits of the method enables the simultaneous detection of rhodamine and eosine used as water or water-oil tracers in large reservoirs.

The main aim of the study: Determination of the rhodamine and eosine with a simultaneous separation from the sample matrix, choosing the right sorbent material is a very important step. The PMM is organic polymer, theoretically the protonated and the deprotonated molecules can be used for extraction.

The methods used in the study: colorimetric analysis

The results: Dyes were enriched out of 50 mL sample and extracted with 1 plate of PMM. The volume ratio results into an enrichment factor 380. Extraction efficiencies of dyes were determined by comparing after SPE of water and oil-water samples containing 2 mg/L of each. The accuracy and precision of the results of the determination of the test components were verified by the standard addition method.

Key words: rhodamine, eosine, oil reservoir, trace monitoring, ecology.

Rhodamine and eosine are suitable water tracers in oil reservoirs, ground and soil water studies [1, 2]. Currently this dyes are tested as indicators in leaching studies for carbon sequestration techniques. The main advantage of xanthene dyes are due to their similar chemical and physical behavior and their large number the possibility of conducting several simultaneous studies at the same reservoir or location without interference [3, 4]. Because of high dilution in large reservoirs and high cost for most of the tracers, enhancing their detection limits is still of great importance. Because of the high salinity and organic compounds in samples of oil reservoir studies, capillary electrophoresis and HPLC–UV are less suitable techniques for determination at trace level due to unwanted interferences in detection or separation [5–8]. Therefore not applicable for a selective solid phase extraction of xanthene dyes from highly saline reservoir samples. The detection limits of the method described in this paper enables the simultaneous detection of rhodamine and eosine used as water or water-oil tracers in large reservoirs.

The interactions between dyes and the immobilized in PMM reagents were studied by solid-phase spectrophotometry under batch conditions [9]. For this purpose, reagent was put into 50.0 mL of an analyte solution of different concentrations and pH and stirred with PMM for 5–30 min (Fig. 1,2). After that absorption spectra or absorbance of PMM was measured. Besides, visible color changes of PMM were estimated with digital imaging by means of a scanner. The PMM image was captured and transferred to a computer and the color was interpreted using imaging software where the colorimetric data in RGB format were related to the concentration of the dyes [10, 11].

With regard to the adsorption of adsorbates on synthetic polymeric adsorbent PMM in water and water-oil solution, hydrophobic interaction is usually considered to be a dominant driving force. When the adsorbates are not easily water-soluble, the adsorption will be significantly reduced because of the polarity mismatching between the adsorbates and the polymeric matrix.

The working curve of the spectra absorbency of the standard rhodamine and eosine solution with different known concentrations was firstly measured, and two well fitted regression equations, $A = 0,23C + 0,04$ (for rhodamine) and $A = 0,07376C$ (for eosine), were achieved with the correlation coefficient R higher than 0,999 in diapason 0,05–50 mg/L. The absorbency of the rhodamine and eosine solution adsorbed by PMM was measured and the equilibrium concentration, was calculated based on the working curves.

For separating analytes from interfering sample matrices and for simultaneous preconcentrating, solid-phase extraction is a well suited technique, especially when the analytes are contained in complex environments. For a successful enrichment of the rhodamine and eosine with a simultaneous separation from the sample matrix, choosing the right sorbent material is a very important step. The PMM is organic polymer, theoretically the protonated and the deprotonated molecules can be used for extraction. Nevertheless, the high content of inorganic ions in aqueous reservoir samples will overload any sorbent. However, the solid-phase extraction material will resist the high organic load solved in aqueous samples and still enrich the different adsorbates.

The signal-to-noise ratio is the most frequent parameter used to report the diapason concentration (RDC) and the limit of detection (LOD). In this study, the LOD was defined as the real concentration required to produce a signal-to-noise ratio of three. The medial for the rhodamine was found to be approximately 0,06 mg/L and 1,2 mg/L in case of eosine. The LOD discounts the solid-phase extraction step. Including the enrichment, the detection limits lower down by factor 380. To proof the capability of the SPE, the extraction efficiency (EE) was determined. Since the SPE is followed by esterification the extraction efficiency instead of the recovery rate is obtained.

The ratio between sample volume before and after solid-phase extraction equals to the enrichment factor. The concentration of the rhodamin or eosin before SPE is known. The concentration after SPE is the product of the concentration prior to SPE multiplied with the enrichment factor.

Conclusions

Adsorption of rhodamine into PMM was studied in batch mode. The effects of various operating conditions, namely, pH, initial dye concentration and temperature were investigated for the batch operation. The equilibrium process was investigated as well. The adsorption of rhodamine occurred in the pH range from 3 to 12, achieving maximum values at pH 5–12. The complete sorption on 0.6 mg of the PMM was attained for 150–170 mL of the solution. For lower initial concentration of the dye, the adsorption is very fast. After 210 min of operation, the dye adsorption was 99,2 % for an initial dye concentration of 0.5 mg/L but 46 % for 50 mg/L.

References

1. Chiang T.-L., Wang Y.-C., Ding W.-H. Trace determination of rhodamine B and rhodamine 6G dyes in aqueous samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection // *J. Chin. Chem. Soc.* 2012. Vol. 59. P.515–519.
2. Desiderio C., Marra C., Fanali S. Quantitative analysis of synthetic dyes in lipstick by micellar electrokinetic capillary chromatography // *Electrophoresis.* 1998. Vol. 8–9. P. 1478–1483.

3. Yan J., Xu Y., Zhu H. Test and the monitor techniques of waterflood front and fracture // *Fault-block Oil & Gas Fiel.* 2005. Vol.12. P.59–62.
4. Gavrilenko M.A. Trace Determination of Rhodamine and Eosine in Oil-Water Reservoir Using Solid-Phase Extraction / M.A. Gavrilenko, N.A. Gavrilenko, S.K. Amerkhanova, A.S. Uali, A.A. Bilyalov // *Advanced Materials Research.* 2014. Vol.880. P. 276–281.
5. Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A. Polymethacrylate sorbent for solid phase extraction of amines. *Mendeleev Communication.* 2006. No 2. P.117–119.
6. Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A., Mokrousov G.M., Preconcentration of phenols on a polymethacrylate sorbent for their gas-chromatographic determination in water // *J. Analytical Chemistry.* 2006. Vol. 61. P.216–218.
7. Huang J.-H. Adsorption of rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution / J.-H. Huang, K.-L. Huang, S.-Q. Liu, A.T. Wang, C. Yan // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2008. Vol. 330. P.55–61.
8. Optical sensors: Industrial, Environmental and Diagnostic Applications, Narayanaswamy, R. and Wolfbeis, O.S., Eds., New York: Springer, 2004.
9. Kim H.N. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. / H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon and H. Tian // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P.79–93.
10. Chatterjee D., Ruj B., Mahata A. Adsorption and photocatalysis of colour removal from waste water using flyash and sunlight // *Catalysis Communications.* 2001. Vol. 3–4. P.113–117.
11. Mcheik A. H., El Jamal M. M., Kinetic study of the discoloration of rhodamine B with persulfate, iron activation // *J. Chemical Technology and Metallurgy.* 2013. Vol. 48. P.357–365.

УДК 543.544.45

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Гавриленко Михаил Алексеевич, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Лаборатории химической экологии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: dce@mail.ru

Егошина Анастасия Викторовна, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: stasy93@sibmail.com

Кирсанова Инна Вячеславовна, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: bjuice93@mail.ru

Гавриленко Наталия Айратовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

SOLID PHASE EXTRACTION AND CHROMATORGAPHIC DETERMINATION OF FLOUROBENZENE ACIDS IN OIL-WATER RESERVOIR

Mikhail A. Gavrilenko, Ph.D., Leading Researcher of Lab Chemical Ecology, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: dce@mail.ru

Inna V. Kirsanova, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Chemistry Department, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: bjuice93@mail.ru

Anastasiya V. Egoshina, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Chemistry Department, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: stasy93@sibmail.com

Natalia A. Gavrilenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

Relevance of the work is the fluorobenzene acids extraction with low concentrations from water solutions and water-oil emulsions with preconcentration is proposed on a sorbent with a surface layer of Zn, Cu, Co, Ni phthalocyanines..

The main aim of the study: Usage of various metal phthalocyanines as modifying components for solid phase extraction and chromatographic determination of fluorobenzoic acids in oil-water reservoir.

The methods used in the study: chromatographic analysis

The results: Minimal FBA concentration, which can be determined in model solution at standard concentrating procedure, is $3 \cdot 10^{-5}$ mg/l. It is possible to use metal phthalocyanines as sorbents during fluorobenzene acids extraction from water solutions. HPLC methods with preconcentration are proposed to evaluate fluorobenzene acids by means of solid-phase extraction on a sorbent with a surface layer of Cu phthalocyanines with extraction effectiveness of 78 %.

Key words: fluorobenzene acid, oil reservoir, trace monitoring, ecology

Fluorobenzene acids extraction with low concentrations from water solutions and water-oil emulsions with preconcentration is proposed on a sorbent with a surface layer of Zn, Cu, Co, Ni phthalocyanines. During the past years fluorobenzene acids (FBA) have become a major substance for the oil tracer monitoring. FBA are characterized by their poor biodegradability, conventional treatment techniques such as flocculation, chemical oxidation, and membrane separation are not suitable. Nevertheless, adsorption is shown to be potentially powerful because of its imaginable opportunity to design the chemical composition of the adsorbent surface [1–3]. During oil field monitoring it is necessary to control fluorobenzene acids content at level no less than half of maximum allowable concentration (MAC), i.e. $5 \cdot 10^{-3}$ mg/l [4]. In almost any analysis method determining low concentration of analyte requires preconcentration, more often carried out by solid phase or liquid extraction [5–7]. Within separation and concentration methods the solid phase extraction is widely applied because of its relative simplicity, usage of minimal organic solvent and high concentration factors [8, 9].

The study focuses on testing chelate containing sorbent on metal phthalocyanines for fluorobenzene acids solid phase extraction from water solutions and on improving fluorobenzene acids pretreatment when analyzing water samples.

Chelate containing sorbents were synthesized from phthalic anhydride urea, silica gel (label Silipor 075) with bonded metal chloride [10] and ammonium molybdate after heated up agitating at 2 °C/min up to 180°C into a reactor and after that held in isothermal conditions for 6 hours (table 1). Infrared spectroscopy on SPEKORD–75JR and thermal analysis on derivatograph Q–1500D were used to examine synthesis products.

Calculation of bonded metal atoms from wash solutions polarography data showed that as a result of chemical bonding there were $(2,6–3,0) \cdot 10^{21}$ metal atoms, which corresponds to scientific data on four hydroxyl groups for each Silipor surface nm^2 [11]. Derivatographic method also determined the amount of metal phthalocyanines formed after chemical bonding. There was high thermal stability of the complex bonded noticed, i.e. destruction begins at temperatures higher than 330 °C. Polymeric sorbent Oasis HLB (Waters) is the same time has hydrophilic and hydrophobic properties, combined inversed-phase and anion-exchange functions for solid phase extraction from water solution.

Usage of various metal phthalocyanines as modifying components changes initial sorbent acid-base properties. There were kinetic curves of metal phthalocyanines obtained to understand the influence of modifying additive on sorbent acid-base properties. For example, NiPhC has basic property, while ZnPhC has acid one.

The sorption concentrating was carried out with chelate containing sorbents in comparison with standard Oasis HLB polymeric sorbent and liquid extraction, which is usually used for similar pretreatment (tables 1, 2).

Table 1

Results of FBA HPLC determination with varying concentration methods

Acids	Inserted, $\mu\text{g/l}$	Identified, $\mu\text{g/l}$			
		LE	Oasis HLB	ZnPhC	NiPhC
3-Fluorobenzene	1.5	1,2 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	1,3 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1
4-Fluorobenzene		1,3 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	1,4 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1
3-Fluorobenzene	20.0	18,0 \pm 2,0	20,0 \pm 1	18,0 \pm 3,0	20,0 \pm 1,0
4-Fluorobenzene		20,0 \pm 2,0	20,0 \pm 1,0	18,0 \pm 2,0	20,0 \pm 1,0
3-Fluorobenzene	60.0	61,0 \pm 5,0	60,0 \pm 3,0	56,0 \pm 5,0	60,0 \pm 2,0
4-Fluorobenzene		63,0 \pm 5,0	60,0 \pm 3,0	55,0 \pm 6,0	60,0 \pm 2,0

Table 2

FBA extraction ratio, %

Acids	LPE	Oasis HLB	ZnPhC	NiPhC
3-Fluorobenzene	74 \pm 2	81 \pm 3	79 \pm 3	84 \pm 4
4-Fluorobenzene	69 \pm 2	77 \pm 2	76 \pm 3	81 \pm 4

Chelate containing sorbents allow sorbing fluorobenzene acids more effectively than Oasis HLB, because of specific intermolecular interactions of electron-donor oxygen atoms in sorbates functional groups and metal acceptor ions in chelates. Fluorobenzene acids, prone to donor-acceptor interaction as electron pair donor, retain more strongly in chelate complexes than on Oasis HLB electron-donor surface because they form associate with electron-deficient part of metal complex.

Sorbent with Cu phthalocyanine shows selectivity towards FBA, which is due to sorption through selective complexation of electron-deficient chelate parts in adsorbed layer with nucleophilic substances. It is the most efficient variant to use this sorbent for fluorobenzene acids preconcentration from water solutions with following HPLC determination because it displays stability under water vapour influence.

Zn phthalocyanines sorbs FBA less effectively compared to Ni phthalocyanines, which is due to partial destruction of a bond with the complex surface during methanol desorption. In eluting mix through sorbent containing Zn phthalocyanine, the latter shatters, and the longer the process, the less it is possible to model analysis results.

Conclusions

Minimal FBA concentration, which can be determined in model solution at standard concentrating procedure, is $3 \cdot 10^{-5}$ mg/l. It is possible to use metal phthalocyanines as sorbents during fluorobenzene acids extraction from water solutions. HPLC methods with preconcentration are proposed to evaluate fluorobenzene acids by means of solid-phase extraction on a sorbent with a surface layer of Cu phthalocyanines with extraction effectiveness of 78 %.

References

1. Serres-Piole C., Preudhomme H., Moradi-Tehrani N., Allani C., Jullia H., Lobinski R. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. Vol. 22. P. 98–99.
2. Müller K., A. Seubert Journal of Chromatography A. 2012. Vol. 9. P. 1260.
3. Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Kiseleva M.S., Martynov L.Yu., Koshcheeva I.Ya. Mendeleev Communication. 2014. 24. P.130.
4. Kresinová Z., Muziká M., Olsovská J., T. Cajthaml Talanta. 2011. Vol. 84. P.1141
5. Creaser C., Freitas dos Santos L., Lamarca D., New A., Wolff J.-C. // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 454. P. 137.
6. Rykowska I., Wasiak W. Mendeleev Communication. 2013. 23. P. 88.
7. Sidelmann U., Hansen S. H., Gavaghan C., Nicholls A.W., Carless H.A.J., Lindon J. C., Wilson I. D., Nicholson J. K. // J. Chromatography B. 1996. Vol. 685. P. 113.
8. Gavrilenko M.A., Slizhov Yu. G. Mendeleev Communication. 2005. 4. P. 261.
9. Gavrilenko M.A., Gavrilenko N.A. Mendeleev Communication. 2006. 2. P. 117.
10. Gavrilenko M.A., Malysheva Zh. V., Kuzmina A.G. RF Patent. 2384363. C1. 2010 (Bull. 8, 20.03.2010).
11. Staroverov S.M., Serdan A.A., Lisichkin G.V. // Journal of Chromatography A. 1986. Vol.364. P. 377.

УДК 543.33

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Дулякова Наталья Сергеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: ndulyakova@mail.ru

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: naumovalb@mail.ru

Киселева Маина Александровна, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: makisseleva@ngs.ru

Актуальность работы заключается в использовании дешевых и доступных природных сорбентов, таких как торф, цеолиты для очистки сточных вод от водорастворимых органических загрязнителей - красителей, источниками которых являются текстильная и лакокрасочная промышленность. Для эффективного использования сорбентов в целях очистки вод от загрязнителей важно знать механизм их поглощения. Данная работа посвящена изучению кинетики поглощения красителей Родаминов С и Ж природными сорбентами в зависимости от концентрации и температуры раствора, а так же от радиуса зерен сорбентов. Кинетику сорбции органических загрязнителей изучали методом ограниченного объема в термостатируемом сосуде в статических условиях при постоянном перемешивании растворов с навесками сорбента. Этот метод допускает быстрое прерывание контакта фаз в любой момент времени и определения лимитирующей стадии процесса сорбции. В качестве сорбентов были выбраны модифицированные ионами железа(III) природные цеолиты (хонгурин, пегасин) и низинный торф. Модифицирование цеолитов и торфа осуществляли методом насыщения/ионного обмена. Торфяные композиты дополнительно подвергали обработке карбоксилметилцеллюлозой для предотвращения выщелачиваемости и грануляции. Решение кинетических задач сводилось к построению зависимости степени завершенности процесса F от времени t. Для выявления механизма поглощения исследовали влияние концентрации и температуры раствора, а так же радиуса зерен сорбентов на скорость поглощения красителей Родаминов С и Ж. Анализ полученных кинетических зависимостей показал, что скорость обмена Родаминов С и Ж на цеолитах и торфе зависит от радиуса зерен сорбентов, от концентрации и температуры исходных растворов. Наличие указанных признаков свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме поглощения. Для области внутренней диффузии в смешанно-диффузионном процессе были рассчитаны константы скорости, эффективные коэффициенты внутренней диффузии и энергии активации процесса. Показано, что для торфяного и цеолитного композитов в смешанно-диффузионной кинетике превалирует внутренняя диффузия.

Ключевые слова: торф, цеолит, модификация, красители, сорбция, механизм.

A STUDY OF KINETICS OF ORGANIC PIGMENT ABSORPTION FROM AQUEOUS MEDIA WITH MODIFIED NATURAL MATERIALS

Nataliya S. Dulyakova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ndulyakova@mail.ru

Ludmila B. Naumova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: naumovalb@mail.ru

Maina A. Kiseleva, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: makisseleva@ngs.ru

The paper describes the use of inexpensive and available natural sorbents, such as peat and zeolites for wastewater purification from different soluble organic pollutants, namely pigments produced by textile and paints and varnishes industries. In order to effectively use sorbents in wastewater purification, it is very important to study mechanisms of their absorption. This paper presents the study of pigment absorption kinetics, such as Rhodamine C and Rhodamine G, with natural sorbents depending on the solution concentration and temperature and their grain radius as well. A limited volume method was used to study the absorption kinetics of organic pollutants in thermostat under static conditions and constant stirring of solutions with sorbent weights. This method allows a quick interruption of phase contact at any

given time and definition of limiting stage of the sorption process. Natural zeolite (hongurin) and black peat modified by iron (III) ions are used as sorbents. Zeolite and peat modification is performed by ion exchange/saturation. Additionally, peat composites undergo carboxymethyl cellulose treatment to prevent leachability and granulating. The paper describes the dependence of the solution concentration and temperature and sorbent grain radius on the rate of Rhodamine C and Rodamine G absorption. The analysis of kinetic dependences shows that the exchange rate of Rhodamine C and Rodamine G on zeolite and peat depends on the sorbent grain radius and concentration and temperature of original solutions. These properties prove the presence of the mixed-diffusive mechanism of absorption. Rate constants, effective coefficients of internal diffusion and activation energy process were calculated for the internal diffusion in the mixed-diffusive process. These results show that internal diffusion prevails in the mixed-diffusive kinetics of zeolite and peat composites.

Key words: absorption kinetics, organic pollutants, Rhodamine, ion exchange, ion saturation, mixed-diffusive kinetics, sorbent.

Загрязнение сточных вод различными растворимыми органическими соединениями – щавелевой кислотой, фенолом, формальдегидом, различными красителями, источниками которых являются текстильная, лакокрасочная промышленность, производства отделочных материалов и моющих средств представляет в настоящее время серьезную экологическую опасность. Один из наиболее актуальных и новых путей решения проблемы очистки сточных вод от различных неорганических и органических загрязнителей являются сорбционные методы с использованием дешевых природных сорбентов, в частности, активных углей, торфа, цеолитов и др.[1–4]. Для эффективного использования сорбентов в целях очистки вод от загрязнителей важно знать механизм их поглощения.

Данная работа посвящена изучению кинетики поглощения красителей Родаминов С и Ж природными сорбентами в зависимости от концентрации и температуры раствора, а так же от радиуса зерен сорбентов. Кинетику сорбцию органических загрязнителей изучали методом ограниченного объема в термостатируемом сосуде в статических условиях при постоянном перемешивании растворов с навесками сорбента. Этот метод допускает быстрое прерывание контакта фаз в любой момент времени и определения лимитирующей стадии процесса сорбции. В качестве сорбентов были выбраны модифицированные ионами железа(III) природный цеолит (хонгурин) и низинный торф. В структуре цеолитов имеются 2 типа кислотных центров: брэнстедовские и льюисовские. Наличие кислотных центров обуславливает сильное взаимодействие адсорбируемых молекул с адсорбентом. Уникальные ионообменные свойства, низкая себестоимость и практически неограниченные запасы определяют значительно более широкие возможности их использования в народном хозяйстве, в промышленности, для очистки природных и сточных вод от различного рода загрязнителей. Модифицирование цеолита и торфа осуществляли методом насыщения/ионного обмена. После насыщения композиты отмывали водой до отрицательной реакции на ион-модификатор и высушивали. Торфяные композиты далее подвергали обработке КМЦ (карбоксилметилцеллюлоза) для предотвращения выщелачивания, гранулировали и высушивали в сушильном шкафу при 105 °С. Полагали, что модифицирование цеолитов ионами Fe^{3+} позволит повысить степень извлечения красителей – за счет увеличения числа активных центров в композите и, как следствие, увеличение степени поглощения загрязнителя. Решение кинетических задач сводилось к построению зависимости степени завершенности процесса F от времени t . Для выявления механизма поглощения исследовали влияние концентрации и температуры растворов, а так же радиуса зерен сорбентов на скорость поглощения красителей Родаминов С и Ж. Контроль за содержанием красителей осуществляли спектрофотометрически. Анализ полученных кинетических зависимостей показал, что скорость обмена Родаминов С и Ж на цеолите и торфе зависит от радиуса зерен сорбентов, от концентрации и температуры исходных растворов. Наличие указанных признаков свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме поглощения. Для области внутренней диффузии в смешанно-диффузионном процессе были рассчитаны константы скорости, эффективные коэффициенты внутренней диффузии и энергии активации процесса. При этом концентрация красителей составила 10

мг/л; объем раствора – 20 мл; радиус зерен – 0,2 см соответственно. Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса. Экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1
Значения эффективных коэффициентов диффузии ($D_{эф.}$) и энергии активации (E_a) процесса сорбции
Родамина С. Погрешность определения 3–5 %

Fe-содержащий композит	$D_{эф.}, \text{см}^2/\text{сек}$			$E_a, \text{кДж/моль}$
	T=298 К	T=323 К	T=348 К	
хонгуриин	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	32,3
торф	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	36,1

Таблица 2
Значения эффективных коэффициентов диффузии ($D_{эф.}$) и энергии активации (E_a) процесса сорбции
Родамина Ж. Погрешность определения 3–5 %

Fe-содержащий композит	$D_{эф.}, \text{см}^2/\text{сек}$			$E_a, \text{кДж/моль}$
	T=298 К	T=323 К	T=348 К	
хонгуриин	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	30,9
торф	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	33,7

Из табл. 1, 2 видно, что эффективные коэффициенты внутренней диффузии на торфяном и цеолитном композите одного порядка и энергии активации близки между собой. Это свидетельствует, вероятно, о едином механизме поглощения красителей на исследуемых сорбентах. Высокие значения энергии активации указывают на то, что для торфяного и цеолитного композитов в смешанно-диффузионной кинетике превалирует внутренняя диффузия.

Выводы.

Получены железосодержащие композиты на основе природных цеолита и торфа. На полученных композиционных материалах изучена кинетика поглощения красителей Родаминов С и Ж в зависимости от концентрации и температуры раствора, а также от диаметра зерен сорбентов. Установлено, что скорость определяющей стадией является смешаннодиффузионный процесс. Показано, что для торфяного и цеолитного композитов в смешаннодиффузионной кинетике превалирует внутренняя диффузия.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015–2016 гг.

Список литературы

1. Наумова Л.Б. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами / Л.Б. Наумова, О.В. Чащина, Н.П. Горленко // Журнал физической химии. 1994. Т. 66, № 4. С.688 – 691.
2. Humelnici D. On the retention of uranyl and thorium ions from radioactive solution on peat moss / D. Humelnici, L. Bulgariu, M. Macoveanu // Journal of Hazardous Materials. 2010. № 174. P. 782–787.
3. Лиштван И.И. Очистка сточных вод от металлов-экоотоксикантов торфяными препаратами / И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, С.И. Коврик, Т.П. Смышчаник // Химия и технология воды. 2007. Т.29, № 1. С.67–74.
4. Cox M., Pichugin A.A., El-Shafey E.L., Appleton Q. Sorption of precious metals onto chemically prepared carbon from flax shive Hydrometallurgy. 2005. Vol. 78, No 1. С.137–144.
5. Марченкова Т.Г., Кунилова И.В. Исследование сорбции меди, никеля, цинка и серебра на модифицированном сибайском цеолите // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2004. № 11. С. 298–301;
6. Chakrapani G. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by AAS after wet ashing/ G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Muriy, B. Gomalthy // Talanta. 2001. Vol. 53. P. 1139–1147.

References

1. Naumova L.B. Sorbcija ionov medi i kadmiya prirodnymi sorbentami / L.B. Naumova, O.V. Chaschina, N.P. Gorlenko // Zhurnal fizicheskoj himii. 1994. T. 66, No 4. S.688 – 691.
2. Humelnici D. On the retention of uranyl and thorium ions from radioactive solution on peat moss / D. Humelnici, L. Bulgariu, M. Macoveanu // Journal of Hazardous Materials. 2010. No 174. P. 782–787.
3. Lishtvan I.I. Ochistka stochnyh vod ot metallov-`ekotoksikantov torfyanymi preparatami / I.I. Lishtvan, V.M. Dudarchik, S.I. Kovrik, T.P. Smychnik // Himiya i tehnologiya vody. 2007. T.29, No 1. S.67–74.
4. Cox M., Pichugin A.A., El-Shafey E.L., Appleton Q. Sorption of precious metals onto chemically prepared carbon from flax shive Hydrometallurgy. 2005. Vol. 78, No 1. S.137–144.
5. Marchenkova T. G., Kunilova I.V. Issledovanie sorbcii medi, nikelya, cinka i serebra na modificirovannom sibajskom ceolite // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten'. 2004. No 11. C. 298–301;
6. Chakrapani G. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by AAS after wet ashing/ G. Chakrapani, P.L. Mahanta, D.S.R. Muriy, B. Gomalthy // Talanta. 2001. Vol. 53. P. 1139–1147.

УДК 543.55

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ТЕЛЛУРА(IV) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Карунина Оксана Владимировна, канд. хим. наук, науч. сотр., лаборатория электрохимии гетерогенных систем, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18, E-mail: o.karunina@ya.ru

Александрова Татьяна Павловна, канд. хим. наук, науч. сотр., лаборатория электрохимии гетерогенных систем, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18, E-mail: taleks99@mail.ru

Изучено вольтамперометрическое поведение теллура(IV) на твёрдом механически обновляемом *in situ* индикаторном электроде из графито-эпоксидного композита в растворах КОН. Показано, что на катодной вольтамперной кривой наблюдается от 1 до 3 пиков. Вид кривой зависит от концентрации теллура и щелочи в растворе. Для определения содержания теллура предложено использовать площадь под вольтамперной кривой. Градуировочная зависимость для интервала концентраций теллура 12,7–127 г/л прямолинейна и выходит из нуля. Предложена методика определения теллура вольтамперометрическим методом в технологических электролитах. Правильность результатов анализа установлена сравнением с результатами дихроматометрического титрования. Отклонение результатов не превышало 7 % отн.

Ключевые слова: вольтамперометрия, теллур, макроконцентрация, твёрдый электрод, методика, анализ.

VOLTAMMETRY OF Te(IV) IN ALKALINE SOLUTION

Oksana V. Karunina, Ph.D., Researcher of the Laboratory of Electrochemistry of Heterogeneous Systems, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, 18, Kutateladze Street, Novosibirsk, Russia, 630128, E-mail: o.karunina@ya.ru

Tatyana P. Aleksandrova, Ph.D., Researcher at the Laboratory of Electrochemistry of Heterogeneous Systems, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, 18, Kutateladze Street, Novosibirsk, Russia, 630128, E-mail: taleks99@mail.ru

The electrochemical behavior of tellurium(IV) in KOH solutions on solid mechanical updatable *in situ* indicator electrode made of graphite-epoxy composites is studied by voltammetry method. One-three tellurium reduction peaks on the current-voltage curve are observed. The form of curves depends on the concentration of tellurium and alkali in solution. For the determination of tellurium is proposed to use the area under the voltage-current curve. The linear dependence of the area under the current-voltage curve of the concentration of tellurium in solution is obtained for the concentration range of 12,7–127 g/l. A voltammetric analysis of tellurium in technological electrolytes was developed. The obtained results of the analysis are compared with the results obtained by dichromatometric titration. The deviation is not more than 7 %.

Key words: Voltammetry, tellurium, macro concentration, solid electrode, methods, analysis

Получение теллура высокой степени чистоты довольно сложный процесс, одной из стадий которого является электролитическое его выделение из щелочных растворов [1, 2]. Качество катодного осадка теллура зависит от плотности тока и его концентрации в электролите. Так, электролиз обычно ведут до снижения концентрации теллура порядка 30–70 г/л. В связи с этим возникает необходимость контроля содержания теллура в растворе в процессе электролитического извлечения. Целью настоящего исследования явилась разработка экспрессной методики вольтамперометрического определения макрокonzентраций теллура в щелочных растворах.

Исследования катодного поведения теллура проводилось с помощью электрохимического сенсора, включающего в себя встроенный потенциостат ИРС-Micro, электрохимическую трёхэлектродную ячейку (индикаторный электрод из графито-эпоксидного композита, вспомогательный электрод из графита и хлорсеребряный электрод сравнения) и устройство для механического обновления твёрдого индикаторного электрода [3]. При катодном осаждении теллура наблюдалась зависимость формы вольтамперной кривой от концентрации свободной щелочи в электролите. Установлено, что ток восстановления теллура уменьшался с увеличением концентрации щелочи до 3 М, а затем не изменялся. Таким образом, в качестве фонового электролита был выбран 4 М раствор КОН.

Исследования также показали, что на вольтамперной кривой теллур-содержащего раствора в зависимости от условий электролиза наблюдалось от одного до трёх пиков. В качестве аналитического сигнала был выбран пик, проявляющийся в области потенциалов – (1,0–1,2) В, форма и величина которого удовлетворительно воспроизводились и зависели от концентрации теллура в растворе (рис. 1, а). Хорошая воспроизводимость тока пика обеспечивалась обновлением рабочей поверхности индикаторного электрода срезанием *in situ* поверхностного слоя перед каждым определением.

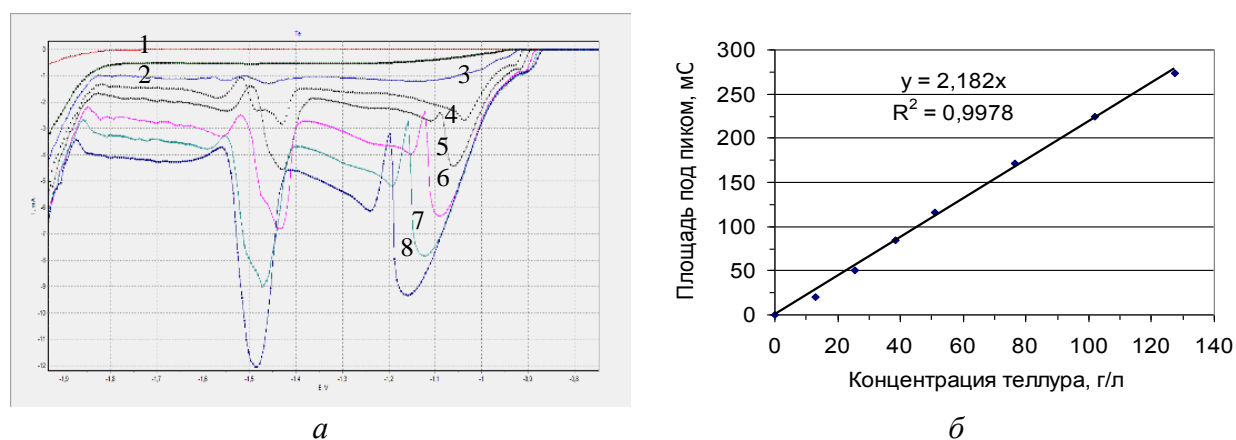


Рис. 1. Изменение формы катодных вольтамперных кривых в зависимости от концентрации теллура (моль/дм³): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,6; 7 – 0,8; 8 – 1,0.

Фоновый электролит – 4 М КОН, скорость развертки потенциала 20 мВ/с (а).

Зависимость площади под вольтамперной кривой от концентрации теллура в растворе 4 М КОН (б)

Градуировочные зависимости, построенные в координатах $I_p = f(C_{Te})$ и $Q = f(C_{Te})$ (рис. 1, б), выходили из нуля и были линейны в диапазоне концентраций 12,7–127 г/л, но в первом случае разброс экспериментальных точек при линейной аппроксимации калибровочной кривой был гораздо больше.

Вольтамперометрическим методом проанализированы пробы производственного раствора, отобранные в разное время в процессе электролиза. Правильность результатов анализа устанавливали путем сравнения с результатами, полученным дихроматометрическим титрованием. Отклонение результатов не превышало 7 % отн. Для экспрессной методики

анализа теллура в электролите его извлечения рекомендован способ расчета концентрации теллура по площади под вольтамперной кривой.

Список литературы

1. Алекперов А.И. Электрохимия селена и теллура // Успехи химии. 1974. Т. 43, № 4. С. 585–611.
2. Абраров О.А., Бигелис В.М. Электроосаждение селена и теллура / Ташкент: Изд-во «Фан» УзССР, 1975. 96 с.
3. Александрова Т.П., Скворцова Л.И., Бек Р.Ю., Вайс А.А. Датчик с механически обновляемым твердым электродом: от создания до настоящего времени / Сб. трудов симпозиума «Теория и практика электроаналитической химии». Томск. 2010. С. 59–61.

References

1. Alekperov A.I. `Elektrohimiya selena i tellura // Uspehi himii. 1974. T. 43, No 4. S. 585–611.
2. Abrarov O.A., Bigelis V.M. `Elektroosazhdenie selena i tellura / Tashkent: Izd-vo «Fan» UzSSR, 1975. 96 s.
3. Aleksandrova T.P., Skvorcova L.I., Bek R.Yu., Vajs A.A. Datchik s mehanicheski obnovlyaemym tverdyim `elektrodom: ot sozdaniya do nastoyaschego vremeni / Sb. trudov simpoziuma «Teoriya i praktika `elektroanaliticheskoy himii». Tomsk. 2010. S. 59–61.

УДК 543.54:543.42.062:546.98:546.57

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) В ВИДЕ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА С ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ МЕРКАПТОГРУППАМИ И ДИТИЗОНОМ

Кашкевич Анна Игоревна, магистрант, Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения, кафедра аналитической и органической химии, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, E-mail: a-n-n07@mail.ru

Буйко Ольга Васильевна, канд. хим. наук, инженер-исследователь научно-исследовательской части, Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, E-mail: bujko86@gmail.com

Актуальность работы обусловлена широким использованием химически модифицированных силикагелей (ХМС) в практике химического анализа и возможностью разработки на их основе сорбционно-фотометрических методик определения ионов металлов различной природы, в том числе и платиновой группы. Цели работы заключались в разработке методики сорбционно-фотометрического определения палладия(II) с использованием меркаптопропильного силикагеля и дитизона и установлении влияния количества привитых групп на интенсивность окраски поверхностных разнолигандных комплексов и метрологические характеристики разработанной методики.

Методы исследования: спектроскопия диффузионного отражения и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

Результаты: разработана методика сорбционно-фотометрического определения палладия(II) с меркаптопропилсиликагелем (МПС) и дитизоном. Установлено влияние числа функциональных групп на интенсивность спектров диффузионного отражения разнолигандных комплексов Pd(II) и дитизона. Показано, что уменьшение поверхностной концентрации меркапто групп приводит к увеличению интенсивности окраски разнолигандных комплексов Pd(II) с дитизоном и снижению относительных пределов обнаружения элемента. Разработанная методика опробована при определении палладия(II) в медно-никелевых шламах. Методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты.

Ключевые слова: силикагель, меркаптопропильные группы, дитизон, палладий.

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) AS MIXED-LIGAND COMPLEX USING SILICA WITH MERCAPTO GROUPS ATTACHED TO THE SURFACE AND DITHIZONE

Anna I. Kashkevich, undergraduate, Siberian Federal University, Institute for Non-ferrous Metals and Material science, Department of Analytical and Organic Chemistry, 79, pr. Svobodny, Krasnoyarsk, Russia, 660041, E-mail: a-n-n07@mail.ru

Olga V. Buyko, Ph.D., Researcher of Siberian Federal University, 79, pr. Svobodny, Krasnoyarsk, Russia, 660041, E-mail: bujko86@gmail.com

Relevance of the work is due of wide used chemically modified silica (CMS) in the practice of chemical analysis and the ability of develop sorption-photometric methods for determination of metal ions, including the platinum group metals.

The main aims of the study are: developing of palladium(II) determination sorption-photometric method with mercaptopropyl silica and dithizone and clearing the quantity of grafted groups of the surface on the mixed-ligand complexes color intensity and performances of the method.

Methods: diffusion reflection spectroscopy and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma.

The results: method of palladium(II) sorption-photometric determination with mercaptopropyl silica (MPS) and dithizone is developed. The influence of the functional groups quantity on the diffuse reflection spectra intensity of mixed-ligand complexes Pd(II) and dithizone is cleared. Decrease of mercapto groups surface density leads to increase of color intensity of Pd(II) and dithizone mixed-ligand complexes and decrease of detection limits. The developed method was used for the determination of palladium(II) in the copper-nickel sludge. The method is characterized by high accuracy and reproducibility.

Key words: silica, mercaptopropyl groups, dithizone, palladium.

Широкое применение палладия в различных областях науки и техники при его достаточно низком содержании в природных материалах ставит задачу разработки простых и доступных способов определения его малых концентраций [1–2]. Перспективным является сорбционно-фотометрический метод, сочетающий сорбционное концентрирование элементов и их последующее определение непосредственно в фазе сорбентов фотометрическим методом. За счет сорбционного концентрирования достигается отделение определяемого элемента от сопутствующих компонентов и снижение относительных пределов обнаружения. Наиболее эффективными для выделения платиновых металлов и палладия в частности, являются сорбенты на основе кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами [3–4]. Данные сорбенты не обладают собственной окраской, что позволяет использовать их в сорбционно-фотометрическом анализе.

Короткая (пропильная) ножка, посредством которой функциональная меркаптопропильная группа связана с поверхностью силикагеля препятствует образованию координационно-насыщенных соединений (по привитому лиганду) металлов. В этом случае реализуется возможность дополнительной координации лиганда из раствора, в частности дитизона. Данный подход ранее был реализован при определении палладия и золота в виде смешаннолигандных комплексов с закрепленными на поверхности дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера [5].

В результате обработки поверхности МПС с сорбированным Pd(II) водно-этанольными растворами дитизона поверхность сорбента окрашивается в красный цвет, спектр диффузного отражения (СДО) представляет собой широкую полосу с максимумом при 540 нм. Интенсивность окраски сорбентов при одинаковой поверхностной концентрации Pd(II) на их поверхности зависит от концентрации привитых меркаптопропильных групп и уменьшается с ее увеличением. Данный эффект связан с тем, что при высокой поверхностной концентрации меркаптопропильных групп образуются координационно-насыщенные по привитому лиганду комплексы Pd(II), что затрудняет координацию внешнего лиганда – дитизона.

Образование интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов Pd(II) с закрепленными меркаптопропильными группами и дитизоном использовано при разработке методики его сорбционно-фотометрического определения. Определению палладия не мешают цветные металлы, отделяющиеся на стадии сорбционного концентрирования, а золото(III) восстанавливается до золота(I) в процессе сорбции на МПС и образует координационно-насыщенные комплексы с функциональными группами сорбента, в результате чего отсутствует возможность координации дитизона.

Для разработанной методики сорбционно-фотометрического определения Pd(II) рассчитаны относительные пределы обнаружения по 3s-критерию и диапазоны линейности градуировочных графиков, при различной концентрации меркаптопропильных групп сорбента, метрологические характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические характеристики методики определения Pd(II) с использованием МПС, с различным количеством привитых групп, и дитизона (n = 5, P = 0,95)

Концентрация привитых групп, ммоль/г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	Предел обнаружения, мкг/0,1г	S _r
0,2 (МПС1)	0,1–7	0,006	0,04
0,5 (МПС2)	0,5–10	0,01	0,07
0,7 (МПС3)	2–20	0,03	0,06

Как видно из таблицы увеличение поверхностной концентрации функциональных групп приводит к увеличению пределов обнаружения палладия и увеличению диапазона определяемых концентраций.

Разработанные методики использованы при определении палладия в бедных шламах медно-никелевого производства. Результаты приведены в табл. 2. Правильность методики проверена сопоставлением с результатами, полученными атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения палладия(II) в медно-никелевых шламах с использованием силикагеля, модифицированного меркаптопропильными группами, и дитизона (n = 3, P = 0,95)

Образец	Найдено палладия, мкг/мл.	
	Сорбционно-фотометрическим методом	Атомно-эмиссионным с ИСП методом
Шлам 1	3,7 ± 0,3	3,8 ± 0,1
Шлам 2	2,7 ± 0,2	2,7 ± 0,1

Из полученных данных видно, что использование методики сорбционно-фотометрического определения палладия в виде разнолигандного комплекса с привитыми на поверхности кремнезема меркаптопропильными группами и дитизоном позволяет получить правильные и воспроизводимые результаты.

Список литературы

1. Васильева И.Е. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т / Ю.Н. Пожидаев, Н.Н. Власова, М.Г. Воронков Ю.А. Филипченко // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16–24.
2. Федюнина Н.Н. Влияние природы сорбента на обратимое концентрирование платиновых металлов с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Н.Н. Федюнина, К.Б. Осипов, М.А. Статкус, И.Ф. Серегина, Г.И. Цизин, М.А. Большов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 3. С. 260–268.

3. Tsysin G.I. Methods of the preconcentration of trace components: Development in Russia (1991–2010) / G.I. Tsysin // J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66, Is.11. P. 1020–1028.
4. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ / Г.В. Лисичкин // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С 52–59.
5. Losev V.N. Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups / V.N. Losev, E.V. Borodina, O.V. Buyko, N.V. Maznyak, A.K. Trofimchuk // J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69, Is 5. P. 462–468.

References

1. Vasil'eva I.E. Sorbcionno-atomno-⁻emissionnoe opredelenie zolota, platiny i palladiya v gornyh porodah i rudah s ispol'zovaniem sorbenta PSTM-ZT / Yu.N. Pozhidaev, N.N. Vlasova, M.G. Voronkov Yu.A. Filipchenko // Analitika i kontrol'. 2010. T. 14, No 1. S. 16–24.
2. Fedyunina N.N. Vliyanie prirody sorbenta na obratimoe koncentrirovaniye platinovykh metallov s posleduyuschim opredeleniem metodom mass- spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoj / N.N. Fedyunina, K.B. Osipov, M.A. Statkus, I.F. Seregina, G.I. Cizin, M.A. Bol'shov // Analitika i kontrol'. 2012. T. 16, No 3. С. 260–268.
3. Tsysin G.I. Methods of the preconcentration of trace components: Development in Russia (1991–2010) / G.I. Tsysin // J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66, Is.11. P. 1020–1028.
4. Lisichkin G.V. Himicheskoe modifitsirovaniye poverhnosti mineral'nykh veschestv / G.V. Lisichkin // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. No 4. S 52–59.
5. Losev V.N. Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups / V.N. Losev, E.V. Borodina, O.V. Buyko, N.V. Maznyak, A.K. Trofimchuk // J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69, Is 5. P. 462–468.

УДК 541.183

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Киселёва Маина Александровна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: makisseleva@ngs.ru

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: naumovalb@mail.ru

Клепиков Михаил Станиславович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: klepikovm@vtomske.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска эффективных методов очистки поверхностных и сточных вод, загрязнение которых связано с усилением антропогенного влияния на экосистему.

Цель работы заключалась в исследовании сорбционной и каталитической активности природного сорбента вермикулита Красноярского месторождения и оценке возможности использования его для очистки водных сред. Сорбционные методы в последнее время широко используются для извлечения загрязнителей [1].

Методы исследования: спектрофотометрия, ИК – спектроскопия, комплексонометрия.

Результаты. Определены физико – химические характеристики сорбента – набухаемость и полная обменная ёмкость (ПОЕ). Значения ПОЕ вермикулита по основным группам значительно больше ёмкости других природных сорбентов – хонгурина, пегасина, торфа. Изучена избирательность сорбции опасных органических загрязнителей: фенола и щавелевой кислоты из водных растворов в зависимости от массы сорбента, концентрации раствора, времени контакта сорбента с раствором. Установлены оптимальные условия для извлечения сорбируемых веществ. Проведена оценка воздействия ультрафиолетового облучения (УФО) в присутствии вермикулита, в состав которого входит Fe (III), и пероксида водорода на разрушение фенола и щавелевой кислоты. Показано, что сорбент может использоваться как источник Fe(III) в системе Раффа – Фентона для деградациии органических загрязнителей: процент удаления щавелевой кислоты составляет 80 %,

фенола 60 %. Изучена сорбция ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} на исходных и модифицированных раствором комплексона III (ЭДТА) образцах вермикулита. Показано, что модифицирование сорбента приводит к существенному увеличению степени удаления ионов из модельных растворов. Найдены оптимальные условия извлечения ионов на (70 – 80) % .

Ключевые слова: сорбент, степень извлечения, фенол, щавелевая кислота, модифицирование, облучение.

PROSPECTS OF USING NATURAL SORBENT VERMICULITE FOR THE PURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA FROM POLLUTANTS

Maina A. Kiseleva, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: makisseleva@ngs.ru

Ludmila B. Naumova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: naumovalb@mail.ru

Michail C. Klepikov, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: klepikovm@vtomske.ru

Relevance of the work due to the need to find effective methods of water purification waste.

Pollution is associated with increased anthropogenic impact on the ecosystem.

The main aim of the study: the sorption and catalytic activity of natural sorbent vermiculite Krasnoyarsk field and assessing the possibilities of its use for the purification of aqueous media. Sorption methods are recently widely used to extract pollutants [1].

The methods used in the study: spectrophotometry, infrared spectroscopy, complexometry.

The results. Defined physico-chemical characteristics of the sorbent. Capacity of vermiculite on the main groups are much larger than other natural sorbents. We studied the sorption of hazardous organic pollutants: phenol and oxalic acid from aqueous solutions. It depends on the mass of the sorbent, the concentration of the solution, time of contact of the sorbent with a solution. Ustanovleny optimal conditions for extraction of sorbed substances. Evaluation of the effects of ultraviolet irradiation on the destruction of organic pollutants obtained in the presence of vermiculite and hydrogen peroxide. The sorbent can be used as a source of Fe(III) in the system Raffa – Fenton. For degradation of organic pollutants. The percentage removal of oxalic acid is 80 %, phenol–60 %. Sorption of ions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} were studied on the original and modified samples of vermiculite. Modification of the sorbent leads to a significant increase in the degree of removal of ions from model solutions. Conditions for optimal recovery (70–80) % installed.

Key words: the sorbent, the degree of removal, phenol, oxalic acid, modification, irradiation.

В работе представлены результаты оценки возможности применения природного сорбента вермикулита для очистки водных сред от загрязнителей. В состав вермикулита входят оксиды кремния, магния, железа, алюминия и некоторых других элементов. Сорбционную способность вермикулита по отношению к фенолу, щавелевой кислоте, ионам тяжёлых металлов исследовали по методике, описанной в [2]. Показана зависимость процента сорбции от массы навески, концентрации раствора и времени контакта сорбента с раствором. Установлены оптимальные условия сорбции. Согласно полученным результатам процент сорбции щавелевой кислоты наиболее высокий: $R = 49\%$. Вероятно это связано с комплексообразованием в фазе сорбента. Известно, что Fe(III) со щавелевой кислотой образует прочные комплексы.

Исследована каталитическая активность сорбента. Воздействие ультрафиолетового облучения (УФО) в присутствии вермикулита и пероксида водорода показало, что сорбент можно использовать, как источник Fe(III) в системе Раффа – Фентона ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФО}$), в ходе которой происходит непрерывное фотовосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и генерация радикалов $\cdot\text{OH}$ [3], имеющих высокую реакционную способность в реакциях окисления органических загрязнений.

Результаты исследования показали, что степень деградации щавелевой кислоты ($R=80\%$) выше степени деградации фенола ($R = 60\%$). Это связано с образованием фотоактивного катализатора – ферриоксалата, обуславливающего большее разрушение щавелевой кислоты при воздействии УФО по сравнению с фенолом.

Изучена сорбция ионов тяжёлых металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} на исходном и модифицированном раствором комплексона III (ЭДТА) вермикулите. Модифицирование сорбента приводит к существенному увеличению степени удаления ионов. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Степень извлечения ионов тяжёлых металлов (R %) вермикулитом из модельных растворов ($V_{p-ра} = 20$ мл, $C = 0,01$ моль/л., $m_{навески} = 0,5000$ г.). Погрешность определения – (3–5) %

Вермикулит	Ионы		
	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Исходный	6,4	4,5	3,7
Модифицированный	83,5	75,5	70,3

Способность модифицированного вермикулита поглощать ионы связана повидимому с комплексообразованием в фазе сорбента. Это подтверждают ИК-спектры образцов сорбента после его контакта с раствором, содержащим ионы свинца, полученные с использованием ИК-спектрометра Nicolet 6700 FT-IR приставка НПВО (кристалл – алмаз). Появление полосы поглощения при 1643 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи С – О солей карбоновых кислот [4].

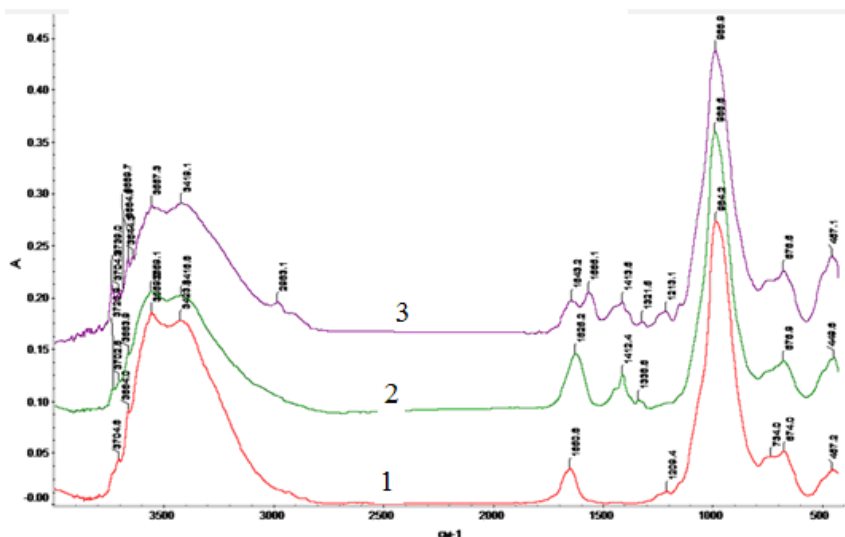


Рис. 1. ИК – спектры вермикулита: 1– исходный; 2– модифицированный; 3– модифицированный после сорбции Pb^{2+}

Представленные в работе результаты исследований показывают, что природный сорбент вермикулит является перспективным сорбентом для очистки водных сред от загрязнителей.

Список литературы

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
2. Киселёва М.А. Изучение возможности извлечения фенола и щавелевой кислоты из водных растворов природными сорбентами/ Л.Б. Наумова, Л.Н. Скворцова, Л.Н. Гаевая // Вестник ТГАСУ. 2014. № 3. С.109–118.
3. Wadley S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment/ S.Wadley, T. D. Waite// Ed.by Simon Parsons. IWA Publishing. 2004. P. 111–135.
4. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии/ Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.

References

1. Smirnov A.D. Sorbcionnaya ochistka vody. L.: Himiya, 1982. 168 s.
2. Kiseleva M.A. Izuchenie vozmozhnosti izvlecheniya fenola i schavelevoj kisloty iz vodnyh rastvorov prirodnyimi sorbentami/ L.B. Naumova, L.N. Skvorcova, L.N. Gaevaya // Vestnik TGASU. 2014. No 3. S.109–118.
3. Wadley S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment/ S.Wadley, T. D. Waite// Ed.by Simon Parsons. IWA Publishing. 2004. P. 111–135.
4. Kazicyna L.A. Primenenie UF, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy himii/ L.A.Kazicyna, N.B.Kupletskaya. M.: Vyssh. shk., 1971. 264 s.

УДК 544.526:544.431.6 + 577.355

ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРОФИЛЛ –НАДФ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Клименко Инна Валерьевна, канд. хим. наук, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Лобанов Антон Валерьевич, канд. хим. наук, ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
E-mail: avlobanov@mail.ru

Актуальность работы. Изучение процесса взаимодействия между природными и синтетическими порфиринами и биологически активными соединениями, включающего перенос электронов, энергии и, в некоторых случаях, стадии надмолекулярной самоорганизации и играющего важную роль в физико-химических и фотобиологических процессах, является существенной задачей при поиске физико-химических моделей, позволяющих выявить функциональные особенности организации природного фотосинтеза. В нем электроны от молекул хлорофилла (Хл) в возбужденном синглетном состоянии последовательно передаются по электронтранспортной цепи с участием обратимых переносчиков, таких как никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ). Энергетика и динамика переноса электрона от Хл к НАДФ изучены достаточно подробно на нативных объектах и в условиях, моделирующих количественный состав фотосинтетического аппарата. Однако сложность молекулярной структуры НАДФ и наличие полос поглощения в видимой области и ближнем УФ-диапазоне позволяет также не исключать и альтернативные пути взаимодействия НАДФ с Хл в зависимости от их количественного соотношения. При этом возможно как комплексообразование, так и перенос энергии возбуждения.

Цель данного исследования – изучить взаимодействие хлорофилла с фоточувствительными акцепторами электрона НАДФ в широком интервале концентраций с использованием спектральных методов.

Методы исследования. Исследование проводили с помощью спектрофотометрического метода ($\lambda_{\text{погл}} = 200\text{--}900$ нм) с использованием UV-VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы «Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd» и спектрофлюориметра «Флюорат-02 Панорама» фирмы «ЛЮМЭКС» ($\lambda_{\text{возб}} = 430$ нм).

Результаты. Показано на основании данных из спектров поглощения и люминесценции системы Хл+НАДФ, что взаимодействие между Хл и НАДФ происходит с образованием координационного комплекса с участием сопряженной системы двойных связей макрогетероцикла хлорофилла, что, однако, не исключает участие иона магния в связывании НАДФ, благодаря наличию кислородсодержащих заместителей в его молекуле.

Ключевые слова: хлорофилл, никотинамидадениндинуклеотидфосфат перенос энергии, перенос электрона, поглощение, флуоресценция

COORDINATION COMPLEXES FORMATION BETWEEN CHLOROPHYLL AND NADF ACCORDING TO ELECTRONIC AND FLUORESCENT SPECTROSCOPY

Inna V. Klimenko, Ph.D., Institute of Biochemical Physics behalf N.M. Emanuel of the Russian Academy of Sciences, 4, Kosygina Street, Moscow, 119334, Russia, E-mail: inna@deom.chph.ras.ru

Anton V. Lobanov, Ph.D., Institute of Biochemical Physics behalf N.M. Emanuel of the Russian Academy of Sciences, 4, Kosygina Street, Moscow, 119334, Russia, E-mail: avlobanov@mail.ru

Relevance of the work. Study of interaction process between natural and synthetic porphyrins and biologically active compounds involving the transfer of electrons and energy and, in some cases, the stage of supramolecular organization and playing a very important role in photobiological processes is an essential task in searching of the physical and chemical models allowing to reveal functional features of the natural photosynthesis organization. During photosynthesis in nature, the electrons from a chlorophyll (Chl) molecule in singlet-excited state are transferred in sequence along the electron transport chain with the help of such reverse electron transporters as nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP). The energy and dynamics of electron transfer from Chl to NADP have been investigated in detail for natural objects and under conditions that simulate the quantitative composition of a photosynthetic apparatus. However, the complexity of the molecular structures of NADP and the availability of absorption bands in the visible and near UV range of the spectrum cannot rule out alternative interactions between Chl and NADP, depending on the ratios of their contents. Both complex formation and the transfer of excitation energy are possible.

The main aim of this work is to study the interaction between Chl and photosensitive electron acceptors NADP over a wide range of concentrations by means of spectroscopy methods.

The methods used in the study. Absorption spectra (λ_{abs} 200–900 nm) were recorded on a TU-1901 UV-Vis spectrophotometer from Beijing Purkinje General Instruments Co Ltd. The fluorescence spectra were recorded on a Fluorat-02 Panorama spectrofluorimeter (Lyumeks) ($\lambda_{\text{ex}} = 430$ nm).

The results. Absorption and fluorescence spectra of the system Chl+NADF show that interaction between Chl and NADF occurs with the formation of coordination complex with the participation of the conjugated system of double bonds of the Chl macroheterocycle. However, due to the availability of oxygen-containing substituents in the NADP molecules, it does not rule out the participation of magnesium ions in the bonding of NADP.

Key words: chlorophyll, nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, energy transfer, electron transfer, absorption, fluorescence

Создание лекарственных и других биологически активных препаратов на основе порфиринов является одним из перспективных прикладных направлений использования этого класса соединений. Главной причиной пристального внимания к исследованиям в этой области является принадлежность к классу порфиринов двух природных биологически активных соединений – хлорофилла (Хл) и гема, функционирование которых в зеленых листьях растений и крови человека и животных определяют возможность их существования и развития. Изучение процесса взаимодействия между природными и синтетическими порфиринами и биологически активными соединениями, включающего перенос электронов, энергии и, в некоторых случаях, стадии надмолекулярной самоорганизации и играющего важную роль в физико-химических и фотобиологических процессах, является существенной задачей при поиске физико-химических моделей, позволяющих выявить функциональные особенности организации природного фотосинтеза. В нем электроны от молекул хлорофилла (Хл) в возбужденном синглетном состоянии последовательно передаются по электронтранспортной цепи с участием обратимых переносчиков, таких как никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ). Молекула НАДФ обнаружена во всех типах клеток. В хлоропластах растительных клеток при световых реакциях фотосинтеза НАДФ восстанавливается, принимая на себя водород и электроны ферредоксина, и затем обеспечивает водородом синтез углеводов в темновых реакциях цикла Кальвина [1]. Энергетика и динамика переноса электрона от Хл к НАДФ изучены достаточно подробно на нативных объектах и в условиях, моделирующих количественный состав фотосинтетического аппарата. Однако, сложность молекулярной

структуры НАДФ и наличие полос поглощения в видимой области и ближнем УФ-диапазоне позволяет также не исключать и альтернативные пути взаимодействия НАДФ с Хл в зависимости от их количественного соотношения. При этом возможно как комплексообразование, так и перенос энергии возбуждения. Поэтому, для объективной оценки реакционной способности порфиринов по отношению к различным по природе молекулам большое значение имеет изучение взаимодействия хлорофила с фоточувствительными акцепторами электрона НАДФ в широком интервале концентраций с использованием спектральных методов.

В эксперименте использовали растворы Хл и НАДФ ($[Хл] = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $[НАДФ] = 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3}$ М) в водно-этанольной смеси 1:1. Спектры оптического поглощения (200–900 нм) регистрировали с помощью UV-VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы «Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd». Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения его на гауссовы составляющие. Регистрация спектров флуоресценции в области 600–800 нм проводили с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс». Длина волны возбуждения составляла 430 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре в стандартных кварцевых кюветках К10 с длиной оптического пути 1 см.

В водно-этанольной смеси (1:1) в структуре спектра поглощения Хл наблюдаются два основных максимума, соответствующие полосе Соре при 435 нм и Q-полосе при 668 нм (рис. 1). В спектрах флуоресценции содержится основная полоса эмиссии при 673 нм и плечо при 730 нм (рис. 2). Добавление к раствору Хл в водном этаноле НАДФ до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М не приводит к изменениям в спектре поглощения Хл, однако интенсивность флуоресценции Хл изменяется самым существенным образом, уменьшаясь при увеличении концентрации НАДФ на порядок (рис. 1). Известно, что тушение флуоресценции может иметь различные механизмы: перенос энергии, изменение внутримолекулярных констант, деградация электронного возбуждения, межмолекулярный перенос электрона [2]. В рассматриваемых растворах перенос энергии электронного возбуждения от Хл к НАДФ по синглетным уровням исключен, так как полоса поглощения НАДФ (максимум поглощения 260 нм, длинноволновый край поглощения 300 нм) лежит в более коротковолновой области по отношению к полосе флуоресценции Хл (рис. 1, 2).

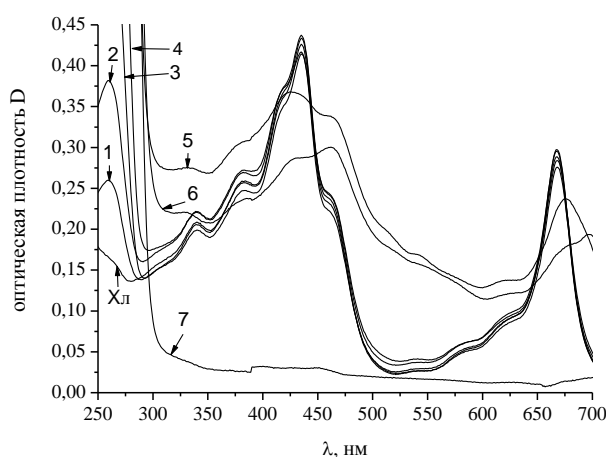


Рис. 1. Спектры поглощения системы Хл–НАДФ.
Концентрация Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрация НАДФ: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$ М, 2 – $1 \cdot 10^{-5}$ М, 3 – $2.5 \cdot 10^{-5}$ М, 4 – $5 \cdot 10^{-5}$ М, 5 – $2.5 \cdot 10^{-4}$ М, 6 – $5 \cdot 10^{-4}$ М, 7 – $5 \cdot 10^{-3}$ М.
Хл – раствор индивидуального хлорофилла

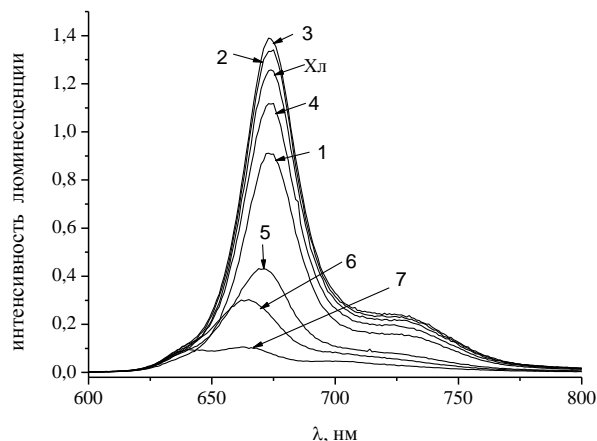


Рис. 2. Спектры флуоресценции системы Хл–НАДФ.
 Концентрация Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрация НАДФ: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$ М, 2 – $1 \cdot 10^{-5}$ М,
 3 – $2.5 \cdot 10^{-5}$ М, 4 – $5 \cdot 10^{-5}$ М, 5 – $2.5 \cdot 10^{-4}$ М, 6 – $5 \cdot 10^{-4}$ М, 7 – $5 \cdot 10^{-3}$ М.
 Хл – раствор индивидуального хлорофилла

Наиболее вероятным механизмом тушения флуоресценции Хл в данном случае является перенос электрона между донором – возбужденной молекулой Хл и акцептором электрона – НАДФ, то есть тушение флуоресценции и перенос электрона происходят по динамическому механизму, реализуемому при столкновительных взаимодействиях Хл и НАДФ. Однако при концентрации Хл $1 \cdot 10^{-5}$ М и НАДФ более $5 \cdot 10^{-4}$ М наблюдается существенная трансформация спектров поглощения и флуоресценции, которая в случае спектров поглощения не может быть описана суперпозицией индивидуальных спектров Хл и НАДФ. Наблюдаемый эффект свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии между π -электронной системой Хл и молекулами НАДФ и указывает на образование комплексов, организованных из молекул Хл и НАДФ. При этих количественных соотношениях Хл и НАДФ также происходит тушение флуоресценции Хл (рис. 2), но, по-видимому, по статическому механизму.

Таким образом, в водно-этанольных растворах Хл ($1 \cdot 10^{-5}$ М) и НАДФ ($5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М) наблюдается фоторазделение зарядов, приводящее к динамическому тушению флуоресценции Хл. При концентрации НАДФ $5 \cdot 10^{-4}$ М и более наблюдается существенная трансформация спектров поглощения и флуоресценции Хл, свидетельствующая о координационном взаимодействии Хл и НАДФ с участием сопряженной системы двойных связей макрогетероцикла хлорофилла, что, однако, не исключает участие иона магния в связывании НАДФ, благодаря наличию кислородсодержащих заместителей в его молекуле.

Список литературы

1. Тарчевский И.А. Основы фотосинтеза. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1971. 294 с.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.

References

1. Tarchevskij I.A. Osnovy fotosinteza. Kazan': Izd-vo Kazanskogo un-ta, 1971. 294 s.
2. Terenin A.N. Fotonika molekul krasitelej. L.: Nauka, 1967. 616 s.

УДК 548.638

ВЭЖХ-МС ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЕНИСТЕИНА

Кравцова Светлана Степановна, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sskrav@mail.ru

Хасанов Виктор Вазикович, канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: xasanov@chem.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена антиоксидантными свойствами флавоноидов и их влиянием на биологические процессы.

Цель работы: заключалась в изучении промежуточных продуктов окисления генистеина по фрагментам молекулярных ионов.

Методы исследования: высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектральным детектированием (ВЭЖХ-МС/МС).

Результаты: полученные данные вносят вклад в установление механизмов окисления флавоноидов, их связь со строением и биологической активностью, накопление данных по поведению молекулярных ионов при фрагментации в условиях МС-анализа.

Ключевые слова: генистеин, флавоноиды, окисление, молекулярные ионы, фрагментация, ВЭЖХ-МС.

HPLC-MS STUDY OF GENISTEIN OXIDATION PRODUCTS

Svetlana S. Kravtsova, Ph.D., Associate Professor of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sskrav@mail.ru

Victor V. Khasanov, Ph.D., Associate Professor of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: xasanov@chem.tsu.ru

Relevance of the work: antioxidant properties of flavonoids and their effects on biological processes.

The main aim of the study: was to study the genistein oxidation intermediates from fragments of its molecular ions.

The methods used in the study: High performance liquid chromatography with mass spectral detection (HPLC-MS/MS).

The results: the findings contribute to the establishment of mechanisms for the oxidation of flavonoids and their relation to the structure and biological activity, the accumulation of data on the behavior of molecular ions in the fragmentation under MS analysis.

Key words: genistein, flavonoids, oxidation, molecular ions, fragmentation, HPLC-MS

При высоких значениях pH флавоноиды подвержены легкому окислению под влиянием различных окислителей [1], прежде всего кислорода воздуха, особенно при повышении температуры. Образующиеся продукты окисления практически полностью теряют биологическую активность [2–4]. Исследование путей фрагментации молекулярных ионов флавоноидов позволяет установить структуру исходной молекулы, а по ней- и механизма окисления. Накопление данных по фрагментации флавоноидов облегчает последующие исследования.

Для исследований использовали сравнительно трудно окисляющийся генистеин (Sigma, 99 %). В смеси ацетонитрил – 0,1 М фосфатный буфер pH 7,5–8,0 (50:50) растворяли навеску флавоноида и раствор выдерживали в аэробных условиях (при доступе кислорода) при температуре 70–80 °С в течение 24 часов, с постепенным понижением температуры до 25 °С.

Продукты окисления генистеина подвергали ВЭЖХ анализу, на приборе Dionex Ultimate 3000. Появление продуктов окисления регистрировали УФ 254 нм, а для установления строения были изучены MS и MS/MS характеристики стандартного генистеина и продуктов его окисления. Для этой цели был использован тройной квадрупольный масс-спектрометр API 2000, компании AB Sciex.

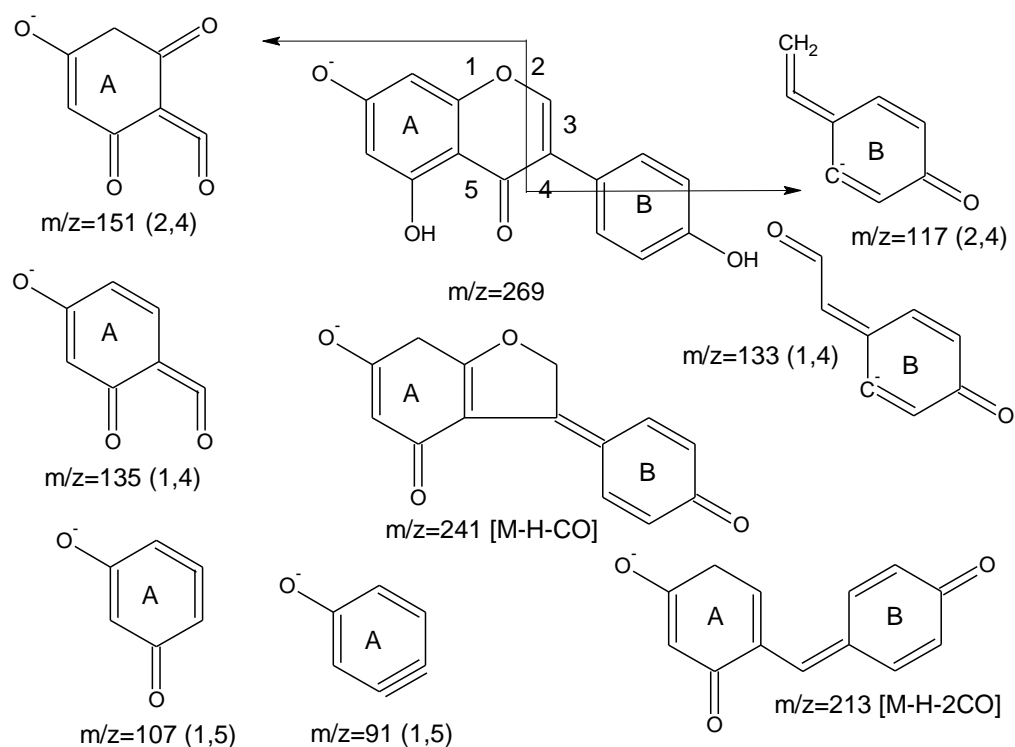


Рис. 1. Схема фрагментации генистеина $m/z=269$

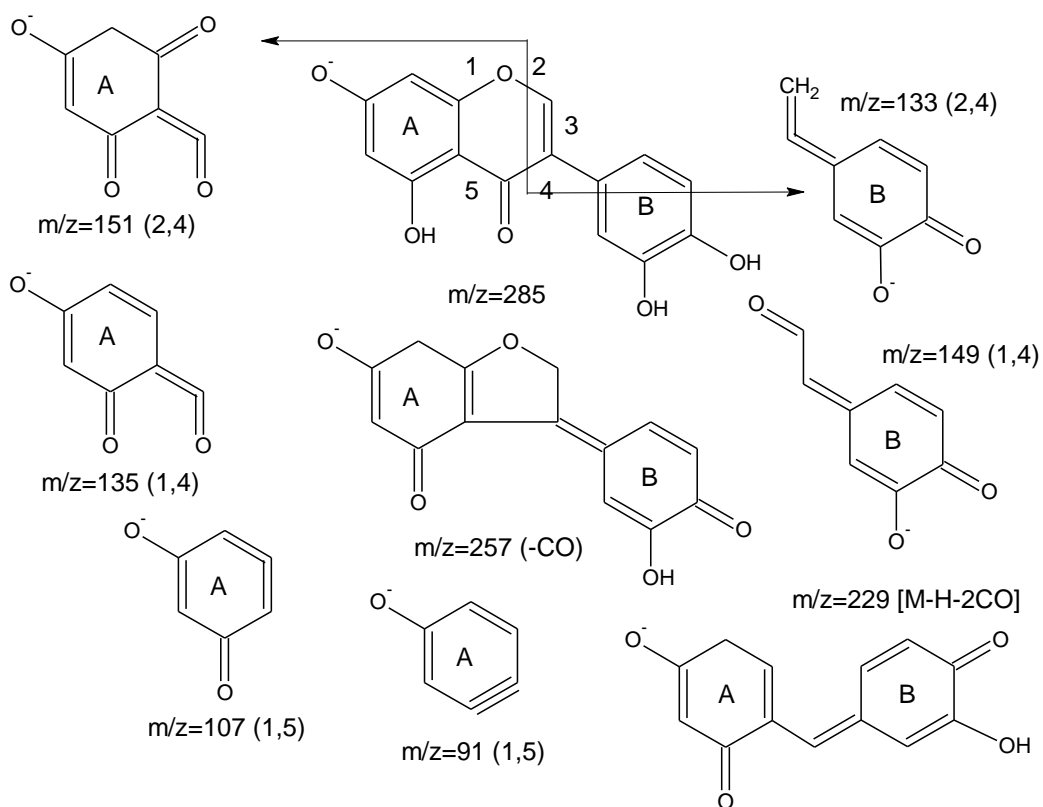


Рис. 2. Схема фрагментации продукта окисления генистеина $m/z=285$

Генистеин в условиях ВЭЖХ разделения, приведенных выше, обнаруживает пик со временем удерживания 10,73 мин. В результате окисления этот пик уширяется с переднего фронта, из чего можно сделать вывод об образовании более полярного соединения, время удерживания которого незначительно сокращается в условиях обращено-фазовой ВЭЖХ.

В условиях MS с интерфейсом ESI на отрицательных ионах нативный генистеин формирует сигнал с $m/z = 269$, соответствующий депротонированной молекуле $[M-H]^-$. В режиме MS/MS родительский молекулярный ион $m/z = 269$ генерирует фрагменты с $m/z = 241, 151, 135, 133, 107, 105, 91$. На рис. 1 приведена схема и продукты фрагментации молекулярного иона по связям пропанового цикла.

Продукт окисления генистеина с $m/z = 285$ был analyzed в режиме MS/MS, спектр которого показал наличие осколочных ионов с $m/z = 257, 229, 151, 149, 133, 121$ (рис.2).

Сопоставление продуктов фрагментации молекулярных ионов исходной и окисленной формы генистеина позволяет установить местоположение дополнительной гидроксильной группы в молекуле (кольцо В), а приведённый пример иллюстрирует саму возможность применения ВЭЖХ-МС/МС для предварительного установления структуры соединения.

References

1. Slabbert N. P. Ionisation of some flavanols and dihydroflavonols. / *Tetrahedron*. 1977. Vol. 33, № 7. P. 821–824.
2. Flavonoids as antioxidants / S. V. Jovanovic [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, Is. 11. P. 4846–4851.
3. DFT study of quercetin activated forms involved in antiradical, antioxidant, and prooxidant biological processes / S. Fiorucci [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2007. Vol. 55, Is. 3. P. 903–911.
4. Sokolova R., Ramesova S., Degano I., Hromadova M., Gal J., Zabka J. The oxidation of natural flavonoid quercetin// *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48, No 28. P. 3433–3435. DOI: 10.1039/C2CC18018A

УДК 543.068

COLORIMETRIC SENSORS FOR DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS

Ekaterina S. Krylova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ekaterinakrylova93@gmail.com

Dmitry A. Fedan, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: dmitry061093@mail.ru

Nataliya A. Gavrilenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

Nadezhda V. Saranchina, Ph.D., Associate Professor of Department of Ecology and Basic Safety, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Non-Destructive Testing, 33, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Gennady M. Mokrousov, D.Sc., Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: mgm@vtomske.ru

The paper describes a new colorimetric sensor for determination of heavy metals ions. The colorimetric sensors were made of optically transparent polymethacrylate matrix (PMM) with physically immobilized analytical reagent which is responsible for the extraction of the analyte into the sensing material and changing its color. The developed colorimetric sensor can be used in determination of various heavy metals ions using both solid-phase spectrophotometer and naked eye.

Key words: colorimetric sensor, transparent polymeric matrix, immobilized reagents, heavy metals

Optical chemical sensors play an important role in industrial, environmental and clinical monitoring as a result of their low cost, possibility for miniaturization and great flexibility [1]. Among different types of optical sensor, colorimetric sensors are especially attractive because they recognize analytes through color change that allows obtaining the visually observed and easily measurable analytical signal [2, 3]. The measurement of the analytical signal can be carried out using not only standard spectrophotometric equipment, but some modern engineering solutions like portable fiber optic spectrometer connected to a laptop or cell phone and also the naked eye without the use of expensive equipment. Colorimetric sensors usually utilize reagents immobilized in a solid matrix usually in the form of a monolith or a thin film. The immobilized into the matrix reagents are responsible for the extraction of the analyte into the sensing material and generating an optical signal proportional to change in the analyte concentration. Choice of a support matrix depends on various parameters like permeability for the analyte, mechanical stability and suitability for reagent immobilization. In the work presented here, we propose to use transparent PMM with physical immobilized analytical reagents as the sensing phase in a colorimetric sensor for heavy metal ions. This allows to combine both the solid phase capability to immobilize reagents without losing the matrix transparency and the reagents capability to participate in the analytical reaction with analytes accompanied by an optical effect [4].

Methods. The PMM is a specially created material containing functional groups which provide ability to extract both the reagent and determined substance. PMM in the form of transparent plate with surface $0,5 \text{ cm}^2$, thickness of (0,06–0,08) cm and mass of 0,05 g was synthesized under laboratory conditions by radical block polymerization [4]. All reagents were of analytical grade and used as purchased without further purification. Deionized and distilled water was used in all experiments. The required pH was adjusted using acid (sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid) and sodium hydroxide. Reagents were immobilized into PMM by adsorption from a solution in the batch mode. The interactions of analytes with the immobilized in PMM reagents were studied by solid-phase spectrophotometry under batch conditions. For this purpose, PMM with an immobilized reagent was put into 50,0 mL of an analyte solution of different concentrations and pH and stirred for 5–30 min. After that absorption spectra or absorbance of PMM was measured. Absorption spectra and absorbance of PMM matrix were recorded on UNICO 2800 against a polymer plate prepared under the same conditions, without reagents. The pH values were measured by I-160 ion meter with a glass pH-selective electrode.

Results. The reagents keep the analytical properties after immobilization into PMM. PMM does not influence upon optical and analytical properties of reagents. The absorption spectra of immobilized reagents and products of analytical reaction in PMM after contact with determined substance coincide both in the solution and in the matrix. For example, the complexing reagents keep the analytical properties after immobilization into PMM. PMM with immobilized complexing reagents changes color in water solutions after contact with determined metal owing to formation of complexes into polymeric matrix. Spectrophotometric characteristics of immobilized reagents and their complexes with metals ions are investigated. The absorption spectra of complexes inside PMM are similar to obtained in solutions that confirm the formation of complexes with identical structure both into a polymeric matrix and solutions. Formation of metals complexes with reagents into PMM depends on pH of aqueous solution. The optimal values pH (pH_{opt}) of metals solutions for complexing with immobilized into PMM reagents and characteristics of formed into PMM complexes are resulted in tabl. 1. These characteristics are practically similar to those of compounds formed in solutions. This leads us to the conclusion that the properties of the reagents in the solution and in the polymer matrix are similar. Thus, the well-known conditions of the corresponding reactions in the solution can be used for the reaction in the polymer.

Table 1

Characteristics of metal complexes in PMM

Reagent	Metal	Color of complex into PMM	λ_{max} , nm	Ratio Me : R in complex	pH _{opt}
1-(2-pyridylazo)-2-naphtol	Cu(II)	Violet	555	1:2	5–6
	Zn(II)	Red	515, 545		5–8
	Cd(II)	Red	520, 545		5–7
	Pb(II)	Red	540		5–8
	Mn(II)	Crimson	515, 540		6–7
	Ni(II)	Crimson	525, 565		4–7
	Co(II, III)	Green	580, 620		4–11
	Pd(II)	Green	615, 665	1:1	0–4
dithizone	Hg(II)	Orange	485	1:2	0–3
	Ag(I)	Red–violet	520	2:1	5–11
	Pd(II)	Brown	450	1:2	2–6
		Violet	530	1:1	0–1
2,2'-dipyridyl	Fe(II)	Red	520	1:3	4,5–5,5
1,10-phenanthroline		Orange	510		4,5–5,5
diethyldithiocarbamate	Cu(II)	Yellow–brown	430	1:2	4–8
diphenylcarbazide	Cr(VI)	Red–violet	545	1:1 diphenylcarba-zonate Cr(III)	0–1

Table 2

Optical sensitive membranes on the base of PMM with immobilized reagents

Analyte	Immobilized reagent	RDC*, mg·L ⁻¹	Objects of analysis
Cu(II)	diethyldithiocarbamate – Pb(II) complex	0,02–1,00	pharmaceutical preparations, water
Co(II, III)	1-(2-pyridylazo)-2-naphtol	0,03–0,50	
Ag(I)	dithizone	0,04–0,80	
Se(IV)		0,09–0,50	
Pd(II)	1-(2-pyridylazo)-2-naphtol	0,1–1,0	environmental, waste and drinking water
	dithizone		
Fe(II, III)	2,2'-dipyridyl	0,2–5,0	
	1,10-phenanthroline		
Cr(VI)	diphenylcarbazide	0,01–0,50	

We investigated the raise of selectivity of reagents by the example of DThZ and DDTC at their use in the form of complexes with metals. This way is based on exchange reaction of one metal ion on another. The metals ions capable to an exchange were chose accordantly by literature data so that the determined metal ion formed stronger complex than the expelled from this complex metal ion. The Pb(II)–diethyldithiocarbamate (Pb(Ddte)₂) is chosen as reagent for determination of Cu(II) and Cu(II)–dithizonate (CuDz) is chosen for determination of Hg(II). The exchange reaction interacting Hg(II) with immobilized into PMM the CuDz is carried out with formation of keto-complex Hg(Dz)₂ at pH of solution Hg(II) equal 1–2. Replacement Pb(II) in Pb(Ddte)₂ on Cu(II) into PMM occurs in the pH interval 4,5–6,5. The immobilization of Pb(Ddte)₂ and CuDz into PMM was proceeded in two stages. First, the initial sample was exposed to the solution of reagent (Ddte or DThZ); then, the plate modified by the reagent was kept in solution of metal ions (Pb(II) or Cu(II)).

Furthermore, immobilized reagents and their complexes with metals do not affect the transparency of PMM. That allows spending the direct measurement of optical characteristics of a sensing phase with high accuracy. The sensing phase in the proposed colorimetric sensor for the determination of heavy metals in various objects using spectrophotometry are presented in tabl. 2. The relative standard deviation for these determinations was in the range of 3–20 % depending on analyte concentration.

The aim of this paper is to present an easy-to-use optical-sensing material. The proposed colorimetric sensor on the base of PMM can be used for determination of heavy metals without the use of expensive equipment. The analysis with application of the presented sensors is simplicity, rapid, sensitive and inexpensive.

References

1. McDonagh C. Optical Chemical Sensors / McDonagh C., Burke C.S., MacCraith B.D. // Chem. Rev. 2008. Vol. 108. P. 400–422.
2. Kaur N. Colorimetric metal ion sensors / Kaur N., Kumar S. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. P. 9233–9264.
3. Kim H.N., Guo Z., Zhu W., Yoon J. and Tian H. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors / Kim H.N., Guo Z., Zhu W., Yoon J. and Tian H // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 79–93.
4. Gavrilenko N.A., Mokrousov G.M., RU Patent, 2272284, 2004.

УДК 581.192

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОСУБСТРАТОВ ЧЕЛОВЕКА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗАБОЛЕВАНИЙ И ОЦЕНКИ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ

Кускова Ирина Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии,

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: kuskova.i@mail.ru

Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии,

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: otmahov2004@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии,

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elena1207@sibmail.com

Одним из условий нормального функционирования организма является стабильность его химического состава. Изменения содержания химических элементов, обусловленные экологическими, климатогеографическими и др. факторами, могут приводить к патологическим отклонениям здоровья человека [1]. В современной практике диагностики макро- и микроэлементов в организме человека существуют методы их определения в цельной крови, моче, волосах, слюне, зубном дентине и костной ткани. Среди указанных биологических субстратов волосы, как объект исследования, более предпочтительны. Их отличает довольно постоянный химический состав (благодаря кератиновой наружной оболочке), высокая концентрация микроэлементов вследствие связывания с тиоловыми группами цистеина и накопления, малая зависимость от систем, регулирующих гомеостаз (восстановление утраченного равновесия), возможность неограниченного хранения без специального оборудования, неинвазивность при отборе проб и легкость удаления внешних загрязнений.

Актуальность работы обусловлена дефицитом экспрессных, метрологически аттестованных методик анализа биосубстратов человека, в том числе волос.

Цель работы заключалась в разработке методики количественного определения макро- и микроэлементов в волосах пациентов с целью диагностики различных заболеваний и выявления клинико-лабораторных корреляций.

Методы исследования: дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), спектрофотометрия, ИК-спектроскопия.

Результаты: Разработана универсальная методика дугового спектрального анализа волос на содержание более чем 25 элементов для диагностики заболеваний и оценки среды обитания человека.

Ключевые слова: биосубстраты, элементы, анализ, методика выполнения измерений, пробоподготовка, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

CHEMICAL AND ANALYTICAL CONTROL OF PERSON'S BIOSUBSTRATES TO DIAGNOSE OF DISEASES AND THE ASSESSMENT OF INHABITANCY

Irina S. Kuskova, postgraduate student of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: kuskova.i@mail.ru

Vladimir I. Otmahov, D.Sc., Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: otmahov2004@mail.ru

Elena V. Petrova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: elena1207@sibmail.com

Chemical constituent's stability of organism is one of the conditions for the normal organism functioning. Changes in chemical elements content due to environmental, climatic and other factors can cause development of pathosiss human health deviations [1]. In current practice of organism macro- and microelements diagnosis, there are methods of definition the elements in whole blood, urine, hair, saliva, tooth dentin and bone. Hairs, as an object of study, are more preferred among the biological substrates. They are distinguished by constant chemical composition (due to the keratin outer shell) and high concentration of microelements affected by binding with the thiol groups of cysteine and accumulation. Also by small dependence on the systems that regulate homeostasis (restoring the lost balance) and possibility of unlimited storage without any special equipment, non-invasive sampling and easy of remove external contamination.

Relevance of the work is determined by the scarcity of express, certified metrological techniques analysis of human biosubstrates, including hair.

The main aim of the study: the development of method to quantify of macro- and microelements in the patients hair for diagnosis of various diseases and to identify clinical laboratory correlations.

The methods used in the study: atomic emission spectroscopy with direct arc with application of multichannel analyzers of emission spectra (DAES with MAES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), atomic absorption spectrometry (AAS), spectrophotometry, infrared spectroscopy.

The results: A universal method of hair content arc spectral analysis for more than 25 elements was developed for diagnosis diseases and assessment of a condition of habitat of the person.

Key words: biosubstrates, elements, analysis, method of measurement, sample preparation, atomic emission spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry

Количественное определение макро- и микроэлементов в концентратах проб волос проводили методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (ДАЭС) с использованием комплекса «Гранд», включающего спектроаналитический генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) (НПО «Оптоэлектроника», Россия). Пробы волос (обезжиренные ацетоном, промытые бидистиллированной водой и высушенные) массой 0,5000–1,0000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли. Добавляли 20 мкл H₂SO₄ (конц.) и озоляли в муфельной печи до светлого остатка, постепенно повышая ее температуру до 450–500 °С. Охлажденные тигли взвешивали, добавляли к минеральному остатку графитовый порошок (ОСЧ-6-4) и тщательно перемешивали до однородного состояния. Навески проб и стандартных образцов (СО) состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487-2013) массой 0,015 г испаряли из канала графитового электрода. Для приведения в строгое соответствие проб волос со стандартными образцами на

графитовой основе необходимо было установить природу зольного остатка. Определение матричных элементов в золе при разбавлении ее графитовым порошком в соотношении 1:100 проводили методами ДАЭС с МАЭС. Для проверки правильности результатов использовали методы МС-ИСП (Agilent 7500 сх, «Agilent Technologies», США), ААС и ПФ (SOLAAR серии S, «Thermoelectron», США). Из проведенных исследований установлено, что зола волос состоит, главным образом, из следующих элементов в порядке возрастания их содержания в пробах: Ca > Mg > Zn > K > Na > P. Причем содержание кальция превосходит содержание других элементов почти на порядок. С помощью ИК-спектроскопии с использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700» установлен анионный состав золы, который показал, что основная полоса поглощения лежит в интервале 1250–1000 см⁻¹ и принадлежит сульфат-ионам SO₄²⁻, также им соответствуют полосы поглощения 678 и 612 см⁻¹. Небольшой перегиб в области 1100–1000 см⁻¹ принадлежит фосфат-ионам PO₄³⁻. Полосы поглощения 1490–1410 см⁻¹, а также 878 см⁻¹ принадлежат карбонат-анионам CO₃²⁻ [3]. Таким образом, по результатам ИК и атомной спектроскопии можно сделать вывод, что зола волос преимущественно состоит из сульфата кальция с примесью карбонатов и фосфатов. Установленные закономерности по матричному составу зольного остатка волос подтверждены на примере более 100 пациентов. Результаты определения матричных элементов при различных степенях разбавления показали, что золу необходимо разбавлять графитом не менее чем в 100 раз. Проверка правильности проводилась по методу добавок. Однако определение большого числа примесей на уровне 1–100 ppm без учета матричного влияния дает заниженные результаты. Поэтому для приведения состава проб в строгое соответствие с государственными стандартными образцами (СО) СОГ-37 (ГСО 8487-2013), в состав последних в качестве модифицирующей добавки вводили сульфат кальция, накапливая его насыщенный раствор непосредственно в кратер графитового электрода. Результаты, полученные относительно СО с добавкой CaSO₄, сравнивали с результатами, полученными другими аналитическими методами (табл.).

Результаты элементного анализа волос*

Элемент	Содержание элементов (мкг/г), установленное методами		
	АЭС с МАЭС	МС-ИСП	ААС, ПФ и СФМ
Al	125	138	–
Ca	5590	5260	–
Cu	23	22	–
Fe	37,1	38,2	34,4
Mg	798	835	–
Mn	4,6	4,1	4,5
Ni	4,8	5,7	–
P	16,6	–	15,7
Pb	0,34	0,24	–
Si	280	–	–
Sn	2,6	2,9	–
Sr	32,7	29,0	–
Ti	2,5	3,0	–
Zn	470	380	537
Zr	78,9	71,2	–
Na	–	–	150
K	–	–	213

*Погрешность определения не превышает 10 отн. %.

В соответствии с подходами по разработке методик (ДАЭС с МАЭС) [4] создана методика для анализа биосубстратов и проведена ее метрологическая аттестация.

Выводы. Разработана методика аналитического контроля биосубстратов человека с целью диагностики заболеваний и оценки экологической безопасности среды обитания.

Список литературы

1. Ревич Б.А. Химические элементы в волосах человека как индикатор воздействия загрязнения производственной и окружающей среды // Гигиена и санитария. 1990. № 3. С. 55–59.
2. Барановская Н. В., Швецова Д. В., Судыко А. Ф. Региональная специфика элементного состава волос детей, проживающих в Томской области // Журн. Известия Томского политехнического университета. 2011. Т.319. № 1. С. 212–220.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
4. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 1. Ч. 2. Т. 78. С. 82–85.

References

1. Revich B.A. Himicheskie `elementy v volosah cheloveka kak indikator vozdejstviya zagryazneniya proizvodstvennoj i okruzhayushej sredy // Gigiena i sanitariya. 1990. No 3. S. 55–59.
2. Baranovskaya N. V., Shvecova D. V., Sudyko A. F. Regional'naya specifika `elementnogo sostava volos detej, prozhivayuschih v Tomskoj oblasti // Zhurn. Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2011. T.319. No 1. S. 212–220.
3. Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij // Pod red. Pentina Yu. A. M.: Mir, 1991. 536 s.
4. Otmahov V.I., Petrova E.V. Optimizaciya uslovij provedeniya atomno-`emissionnogo analiza poroshkovyh prob slozhnogo sostava na grafitovoj osnove // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2012. No 1. Ch. 2. T. 78. S. 82–85.

УДК 543.544.45

СИНТЕЗ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Макарычева Александра Игоревна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: sandra_tsu@mail.ru

Пономаренко Алина Константиновна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: alina.ponomarenko.23@mail.ru

Слижов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета, заведующий кафедрой органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена разнообразием задач, стоящих перед методом газовой хроматографии, которые требуют целенаправленного создания новых сорбентов для разделения сложных смесей органических соединений.

Цель работы заключалась в исследовании физико-химических свойств хроматографических сорбентов, модифицированных 8-оксихинолиновыми комплексами переходных металлов, а также в установлении влияния природы металла и количества импрегнированного хелатного комплекса на полярность, сорбционные и селективные свойства синтезированных материалов.

Методы исследования: ИК-, КР-спектроскопия, термический анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, адсорбционная порометрия, газовая хроматография

Результаты: в работе получены сорбенты на основе Силохрома С80, модифицированного 8-оксихинолиновыми Cu(II) , Co(II) и Ni(II) . Посредством комплекса физико-химических методов исследованы их структурно-сорбционные характеристики и хроматографические свойства. Проведена сравнительная количественная оценка полярности полученных сорбентов с помощью коэффициентов полярности Роршнайдера, на основе термодинамических данных, а также с использованием модели сольватационных параметров Абрахама.

Установлено, что природа входящего в состав хелатов металла и строение комплекса оказывают определяющее влияние на физико-химические свойства сорбента.

Ключевые слова: газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты, оксихинолинаты, полярность, модель сольватационных параметров

SYNTHESIS OF CHELATE-CONTAINING SORBENTS FOR GAS CHROMATOGRAPHY AND STUDY OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS

Aleksandra I. Makarycheva, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sandra_tsu@mail.ru

Alina K. Ponomarenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alina.ponomarenko.23@mail.ru

Yuriy G. Slizhov, Ph.D., Dean of Chemistry Department, Head of Chair of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Relevance of the work connected with a variety of gas chromatographic tasks, which require purposeful creation of new sorbents for gas chromatographic separation of complex mixtures of organic compounds.

The main aim of the study was to investigate physico-chemical properties of the chromatographic sorbents modified with 8-oxyquinolinates of transition metals, as well as to find out the influence of the nature and amount of the metal chelate complex on the polarity, selective and sorption properties of the synthesized materials.

The methods used in the study: IR and Raman Spectroscopy, Thermal Analysis, Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis, Adsorption Porosimetry, Gas Chromatography

The results: new packings based on Silochrome C80 modified with 8-oxyquinolinates Cu(II), Co(II) and Ni(II) were prepared. Their structural, sorption characteristics and chromatographic properties were investigated through a complex of physico-chemical methods of analysis. The polarity of obtained sorbents was studied and compared by analysis of Rorshnayder's polarity indexes, thermodynamic data and using the model of solvation parameters. It was found that the nature of metal and complex structure influence on the physico-chemical properties of the sorbent.

Key words: Gas Chromatography, Chelating sorbents, Oxyquinolinates, Polarity, Solvation parameter model

Модифицирование поверхности хроматографических материалов и систематическое изучение физико-химических закономерностей их взаимодействия с сорбатами различного типа позволяют создавать сорбенты с заданным комплексом свойств для решения конкретных аналитических задач.

В ходе работы получены новые сорбционные материалы на основе Силохрома С80, адсорбционно модифицированного 8-оксихинолинатами Cu(II), Co(II) и Ni(II). Применявшиеся в качестве модификаторов синтезированные комплексные соединения были изучены методами ИК-, КР-спектроскопии и термического анализа. Установлены верхние пределы диапазона рабочих температур полученных хроматографических материалов, которые превышают 300 °С. Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа показано достаточно равномерное распределение хелатных комплексов на поверхности сорбента. Нанесение на поверхность Силохрома С80 указанных внутрикомплексных соединений приводит к снижению величины его удельной поверхности (на 7–27 м²/г в зависимости от количества хелата), а также способствует повышению однородности поверхности сорбента согласно данным адсорбционной порометрии [1].

Определены параметры удерживания тестовых соединений различных классов, термодинамические характеристики, оценены эффективность и селективность, а также диффузионные процессы для приготовленных насадочных колонок.

Количественная оценка полярности полученных сорбентов была проведена с помощью коэффициентов полярности Роршнайдера. Наряду с этим анализ величин дифференциальной свободной мольной энергии адсорбции (ΔG) (табл.1), парциальной мольной энтальпии растворения (ΔH) и изостерической теплоты адсорбции (Q) для сорбентов с различными 8-

оксихинолинатами металлов позволил оценить характер межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбент и проследить их зависимость от природы металла и количества нанесенного хелата. Полученные результаты были сопоставлены с рассчитанными данными полуэмпирической модели сольватационных параметров Абрахама [2, 3] (табл. 2).

Таблица 1

Дифференциальная свободная мольная энергия адсорбции, 150 °С

Сорбент	–ΔG, кДж/моль					
	Бензол	Этанол	МЭК	Нитро-пропан	Пиридин	–CH ₂ –
Силохром С80	4,47	10,83	14,27	12,54	21,11	1,75
Силохром С80 + 8 % Cu(Oxh) ₂	6,37	8,26	12,30	11,69	19,41	2,49
Силохром С80 + 8 % Co(Oxh) ₂	5,64	7,40	11,07	13,93	19,42	2,27
Силохром С80 + 4 % Ni(Oxh) ₂	6,68	6,49	10,14	12,70	20,35	2,65
Силохром С80 + 8 % Ni(Oxh) ₂	4,55	4,68	10,22	12,69	19,45	2,51

Таблица 2

Корреляционные константы для исследуемых сорбентов, 150 °С

Сорбент	r	s	a	b	l	Коэффициент детерминации
Силохром С80	–0,082	0,042	0,023	0,478	0,079	0,970
Силохром С80 + 8 % Cu(Oxh) ₂	–0,058	0,006	0,009	0,461	0,097	0,957
Силохром С80 + 8 % Co(Oxh) ₂	–0,074	0,102	0,030	0,297	0,110	0,948
Силохром С80 + 4 % Ni(Oxh) ₂	–0,070	0,044	0,004	0,359	0,108	0,928
Силохром С80 + 8 % Ni(Oxh) ₂	–0,081	0,055	0,009	0,349	0,110	0,936

Необходимо отметить, что в целом модифицирование Силохрома С80 8-оксихинолинатами Cu(II), Co(II) и Ni(II) в целом приводит к уменьшению полярности сорбентов. При этом наименее значительно изменяется способность сорбентов к π-комплексобразованию с молекулами сорбатов (на что указывают значения I, ΔH, Q, ΔG для бензола и корреляционного коэффициента r). Согласно оценке полярности по методу Роршнайндера, а также полученным термодинамическим величинам сорбции тестовых соединений, модифицирование уменьшает полярность сорбентов по отношению к электронодонорным молекулам спиртов и кетонов за счет снижения способности к образованию водородных связей и к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами сорбатов. Если обратиться к корреляционным коэффициентам a и b, отражающим способность сорбента к основным и кислотным взаимодействиям соответственно при образовании водородной связи с молекулами хроматографируемого вещества, то они также уменьшаются после модифицирования Силохрома С80 хелатными комплексами. Некоторое влияние нанесение оксихинолинатных комплексов оказывает на способность получаемых сорбентов к дисперсионным взаимодействиям (ΔG_{–CH₂–}, константа l возрастают).

Таким образом, в ходе работы было показано, что различные подходы к оценке хроматографической полярности сорбентов дают вполне согласованные результаты. Константы модели сольватационных параметров, не зависящие от природы тестовых соединений, дают информацию о свойствах сорбционных материалов, соотносящуюся с выводами классических подходов по определению полярности. Установлено также, что полярность модифицированного Силохрома С80 незначительно коррелирует с количеством нанесенного хелата и основными факторами, влияющими на хроматографические свойства сорбента, по-видимому, следует считать природу входящего в состав хелатов металла и геометрию комплекса.

Список литературы

1. Makarycheva A. I. Synthesis of Silica Gel with Surface Layer of Transition Metals 8-Oxyquinolates for Gas Chromatography / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 405–409.
2. Abraham M. H. Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography / M. H. Abraham, C. F. Poole, S. W. Poole. 1999. Vol. 842. P. 79–114.
3. Abraham M. H. Hydrogen Bonding. Part 34. The Factors that Influence the Solubility of Gases and Vapours in Water at 298 K, and a New Method for its Determination / M. H. Abraham, J. W. Andonian-Haftvan, G. S. Whiting, A. Leob, R. W. Taft // *Journal of Chemical Society. Perkin Transactions 2*. 1994. №8. P. 1777–1791.

References

1. Makarycheva A. I. Synthesis of Silica Gel with Surface Layer of Transition Metals 8-Oxyquinolates for Gas Chromatography / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 405–409.
2. Abraham M. H. Classification of stationary phases and other materials by gas chromatography / M. H. Abraham, C. F. Poole, S. W. Poole. 1999. Vol. 842. P. 79–114.
3. Abraham M. H. Hydrogen Bonding. Part 34. The Factors that Influence the Solubility of Gases and Vapours in Water at 298 K, and a New Method for its Determination / M. H. Abraham, J. W. Andonian-Haftvan, G. S. Whiting, A. Leob, R. W. Taft // *Journal of Chemical Society. Perkin Transactions 2*. 1994. No 8. P. 1777–1791.

УДК 53.06: 53.043: 54.03

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe и Mn) В ПРИРОДНОМ КВАРЦЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Махлянова Анна Михайловна, мл. науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), лаборатория физики монокристаллов, 664033, Россия, г. Иркутск, а/я 304, ул. Фаворского, 1А, E-mail: mahlyanova.anna@mail.ru

Брянский Николай Валерьевич, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), лаборатория геохимии изотопов, 664033, Россия, г. Иркутск, а/я 304, ул. Фаворского, 1А, E-mail: tridigron@yandex.ru

Зарубина Ольга Васильевна, канд. геол.-минерал. наук, стар. науч. сотр., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), лаборатория геохимии изотопов, 664033, Россия, г. Иркутск, а/я 304, ул. Фаворского, 1А, E-mail: zarub@igc.irk.ru

Непомнящих Александр Иосифович, д-р физ.-мат. наук, заместитель директора по научной работе, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), лаборатория физики монокристаллов, 664033, Россия, г. Иркутск, а/я 304, ул. Фаворского, 1А, E-mail: ainep@igc.irk.ru

Актуальность работы обусловлена недостаточным исследованием влияний параметров лазерного излучения при определении элементов-примесей в газовой-жидких включениях (ГЖВ) в исходном особо чистом кварцевом сырье. Основная цель работы заключалась в исследовании особенностей испарения кварцита и присутствующих в нем микровключений после подбора оптимальных параметров лазерного излучения с последующим анализом микроэлементного состава примесей (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe и Mn). Были выполнены предварительные микроскопические методы исследования образцов на микроскопе Olympus BX51, с дальнейшим их анализом при помощи комплекса лазерной абляции на основе квадрупольного масс-спектрометра NexION 300 D и лазерной платформы NWR-213 на основе твердотельного Nd:YAG лазера с рабочей длиной волны 213 нм. Обнаружено, что процесс оптимального лазерного плавления и испарения ГЖВ

в природном кварце зависит от ряда факторов: параметров излучения (длины волны, мощности, плотности энергии); химического состава исследуемых образцов; строения минералов и свойств поверхности; присутствия примесных и собственных дефектов структуры. Обнаружено, что процесс лазерного испарения в каждом конкретном случае имеет достаточно индивидуальный характер, что впоследствии требует его подробного изучения для улучшения аналитических характеристик при исследовании примесей ЛА-ИСП-МС-методом, а также для оптимизации условий проведения лазерной абляции проб «суперкварцитов» и кварца в целом.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, лазерная абляция, лазерное испарение, элементный анализ, кварц, «суперкварцит», газовой-жидкие включения, стандартные образцы.

THE DETERMINATION OF THE CONTENT OF IMPURITY ELEMENTS (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe and Mn) IN THE NATURAL QUARTZ BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS-SPECTROMETRY AND LASER ABLATION

Anna M. Mahlyanova, Junior Researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A, Favorsky Street, Irkutsk, 664033, Russia, E-mail: mahlyanova.anna@mail.ru

Nikolay V. Bryanskiy, Ph.D., Researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A, Favorsky Street, Irkutsk, 664033, Russia, E-mail: tridigron@yandex.ru

Olga V. Zarubina, Ph.D., Senior Researcher, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A, Favorsky Street, Irkutsk, 664033, Russia, E-mail: zarub@igc.irk.ru

Alexander I. Nepomnyashchikh, D.Sc., Deputy Director, A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1A, Favorsky Street, Irkutsk, 664033, Russia, E-mail: ainep@igc.irk.ru

The relevance of the work due to insufficient study of the influences of the parameters of laser radiation in the determination of trace elements in the gas-liquid inclusions (GLI) in the source of especially pure quartz raw materials. The main objective of this work was to study the features of evaporation of quartzite and present it to the micro inclusions after the selection of optimal parameters of laser radiation with subsequent analysis of the elemental content of impurities (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe and Mn). Were performed preliminary microscopic methods for the examination of samples on the microscope Olympus BX51, with further analysis by means of complex laser ablation-based quadrupole mass spectrometer NexION 300 D and the laser platform NWR-213 based on solid-state Nd:YAG laser with operating wavelength of 213 nm. Found that the optimal process of laser melting and evaporation of gas-liquid inclusions in natural quartz depends on a number of factors: the radiation parameters (wavelength, power, energy density); the chemical composition of the samples; the structure of the minerals and surface properties; the presence of impurities and native defects in the structure. Found that the process of laser evaporation in each case has enough individual character, which subsequently requires detailed study to improve analytical performance in the study of impurities LA-ICP-MS method, and to optimize conditions for laser ablation samples "superquartzite and quartz as a whole.

Key words: mass spectrometry with inductively coupled plasma, laser ablation, laser vaporization, elemental analyses, quartz, «superquartzites», gas-liquid inclusions, reference materials

В настоящее время основной проблемой в кварцевой отрасли является подбор оптимальных схем обогащения природного кварца для получения высококачественных, химически чистых кварцевых продуктов, которые могут быть конкурентоспособны как на отечественном, так и на мировом рынке. Принципиально важным является понимание, какие типы примесей присутствуют в данном типе кварца конкретного месторождения, как они могут быть удалены и на каких стадиях технологической обработки. Именно, содержание примесей в кварце после операций технологического передела определяет спектр его использования в различных областях промышленности. Современные методы исследования примесей позволяют изучать состав жидких, твердых и газовых фаз не разрушая структуру включений (инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) абсорбция, традиционные микроскопические методы, раман-спектроскопия), так и со вскрытием и извлечением газов и жидкостей (масс-спектрометрические и газохроматографические определения, методы микроанализа, основанные на использовании лазерного излучения).

На сегодняшний день большинство геохимических исследований базируются на масс-спектрометрических данных, причем в наибольшей степени используются приборы с

возбуждением масс-спектра анализируемых проб в индуктивно-связанной плазме (ИСП). Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) является высокочувствительным методом анализа, позволяющим проводить одновременное определение большого числа элементов с низкими и ультранизкими пределами обнаружения (мкг/т). Благодаря появлению лазеров высокой мощности была решена проблема прямого микроэлементного анализа твердофазных объектов, таких как природные минералы, металлы, стекла [1].

Метод масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в сочетании с лазерным испарением позволяет проводить локальный анализ отдельных микровключений в минералах достаточно малых по размерам (до 5 мкм). Основными преимуществами лазерного испарения (ЛА) для пробоотбора в сочетании с ИСП-МС по сравнению с другими широко применяемыми аналитическими методами являются отсутствие стадий разложения (растворения), проведение локального исследования дефектов на поверхности, различных минеральных включений в глубинных слоях материала.

В Институте геохимии СО РАН было проведено исследование ГЖВ (рис. 1) в суперкварцитах месторождения Бурал-Сарьдаг (республика Бурятия, Россия) при помощи комплекса лазерной абляции на основе квадрупольного масс-спектрометра NexION 300 D и лазерной платформы на основе твердотельного Nd:YAG лазера с рабочей длиной волны 213 нм NWR-213. Данная разновидность кварцитов, для выделения их отличительных свойств от других кварцитов, получила рабочее название – «суперкварцит». Они характеризуются высокой химической чистотой и практически полной мономинеральностью [2].

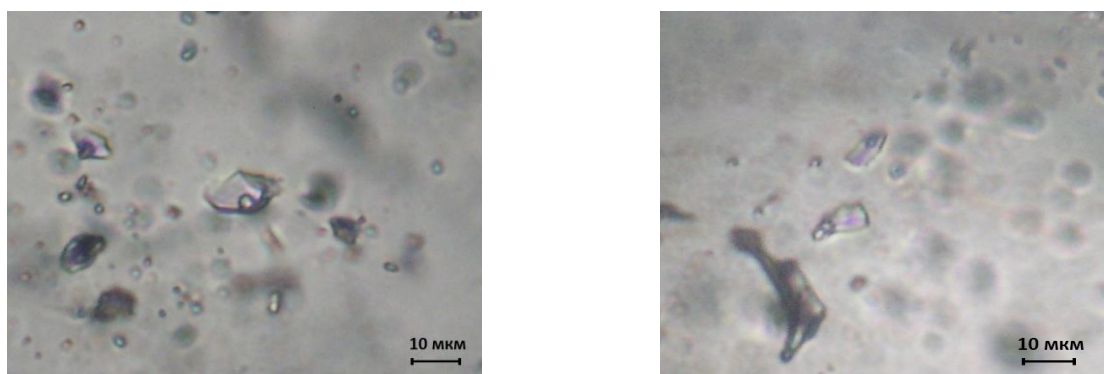


Рис. 1. Вторичные газопо-жидкие включения в суперкварците. Фото выполнены камерой Olympus, установленной на микроскопе Olympus BX51

Было обнаружено, что содержание элементов примесей: (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe и Mn) в областях, в которых отсутствуют включения, несколько отличается от участков с ГЖВ. В свою очередь, в некоторых случаях в оптически чистых областях содержания по заданным элементам были намного больше, чем на оптически неоднородных участках и областях с ГЖВ. Для такой длины волны (213 нм) исследуемые кварциты являются практически прозрачными средами и взаимодействие с лазерным лучом происходит преимущественно на неоднородных областях, что приводит в конечном итоге к размытию зоны абляции и нежелательному захвату избыточного количества образца с прилегающей области. Второй причиной получения таких данных может быть – неполное соответствие матричного и микроэлементного состава использованных стандартных образцов, что в конечном итоге повлияло на результаты расчетов.

Было отмечено, что использованное нами излучение с длиной волны 213 нм достаточно эффективно поглощается суперкварцитом, но в то же время кварцит такой чистоты имеет ряд особенностей, сказывающихся на методике анализа.

Список литературы

1. Вотяков С. Л. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов / С. Л. Вотяков, Н. Н. Адамович // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.
2. Федоров А. М. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) / А.М. Федоров, В.А. Макрыгина, А.Е. Будяк, А.И. Непомнящих // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442, № 2. С. 244–249.

References

1. Votyakov S. L. O processah lazernogo isparenija i ispol'zovaniya vodnyh standartov pri LA-ISP-MS-analize ryada mineralov / S. L. Votyakov, N. N. Adamovich // Litosfera. 2011. No 4. S. 56–69.
2. Fedorov A. M. Novye dannye o geohimii i mehanizme formirovaniya kvarцитов mestorozhdeniya Bural-Sar'dag (Vostochnyj Sayan) / A.M. Fedorov, V.A. Makrygina, A.E. Budyak, A.I. Nepomnyaschih // Doklady Akademii nauk. 2012. T. 442, No 2. S. 244–249.

УДК 577.33/34; 577.355

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Неволина Ксения Александровна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: deankura09@yandex.ru

Назарова Анастасия Игоревна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: anastasiya-nazarova-91@mail.ru

Соколова Ирина Владимировна, д-р. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: naumovalb@mail.ru

Гуминовые вещества (ГВ) входят в состав органической массы торфа, углей, некоторых почв и лигносульфоната (побочный продукт переработки древесины). ГВ выполняют в биосфере множество важных функций: аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную, физиологическую и ряд других. ГВ – одна из наиболее сложных для изучения групп природных соединений и их многочисленные функции изучены еще недостаточно. Известно, что данные органические вещества в значительной степени компенсируют отрицательный эффект антропогенного воздействия, в качестве примера можно упомянуть снижение содержания подвижных форм некоторых тяжелых металлов, а также регуляцию влияния кислых атмосферных осадков. ГВ действуют многообразно: как сорбенты, как катализаторы на процессы гидролиза, как солубилизирующие агенты, влияют на микробиологические процессы, выступают как фотосенсибилизаторы и тушители. В данной работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот (ГК), полученных из образцов верхового торфа Бакчарского месторождения Томской области, взятых с различной глубины. Выделение ГК из торфа проводили щелочным методом. Также был проведен сравнительный анализ данных кислот с образцом ГК, выделенным из бурого угля. Были изучены электронные спектры поглощения и флуоресценции. В ходе исследования определено, что каждый образец обладает своими характерными особенностями. ГК, выделенные из одного типа источника так же отличаются между собой. Данные отличия обусловлены сложностью строения исследуемых веществ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, электронная спектроскопия, торф, бурый уголь.

RESEARCH OF SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF VARIOUS ORIGIN

Ksenia A. Nevolina, Student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: deankura09@yandex.ru

Anastasia I. Nazarova, Student National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: anastasiya-nazarova-91@mail.ru

Irina V. Sokolova, D.Sc., Professor of Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Lyudmila B. Naumova, Ph.D., Associate Professor of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: naumovalb@mail.ru

The Humic Substances (HS) are a part of organic mass of peat, coals, some soils and a lignosulfonat (a by-product of processing of wood). HS carry out a set of important functions in the biosphere: accumulative, transport, regulatory, tire-tread, physiological and some other. HS are one of the groups of natural connections, most difficult for studying, and their numerous functions are studied not enough. It is known that these organic substances substantially compensate a negative effect of anthropogenous influence, it is possible to mention decrease in the maintenance of mobile forms of some heavy metals, and also regulation of influence of a sour atmospheric precipitation as an example. HS work is diverse: as sorbents, as catalysts on hydrolysis processes as solubiliziruyushchy agents, influence microbiological processes, act as photosensitizers and quenchers. In this work spectral and luminescent properties of the humic acids (HA) received from the samples of riding peat of the Bakcharsky field of the Tomsk region taken from various depth are investigated. Allocation of group of companies from peat was carried out by an alkaline method. Also the comparative analysis of these acids with the sample of group of companies allocated from brown coal was carried out. Electronic ranges of absorption and fluorescence were studied. During research it is defined that each sample possesses the characteristics. Groups of companies allocated from one type of a source also differ among themselves. These differences are caused by complexity of a structure of the studied substances.

Key words: humic acids, electronic spectroscopy, peat, brown coal.

Введение. Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. В зависимости от растворимости в кислотах и щелочах выделяют три составляющие ГВ: гумин, гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты. В отличие от фотосинтеза образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора – остаются самые устойчивые к биоразложению структуры.

Гуминовые кислоты являются наиболее реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах, протекающих в экосистемах. По своей химической природе они представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотосодержащих и углеводных фрагментов. ГК выполняют целый набор важных биосферных функций: структурирование почвы, накопление питательных элементов и микроэлементов, регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [1].

На сегодняшний день одной из основных проблем является химическое загрязнение окружающей среды, поэтому к ГК добавилась еще и протекторная функция. Дальнейшее исследование опасности загрязняющих веществ, скорости их накопления и времени жизни в окружающей среде невозможно без учета взаимодействия с ГК, которое существенно изменяет химического поведение токсикантов [2].

Целью данной работы являлось выделение гуминовых кислот из образцов торфа различных месторождений Томской области и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Экспериментальная часть. При выделении ГК пользуются основным свойством – способностью ГК растворяться в щелочах и образовывать осадки при подкислении среды.

В данной работе выделение ГК проводилось из образцов верхового торфа Бакчарского месторождения Томской области, взятых с различной глубины. Методика выделения описана в [3].

Так же, для сравнительного анализа, была исследована ГК, выделенная из бурого угля. Образец фирмы Fluka марки Code: 1307944 30907051.

Для приготовления матричного раствора навеску ГК массой 2,5 мг растворяли в 5 мл 0,1N раствора NaOH. Разбавлением матричного раствора дистиллированной водой получили растворы ГК с концентрацией $C = 0,07$ г/л. Спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых растворов были зарегистрированы с помощью спектрофлуориметра Solar SM2203 (Беларусь).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры поглощения исследуемых кислот. По графику видно, что наибольшую интенсивность имеет образец ГК фирмы Fluka. Его спектр сдвинут в более длинноволновую сторону, по сравнению с остальными образцами. Данный факт может быть объяснен преобладанием ароматических фрагментов ГК над алифатическими. По спектрам так же ясно видно, что каждому образцу соответствуют свой максимум поглощения. Уширенная форма полос говорит о сложной структуре исследуемых соединений, наличии стабилизирующих межмолекулярных взаимодействий.

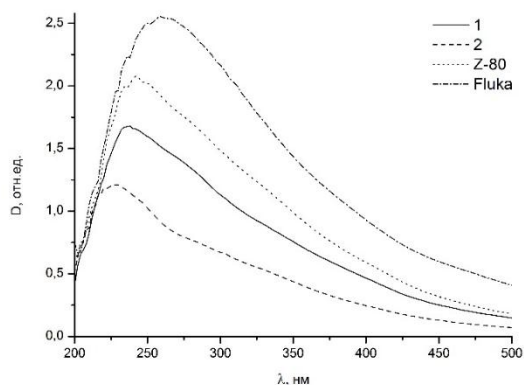


Рис. 1. Спектры поглощения исследуемых гуминовых кислот

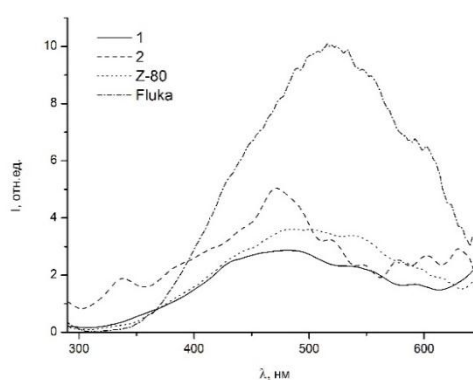


Рис. 2. Спектры люминесценции исследуемых гуминовых кислот

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции. Представленные образцы обнаруживают слабое свечение в области от 400 до 600 нм. Так же, как и в спектрах поглощения образец фирмы Fluka обладает большей интенсивностью по сравнению с другими образцами.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные нами образцы, выделенные из торфа, существенно отличаются от выбранного нами стандартного образца ГК, полученного из бурого угля. Стоит отметить, что каждый образец ГК имеет свои характерные особенности, обусловленные сложностью строения. Изучение спектральных свойств данных объектов дает возможность различать их и позволяет делать вывод о преобладании ароматических, либо алифатических фрагментов в строении столь сложных структур.

Список литературы

1. Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения // Химия твердого топлива. 1979. № 2. С. 130–135.
2. Физика и химия торфа: Учеб. пособие. М: Недра, 1989. 304 с.

3. ГОСТ 9517 – 94 Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. Введ. 1997-01-01. М.: Изд-во стандартов. 12 с.

References

1. D'yachkov G.S. Guminovye kisloty torfa i metodika ih opredeleniya // Himiya tverdogo topliva. 1979. No 2. S. 130–135.
2. Fizika i himiya torfa: Ucheb. posobie. M: Nedra, 1989. 304 s.
3. ГОСТ 9517 - 94 Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya vyhoda guminovykh kislot. Vved. 1997-01-01. M.: Izd-vo standartov. 12 s.

УДК 544.52+544.526.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТООКИСЛЕНИЯ As(III) В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe(III)

Поздняков Иван Павлович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
E-mail: pozdnyak@kinetics.nsc.ru

Фенг У, глава школы наук о ресурсах и окружающей среде, кафедра окружающей среды, университет г. Ухань, КНР, 430072, Ухань, Хубей, E-mail: fengwu@whu.edu.cn

Гривин Вячеслав Павлович, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
E-mail: grivin@kinetics.nsc.ru

Плюснин Виктор Федорович, д-р хим. наук, заведующий лабораторией института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, 630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
E-mail: plusnin@kinetics.nsc.ru

Актуальность работы обусловлена большим научным интересом к химии и трансформации соединений мышьяка в окружающей среде, так как загрязнение мышьяком стало общемировой проблемой в связи с канцерогенными и токсичными эффектами данного элемента. Данная работа помогает понять механизмы фотоокисления As(III) до As(V) в условиях окружающей среды, когда присутствуют высокие концентрации ионов железа и арсенита.

Цель работы: заключалась в выяснении механизмов фотоокисления As(III) в присутствии ионов железа путем определения активных интермедиатов, констант скоростей элементарных стадий и построения детальной схемы фотопроцессов. Эта информация необходима для направленного поиска и модификации фотохимических способов детоксификации и удаления соединений мышьяка.

Методы исследования: оптическая спектроскопия, стационарный (308 нм) и импульсный (266 нм) фотолиз, атомно-флуоресцентная спектрометрия с генерацией гидридов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты: При низкой концентрации арсенита в растворе (< 1 мМ) окисление As(III) связано с •ОН радикалом, генерируемым при фотолизе FeOH²⁺ комплекса. При высокой концентрации арсенита (> 10 мМ) происходит образование фотоактивного Fe(III)–As(III) комплекса ($\phi_{\text{phot}}^{308\text{nm}} = 0,012$). При всех концентрациях арсенита во время фотолиза As(III) в присутствии ионов Fe(III) наблюдается образование нерастворимого осадка арсената железа (FeAsO₄). Fe(III)–As(III) комплекс в твердом состоянии также демонстрирует фотоактивность под действием УФ-облучения. Эти результаты свидетельствуют, что Fe(III)–As(III) комплекс чувствителен к свету и As(III) подвергается окислению до As(V) в результате процесса переноса электрона в комплексе как в жидкой, так и твердой фазах. Данные наблюдения важны для понимания эволюции соединений As(III) в окружающей среде и для детоксификации загрязненных мышьяком водных систем.

Ключевые слова: арсенит, арсенат, •ОН радикал, фотоокисление, лазерный импульсный фотолиз.

PHOTOOXIDATION OF As(III) IN PRESENCE OF Fe(III) IONS: A MECHANISTIC STUDY

Ivan P. Pozdnyakov, Ph.D., Senior Researcher of V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, 3, Institutskaya Street, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: pozdnyak@kinetics.nsc.ru
Feng Wu, Head of School of Resources and Environmental Science, Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan, 430072, China, E-mail: fengwu@whu.edu.cn
Vyacheslav P. Grivin, Ph.D., Senior Researcher of V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, 3, Institutskaya Street, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: grivin@kinetics.nsc.ru
Victor F. Plyusnin, D.Sc., Professor, Head of laboratory of V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, 3, Institutskaya Street, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru

Relevance of the work is connected with big scientific interest to chemistry and transformation of arsenic species in environment as the arsenic contamination has become an urgent problem at a global scale due to carcinogenic and toxic effects of this element. This work helps to understand the photooxidation of As(III) to As(V) in environmental conditions when high concentration of both iron and arsenite are presented.

The main aim of the study is to reveal the mechanisms of As(III) photooxidation in the presence of iron species by the determination of active intermediates, rate constants of elementary stages and construction of detailed kinetic scheme of photoprocesses. This fundamental information is urgent for task-oriented search and modification of photochemical approaches of arsenic species detoxification and removal.

The methods used in the study: optical spectroscopy, stationary (308 nm) and laser flash (266 nm) photolysis, hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS), X-ray photoelectron spectroscopy.

The results: At low arsenite concentration (< 1 mM) oxidation of As(III) are produced by $\bullet\text{OH}$ radical formed by FeOH^{2+} complex photolysis. At higher arsenite concentration (> 10 mM) formation of photoactive Fe(III)–As(III) complex takes place ($\phi_{\text{phot}}^{308\text{nm}} = 0,012$). At all concentration of arsenite formation of insoluble ferric arsenate precipitate (FeAsO_4) during photolysis of As(III) in presence of Fe(III) ions was observed. Solid product of Fe(III)–As(III) complex also exhibit photoactivity under UV-C irradiation. These results imply that Fe(III)–As(III) complex is photosensitive to the light and As(III) is subject to oxidation to As(V) by LMCT both in liquid and solid phases. These findings are important for understanding the evolution of As(III) species in environmental conditions and for detoxification of As(III)-polluted water systems.

Key words: arsenite, arsenate, iron complexes, $\bullet\text{OH}$ radical, photooxidation, laser flash photolysis

Arsenic contamination has become an urgent problem at a global scale due to carcinogenic and toxic effects of this element. Arsenic pollution at levels dangerous to health was observed in many countries [1, 2]. To overcome arsenic contaminations in water sources, surface waters and wastewaters, various remediation technologies with different ecological friendliness to environment and efficiency to remove arsenic were developed and employed [2]. Recently, photochemical transformation of As(III) to As(V) have been reported, which indicates that photochemical reactions might play an important role in environmental fate of arsenic species [3, 4]. Xu et al [5] have investigated the surface complexation between As(III) and colloidal ferric hydroxide. The mechanism of As(III) photooxidation was explained by ligand-metal charge transfer process. However, mechanism and characteristics of photochemical reactions of the Fe(III) – As(III) complexes in the form of dissolved species remains unclear.

In this work the photooxidation of As(III) in presence of Fe(III) ions was investigated in acidic media (pH 3) by means of laser flash (266 nm, 6 ns, Nd:YAG laser) and steady-state photolysis (308 nm, XeCl excilamp). At low arsenite concentration (< 1 mM) oxidation of As(III) are produced by $\bullet\text{OH}$ radical formed by FeOH^{2+} complex photolysis. At higher arsenite concentration (> 10 mM) formation of photoactive 1:2 Fe(III)–As(III) complex takes place. The excitation of this complex leads to photo red-ox reaction which was confirmed by detection of As(IV) species in laser flash photolysis experiments and formation of Fe(II) ($\phi^{\text{Fe(II)}, 308\text{ nm}} = 0.012$, $\phi^{\text{Fe(II)}, 266\text{ nm}} = 0.03$) during steady-state irradiation of the complex. At all concentration of arsenite formation of insoluble ferric arsenate precipitate (FeAsO_4) during photolysis of As(III) in presence of Fe(III) ions was observed. General scheme of photoprocesses for Fe(III) – As(III) system in acidic media is shown at Fig 1.

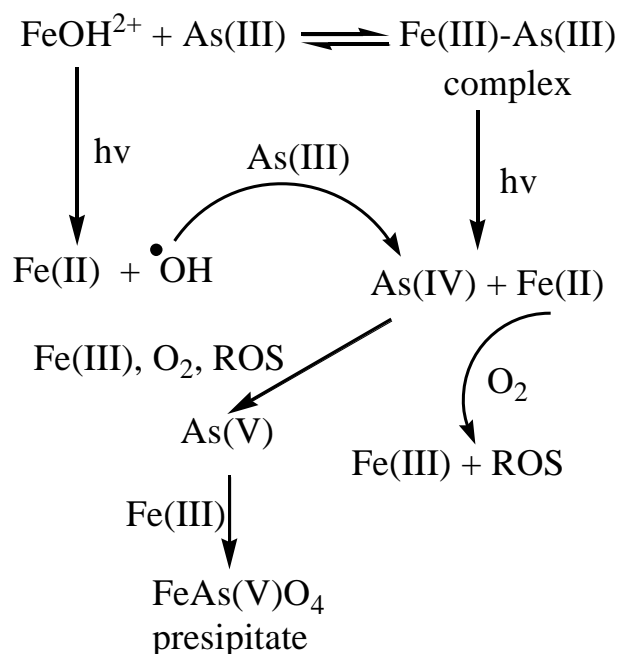


Fig. 1. General scheme of photoprocesses for Fe(III) – As(III) system in acidic media

Solid product of Fe(III)–As(III) complex was prepared and characterized, and the photochemical transformation of As(III) to As(V) in solid Fe(III)–As(III) complex was also confirmed by HG-AFS and X-ray photoelectron spectroscopy. These findings are important for understanding the evolution of As(III) species in environmental conditions and for detoxification of As(III)-polluted water systems.

The work was financially supported by Russian Foundation for Fundamental Research (grants 12-03-00482, 12-03-91153-GFEN), NSFC-RFBR grants (21211120159 and 21281220200) and National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21077080).

References

- Cheng H. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems / H.Cheng, Y.Hu, J.Luo, B.Xu, J.Zhao, // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 165. P. 13–26.
- Rivera-Reyna N. Photocatalytical removal of inorganic and organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor / N.Rivera-Reyna, L.Rivera-Reyna, J. L.Rivera-Reyna, Y.Cai, K.O'Shea, A.Hernandez-Ramirez // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013. Vol. 12. P. 653–659.
- Wang Y. Photooxidation of arsenite by natural goethite in suspended solution / Y.Wang, J.Xu, Y.Zhao, L.Zhang, M.Xiao, F.Wu, // *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 2013. Vol. 20. P. 31–38.
- Wang Y. Natural montmorillonite induced photooxidation of As(III) in aqueous suspensions: Roles and sources of hydroxyl and hydroperoxyl/superoxide radicals / W Y.ang, J.Xu, J.Li, F.Wu // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 260. P. 255–262.
- Xu J. Rapid Photooxidation of As(III) through surface complexation with nascent colloidal ferric hydroxide / J.Xu, J.Li, F.Wu, Y.Zhang, // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48. P. 272–278.

УДК 543.33

СОРБЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАСТВОРИМЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМ

Свиридова Елена Михайловна, студентка, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elenasolnishko92@mail.ru

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: naumovalb@mail.ru

Баталова Валентина Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: batvn@sibmail.com

Один из наиболее актуальных и новых путей решения проблемы очистки сточных вод от различных растворимых органических загрязнителей, в частности красителей, является использование дешевых и доступных природных сорбентов (торф, цеолиты). Данная работа посвящена получению композиционных материалов на основе природного цеолита хонгурина путем его химического модифицирования и изучению сорбционной и каталитической активности полученного композита в реакции окислительной деструкции растворимых органических красителей Родамина С и Эозина в условиях системы Раффа-Фентона. Процесс химического модифицирования осуществляли методами ионного обмена/насыщения и Печини. Последний используется для получения многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов. В качестве модификаторов в методе насыщения использовали растворы солей меди(II), железа(II,III); в методе Печини – оксиды, никеля, титана(IV), церия(IV) и самария(III). Сорбционную и каталитическую активность катализаторов изучали в статических условиях при постоянном перемешивании суспензии красителя и катализатора на магнитной мешалке без и в условиях УФ облучения. Контроль за деколоризацией красителей проводили спектрофотометрически при определенной длине волны. Механизм удаления красителей имеет сложный характер, т.к. зависит не только от сорбционной (степень извлечения составила ~17–20 % за 30 минут) и от фотокаталитической активности катализаторов (в условиях $M^{n+}/УФО/ H_2O_2$), но и от способности поглощать свет самими красителями («холостой» опыт для Эозина составил 0 %, а для Родамида С ~ 12 % соответственно). Показано, что полученные природные композиционные материалы являются эффективными катализаторами окислительной деструкции Родамида С и Эозина в условиях системы Раффа-Фентона и могут быть рекомендованы для очистки сточных вод от растворимых органических загрязнителей.

Ключевые слова: красители, модификация, природный цеолитный композит, УФ облучение, деградация.

SORPTION AND CATALYTIC ACTIVITIES OF NATURAL COMPOSITES IN RELATION TO SOLUBLE ORGANIC POLLUTANTS

Elena M. Sviridova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elenasolnishko92@mail.ru

Ludmila B. Naumova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: naumovalb@mail.ru

Valentina N. Batalova, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: batvn@sibmail.com

One of most relevant and novel methods of wastewater purification from different soluble organic pollutants, in particular, pigments, is the use of inexpensive and available natural sorbents, such as peat and zeolites. 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 and Eosin under conditions of Ruff–Fenton degradation. The process of chemical modification was performed by ion exchange/saturation and Pechini method. The latter is used to obtain multicomponent superfine oxide materials. The following modifiers are used: copper(II) and iron(II, III) salt solutions in ion saturation; nickel, titanium (IV), cerium (IV) and samarium (III) oxides. The sorption and catalytic activities of composites are studied at static conditions at constant stirring the pigment suspension and catalyst in a magnetic mixer exposed and unexposed to ultraviolet radiation. The spectrophotometric analysis is used to control pigment

decolorization at a certain wavelength. A mechanism of pigment removal depends not only on sorption (~17–20 % extraction in 30 min) and photocatalytic activities (M^{n+}/UV radiation / H_2O_2), but also the ability to absorb the light by pigments themselves (blind test for Eosin is 0 %, while for Rhodamine C ~ 12 %). The test results show that natural composites are efficient catalysts for oxidation decomposition of Rhodamine C and Eosin under conditions of Ruff–Fenton degradation and can be used for waste water purification soluble organic pollutants.

Keywords: pigments, modification, natural zeolite composite, UV radiation, degradation.

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 4 связи, то такой фрагмент приобретает частичный отрицательный заряд и может компенсироваться любым катионом. В связи с этим цеолиты легко подвергаются модифицированию, что позволяет улучшать его сорбционные и каталитические характеристики. 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, PЗЭ), воздействие УФ облучения, применяется система Раффа-Фентона, в ходе которой происходит непрерывное фотовосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и генерация $\cdot OH$ радикалов. Наряду с соединениями железа могут использоваться и другие поливалентные металлы (Mn, Cu) [1–4].

Целью данных исследований является получение композиционных материалов на основе природного цеолита хонгурина и изучение его сорбционной и каталитической активности в реакции окислительной деструкции растворимых органических красителей Родамина С и Эозина в условиях системы Раффа-Фентона.

Процесс химического модифицирования осуществляли методами ионного обмена/насыщения и Печини. Последний используется для получения многокомпонентных высокодисперсных оксидных материалов. В качестве модификаторов в методе насыщения использовали растворы солей меди, железа; в методе Печини – оксиды железа, никеля, титана, церия и самария. Схема получения катализаторов методом Печини представлена на рис. 1.

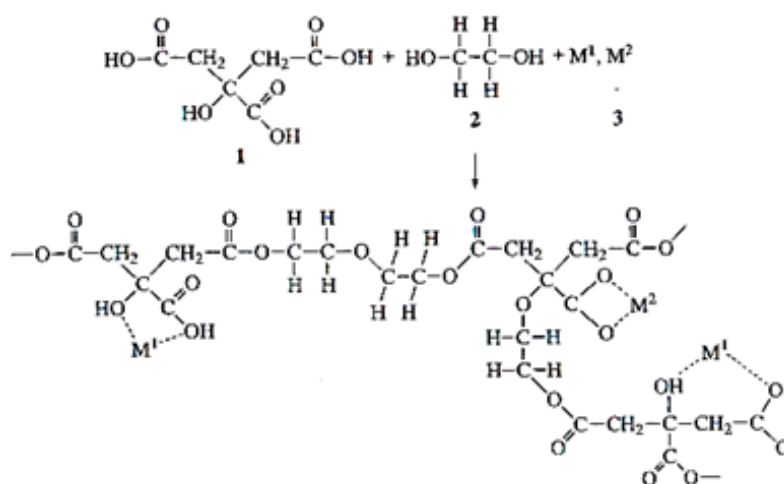


Рис. 1. Схема процесса, где 1 – лимонная кислота, 2 – этиленгликоль, 3 – металл

Сорбционную и каталитическую активность катализаторов изучали в статических условиях при постоянном перемешивании суспензии красителя и катализатора на магнитной мешалке. Полагали, что во-первых, исследуемые красители, имея в своем составе донорные атомы (S,N,O), могут 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. Контроль за деколоризацией красителей проводили спектрофотометрически. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1, 2 видно, что все исследуемые композиты при данных условиях показывают достаточно высокую фотокаталитическую активность по отношению к исследуемым красителям. Механизм удаления красителей имеет сложный характер, т.к. зависит не только от сорбционной (степень извлечения составила $\sim 17\text{--}20\%$ за 30 минут) и от фотокаталитической активности катализаторов (в условиях $\text{M}^{n+}/\text{УФО}/\text{H}_2\text{O}_2$), но и от способности поглощать свет самими красителями («холостой» опыт для Эозина составил 0 %, а для Родамида С $\sim 12\%$ соответственно). Показано, что полученные природные композиционные материалы могут быть рекомендованы для очистки сочных вод от растворимых органических загрязнителей.

Таблица 1

Степень деколоризации (R %) Родамина С на цеолитовых композитах в условиях УФО.
 $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $m(\text{цеолита}) = 0,5 \text{ г}$; $\text{C}(\text{красителя}) = 10 \text{ мг/л}$; время УФО = 30 мин.;
 объем раствора 20 мл. Погрешность определения составила 3–5 %

Композит	Метод насыщения	Метод Печини
Fe(II)	90	–
Fe(III)	85	–
Cu(II)	83	–
TiO ₂		50
CeO ₂		84
Sm ₂ O ₃		75
NiO		78

Таблица 2

Степень деколоризации (R %) Эозина на цеолитовых композитах в условиях УФО.
 $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $m(\text{цеолита}) = 0,5 \text{ г}$; $\text{C}(\text{красителя}) = 10 \text{ мг/л}$; время УФО = 30 мин; объем раствора
 20 мл. Погрешность определения составила 3–5 %

Композит	Метод насыщения	Метод Печини
Fe(II)	96	–
Fe(III)	92	–
Cu (II)	85	–
TiO ₂		71
CeO ₂		89
Sm ₂ O ₃		85
NiO		70

Вывод

Получены композиционные материалы/катализаторы путем модифицирования природного цеолита ионами поливалентных металлов методами насыщения и Печини. Исследована фотокаталитическая активность природных композитов в реакции окислительной деструкции органических красителей Эозина и Родамина С. Показано, что

полученные катализаторы в системе Раффа-Фентона проявляют высокую каталитическую активность по отношению к исследуемым красителям.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015 – 2016 гг.

Список литературы

1. Pirkanniemi K., Sillanpaa M. // *Chemosphere*. 2002. Vol. 48, No 10. P.1047–1060.
2. Dükkancı M., Gündüz G. // *Ultrason. Sonochem*. 2006. Vol. 13, No 6. P.517–522.
3. Oppenlander T. *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag. 2003. 368 p.
4. Wadley S., Waite T.D. // *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* /Ed. by Simon Parsons. IWA Publishing. 2004. P.111–135.

УДК 665.666.6

THE EFFECT OF EOR TECHNOLOGIES ON THE CONTENT OF PETROPORPHYRINS AND NAPHTHENIC ACIDS OF RECOVERED HEAVY OILS FROM USINSKOYE FIELD

Larisa D. Stakhina, Ph.D., Associate Professor of Department of HMC and Petrochemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia; Senior Researcher Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: sl@ipc.tsc.ru

Danil S. Petrenko, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

Adina S. Spabekova, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

The effect of EOR technologies on the contents of petroporphyrins and naphthenic acids in recovered crude oil was studied using heavy oils from Usinskoye oil field (Republic Komi), which has high viscosity and high content of resins and asphaltenes, metalloporphyrins, naphthenic acids. It is found that EOR system in combination with thermal-steam treatment injection brings about an increase in the content of vanadyl porphyrins of crude oils. As a result of the EOR system injection, the naphthenic acids content would decrease in heavy oils.

Key words: heavy oil; EOR technologies; naphthenic acids; petroporphyrins

The production of heavy oils in most oil fields of Russia is carried on using water shutoff technology. The Enhanced Oil Recovery (EOR) technologies used for the development of heavy oils formations are based on water injection into the oil reservoir or on thermal-steam treatment of a net of injection wells. In point of fact, well flooding is displacement of crude oil from crumbling or porous rock. Crude oil production results in reservoir underbalance; therefore, the volume of injected water would make up for that of produced crude. The use of EOR technologies developed in combination with thermal-steam treatment methods permits reduction in crude oil viscosity and increase in oil displacement factor. Some of these methods employ surfactant-based systems, chemical reagents which cause generation of carbon dioxide and ammonia, thereby creating an alkaline buffer system. When used in combination, the above EOR technologies may cause chemical transformation of crude oil due to the exposure to high temperatures. Oil displacement with water and residual oil recovery from low permeability reservoirs might also bring about certain changes in the composition and properties of native heavy oil [1–4]

Heavy crude oil, is a complex mixture of organic compounds predominately composed of hydrocarbons, and often contains large amounts of other compounds such as organic and inorganic sulfur species, trace metals, metalloporphyrins and naphthenic acids. Naphthenic-based crudes contain a higher percentage of naphthenic acids. Naphthenic acids constitute about 50 wt % of the

total acidic compounds in crude oils [5]. Porphyrins and their geological derivatives (vanadyl and nickel porphyrins) are unambiguous indicators of biological activity because they are widely distributed among all living organisms and crude oils on planet and, unlike other molecules such as amino acids, lipids, and polyaromatic compounds, cannot be abiotically produced in measurable amounts under natural conditions [6, 7].

The effect of EOR technologies on the composition and properties of recovered heavy crude oil was studied using samples from Usinskoye oil field of the Permian-Carboniferous formation Usinskoye oil field (Republic Komi). The studied crudes has high viscosity and high content of resins and asphaltenes [8].

Three samples were collected from No. 2752 well, two samples – from No. 2805 well, two samples – from No. 3418 well and two samples – from No. 4243 well at different time intervals after the EOR system injection (treatment) in 2014 year.

The separation of heavy oils was carried on by the method of liquid-adsorption chromatography on a column packed with Al_2O_3 (4th degree of activity); the eluents used were hexane, carbon tetrachloride, benzene and benzene-chloroform mixture in the volume ratio of 1:1. The petroporphyrins were examined with the aid of a spectrophotometer ‘SPECORD UV VIS’ (Carl Zeiss Jena, Germany), using the adsorption band intensity in the visible region of the spectrum (550 nm for nickel porphyrin and 570 nm for vanadyl porphyrin) [9, 10].

Using alcohol solution of potassium hydroxide, potentiometric titration was carried on to determine the carboxylic (COOH) group and content of naphthenic acids in crude oil samples [11].

The results of variation in the contents of petroporphyrins and naphthenic acids are listed in Table.

As is seen from the data presented in Table heavy oils contain substantial amounts of vanadyl (133 – 288 nmole /g) and nickel (44 – 71 nmole /g) porphyrins. The vanadyl porphyrins content has increased in the crude oil samples collected from No. 2752, 2805, 3418 and 4243 wells two months after the EOR system injection. Evidently, the vanadyl porphyrin content of crude oil is turning back to the initial value with time. It can be seen that the nickel porphyrin content remains practically unaffected by the EOR system injection.

The effect of EOR system treatment on the content of petroporphyrins and naphthenic acids in heavy oils from Usinskoye oilfield

Well No.	Date of sampling	EOR technologies	Petroporphyrin content, nmole /g		Content, wt %	
			nickel	vanadyl	COOH – groups	naphthenic acids
2752	07.2014	–	56	223	0,33	2,1
	09.2014	after treatment	46	288	0,15	1,0
	10.2014	after treatment	44	238	0,09	0,6
2805	07.2014	–	41	171	0,29	1,8
	09.2014	after treatment	47	220	0,11	0,7
3418	08.2014	–	69	263	0,11	0,7
	10.2014	after treatment	71	277	0,10	0,6
4243	07.2014	–	44	133	0,14	0,9
	10.2014	after treatment	66	205	0,13	0,8

As can be seen from the data presented in Table naphthenic acid content in the heavy oil from Usinskoye oilfield is in the range from 0,6 to 2,1 wt %. The content of acids would first (2–3 months) to decrease (2752, 2805, 3418 and 4243 wells) as a result of treatment to finally return to the initial value. Consequently, it is more economical to isolate these acids from naphthenic-based crudes.

The results obtained can be used to develop effectiveness criteria for oil displacement EOR systems studied and to determine the operation time of the same systems under real oil production conditions.

References

1. Burzhe Zh. Thermal methods for enhanced oil recovery / Zh. Burzhe, Surio P., M. Kombanu. M: Nedra, 1988. 424 p.
2. Maksutov R. Development of high-viscosity oil reserves in Russia / R. Maksutov, G. Orlov, A. Osipov // Tekhnologii TEK. 2005. No 6. P.353–361.
3. Meyer R.F. Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World /R.F. Meyer, E.D. Attanasi, Ph.A. Freeman. US Geological Survey. Open-File Report. Reston. Virginia, 2007. 345 p.
4. Altunina L.K. Thermoreversible polymer gels for EOR / L.K. Altunina, V.A. Kuvshinov., L.A. Stasyeva / Progress in Oilfield Chemistry. Recent Innovations in Oil and Gas Recovery. Budapest. 2009. Vol. 8. P. 133–144.
5. Tomczyk N.A. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acidic type distribution in a California crude oil / N.A. Tomczyk, R.E. Winans, J.H. Shinn, R.C. Robinson. //Energy and Fuels. 2001. 15(6). P.1498–1504.
6. Serebrennikova O.V. Geochemistry of porphyrins / O.V. Serebrennikova, T.V. Belokon'. Novosibirsk: Nauka, 1984. 88 p.
7. Milgrom, L.R. The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. New York.: Oxford University Press, 1997. 256 p.
7. Altunina L.K. Improved oil recovery of high-viscosity oil pools with physicochemical methods at thermal–steam treatments / L.K. Altunina, V.A. Kuvshinov //Oil & Gas Science and Technology. 2008. Vol. 63, No.1. P.37–48.
8. Kazitsyna L.A. Application of UV-, IR - and NMR spectroscopy in organic chemistry / L.A. Kazitsyna, N.B. Kupletskaya. M.: High school, 1971. 264 p.
9. Sherstyuk S.N. Organic vanadium and nickel compounds in crude oils of Usinskoye field / Sherstyuk S.N., Serebrennikova O.V., Stakhina L.D. // Regional geology and metallogeny. 2009. No 40. P. 49–51.
10. Serebrennikova O.V. Oxygen-containing compounds in Oils occurring in Jurassic deposits of the South-East of West Siberia / O.V. Serebrennikova, E.B. Strelnikova, L.D. Stakhina //Book of abstracts of 24th International Meeting on Organic Geochemistry. Bremen. Germany. 2009. P.175 –178.

УДК 543.054:543.635.9

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОЧНЫХ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Соин Андрей Вадимович, инспектор отдела экологического контроля Троицкого и Новомосковского административных округов, Департамент природопользования и охраны окружающей среды г. Москвы, 119019, Россия, г. Москва, ул. Новый Арбат, 11, корп.1,
E-mail: soinandrey@yandex.ru

Марютина Татьяна Анатольевна, д-р хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории концентрирования, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19, E-mail: t_maryutina@mail.ru

Савонина Елена Юрьевна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории концентрирования, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19, E-mail: savoninae@mail.ru

Химико-аналитический контроль окружающей среды необходим для получения объективных данных о содержании загрязняющих веществ, в том числе токсичных. Нефтепродукты входят в число часто определяемых компонентов в объектах окружающей среды. При мониторинге состояния почв для определения нефтепродуктов используют в основном ИК-спектрометрический и флуориметрический методы анализа. Стандартные методики анализа почв на содержание нефтепродуктов указанными методами отличаются довольно длительной пробоподготовкой, включающей извлечение нефтепродуктов из образца (экстракция) с помощью органического растворителя, выпаривание и рекстракцию (при флуориметрическом

детектировании), очистку экстракта от полярных соединений. При этом пробоподготовка занимает не менее 3 ч. Цель данной работы заключалась в оценке возможности применения проточного способа пробоподготовки для анализа загрязненных почв, в том числе на содержание нефтепродуктов. Для реализации проточного экстрагирования использовали микроколодку специальной конструкции, для очистки экстракта применяли патроны, заполненные оксидом алюминия и классические хроматографические колонки. Детектирование нефтепродуктов проводили на концентратометре нефтепродуктов КН-2М (ИК-спектрометрия). Показано, что применение микроколонок для проточного экстрагирования нефтепродуктов из почв позволяет значительно сократить время анализа (до 1 ч). При этом эффективность извлечения нефтепродуктов выше, чем при стандартном способе пробоподготовки. Данный способ пробоподготовки может быть использован и при других видах анализа, требующих предварительного извлечения целевого компонента из образца.

Ключевые слова: пробоподготовка, нефтепродукты, анализ почв, химико-аналитический контроль, проточное экстрагирование, ИК-спектрометрия.

APPLICATION OF FLOW SAMPLE PRETREATMENT METHODS TO THE CHEMICAL AND ANALYTICAL CONTROL OF SOIL CONTAMINATION

Andrei V. Soin, Inspector of environmental control of Troitsky and Novomoskovsky administrative districts, Department of Natural Resources and Environmental Protection of Moscow, 11, building 1, Novy Arbat Street, Moscow, 119019, Russia, E-mail: soinandrey@yandex.ru

Tatiana A. Maryutina, D.Sc., Leading Researcher, Laboratory of concentration, Federal State Institution of Science of the Order of Lenin and the Order of the October Revolution, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry. Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), 19, Kosygin Street, Moscow, 119991, Russia, E-mail: t_maryutina@mail.ru

Elena Yu. Savonina, Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of concentration, Federal State Institution of Science of the Order of Lenin and the Order of the October Revolution V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry. Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), 19, Kosygin Street, Moscow, 119991, Russia, E-mail: savoninae@mail.ru

Chemical and analytical monitoring of the environment is necessary to obtain relevant data on the content of pollutants, including toxic ones. Oil products are components to be determined in the environment. Infrared spectrometric and fluorometric analytical methods are mainly used for monitoring of oil contamination in soil. Standard techniques of soil analysis for the determination of the content of oil products by using these methods are characterized by a relatively long sample pretreatment including the extraction of oil products from the sample with an organic solvent, evaporation and re-extraction (for the fluorometric detection), purification of the extract. In this case sample pretreatment takes at least 3 hours. The aim of this study was to evaluate the possibility of using a flow-through sample pretreatment method for the analysis of contaminated soils. A microcolumn of special design was used for the flow extraction of oil products from contaminated soils. The cartridges filled with aluminium oxide and conventional chromatographic columns were applied to the purification of extracts. IR spectrometry (device KN-2M) was used for the detection of oil products. It has been shown that the use of flow extraction in microcolumns can significantly reduce the analysis time (down to 1 h). In this case the efficiency of oil products extraction is higher than by using the standard pretreatment techniques. The proposed sample pretreatment method can be used in other types of analysis required the extraction of the target component from the solid sample before detection.

Key words: sample pretreatment, oils, soil analysis, chemical and analytical control, flow-through extraction, IR spectrometry

Основной стадией всех методов анализа является процесс пробоподготовки, который постоянно совершенствуется в поиске новых технических решений, направленных на повышение эффективности выделения анализируемых веществ. Главными способами извлечения органических токсикантов (ПАУ, фенолов, нефтепродуктов, пестицидов и др.) из почв являются: термодесорбция; жидкостная экстракция; экстракция в микроволновом поле, экстракция субкритической водой; сверхкритическая флюидная экстракция; парофазная экстракция. В современной практике экологического мониторинга для контроля содержания нефтепродуктов в почвах используют главным образом ИК-спектрометрический и флуориметрический методы анализа. При этом некоторыми исследователями показано, что применение ИК-спектрометрии является предпочтительнее, так как позволяет получить

более достоверные результаты за меньшее время по сравнению с флуориметрической методикой анализа (ПНД Ф 16.1:2.21-98) [1, 2]. В связи с этим ИК-спектрометрия была выбрана для оценки возможности применения проточного способа пробоподготовки при анализе нефтезагрязненных почв.

Известно, что системы проточного экстрагирования, к которым, в частности, относятся микроколонки, весьма перспективны для целей экстрагирования различных компонентов из почв. Микроколонка представляет собой полый цилиндр-контейнер с двумя завинчивающимися крышками, в каждой из которых имеется отверстие для прокачивания экстрагента. Вымыванию образца из контейнера препятствуют ацетатно-целлюлозные фильтры (Millipore), установленные на «входе» и «выходе» из колонки. Органический растворитель (экстрагент) прокачивается через колонку с помощью перистальтического насоса.

Эффективность экстрагирования нефтепродуктов оценивали при использовании стандартного образца почвы (ГСО 8673-2005 состава почвы, загрязненной нефтепродуктами) и модельного образца загрязненной почвы, приготовленного на основе ГСО 8702-2005 состава почвы (дерново-подзолистая тяжелосуглинистая почва) при добавлении дизельного топлива (ДТ летнее). Анализ нефтезагрязненных почв выполняли на основе методики ПНДФ 16.1:2.2.22-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии» при экстрагировании тетрахлорметаном. Масса анализируемых образцов почв составляла 1,0 г. Результаты анализа представлены в табл.

**Результаты экстрагирования нефтепродуктов из образцов почв с помощью различных методов
($n = 3, P = 0.95$)**

Образец	Содержание нефтепродуктов, мг/кг	
	встряхивание на шейкере	экстрагирование в микроколонке
ГСО 8673-2005 (песчаная почва, сертифицированное значение 5654 ± 325 мг/кг)	5000 ± 300	9560 ± 280
ГСО 8702-2005 (дерново-подзолистая тяжелосуглинистая почва)	1790 ± 50	7660 ± 160

Учитывая тот факт, что образец ГСО 8673-2005 состава почвы был сертифицирован на основе методики ПНДФ 16.1:2.2.22-98, предусматривающей экстрагирование на шейкере, не удивительно, что результаты анализа, полученные в случае пробоподготовки встряхиванием образца с экстрагентом на шейкере, показали наиболее близкие к сертифицированному значения по содержанию нефтепродуктов (88 %). Однако при сравнении результатов по содержанию нефтепродуктов в экстрактах, полученных при пробоподготовке в проточном режиме, видно, что они практически в два раза превышают сертифицированное значение. Таким образом, экстрагирование по стандартной методике ПНДФ 16.1:2.2.22-98 не позволяет полностью извлечь нефтепродукты из исследуемого образца. В случае образца, загрязненного дизельным топливом, наблюдается аналогичная тенденция. Подобное различие в результатах, полученных при использовании разных способов пробоподготовки, объясняется тем фактом, что при использовании микроколонки экстрагирование протекает при постоянном обновлении экстрагента.

На рис. 1 приведена кривая извлечения нефтепродуктов из стандартного образца почвы (ГСО 8673-2005).

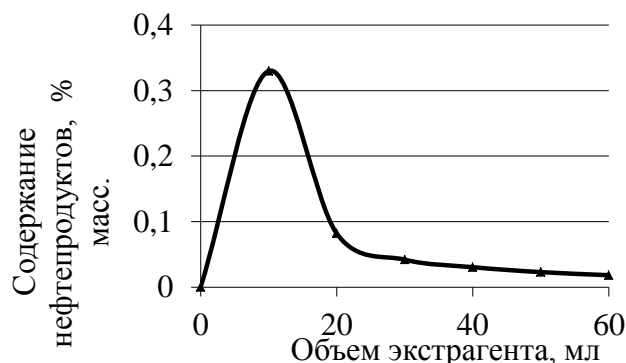


Рис. 1. Извлечение нефтепродуктов из стандартного образца почвы (ГСО 8673-2005) с применением микроколоники

Из рисунка видно, что для извлечения нефтепродуктов из образца загрязненной почвы достаточно 60 мин., в то время как экстрагирование по стандартной методике требует не менее 3 ч.

Таким образом, проточные способы экстрагирования позволяют быстро и эффективно извлекать нефтяные углеводороды из загрязненных почв, что важно при химико-аналитическом контроле загрязнения. Получаемый экстракт практически не требует дальнейшей очистки перед последующим анализом. Отделение полярных углеводородов, мешающих анализу возможно в режиме on-line с помощью специальных патронов с сорбентом (оксид алюминия).

Список литературы

1. Околеева А.А. Методы определения и расчета органических поллютантов в нефтезагрязненных почвах / А.А. Околеева, А.С. Карасева, И.А. Куницына // *Фундаментальные исследования*. 2011. № 8. С. 687–689.
2. Околеева А.А. Определение содержания нефтепродуктов в почвах инструментальными и ИК-спектральными методами / А.А. Околеева, Н.А. Рахимова, А.С. Мерзлякова, В.С. Авилова, Тьен Чунг Нгуен // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 5. С. 89–92

References

1. Okoleeva A.A. Metody opredeleniya i rascheta organicheskikh pollyutantov v neftezagryaznennykh pochvakh / A.A. Okoleeva, A.S. Karaseva, I.A. Kunitsyna // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2011. No 8. S. 687–689.
2. Okoleeva A.A. Opredelenie sodержaniya nefteproduktov v pochvakh instrumentalnymi i IK-spektralnymi metodami / A.A. Okoleeva, N.A. Rahimova, A.S. Merzlyakova, V.S. Avilova, Ten Chung Nguen // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2014. No 5. S. 89–92.

УДК 543'2'579'68

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ФОТОРЕАКТОРА НА ОСНОВЕ KrCl ЭКСИЛАМПЫ

Соколова Ирина Владимировна, д.р. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Вершинин Николай Олегович, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: nik_vershinin@mail.com

Исследование и поиск наиболее эффективных методов удаления органических токсикантов является важной задачей на сегодняшний день. Применение УФ излучение позволяет удалить широкий ряд органических соединений, или сделать возможной дальнейшую их биodeградацию в природных объектах. Изучены кинетические аспекты деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при помощи малогабаритного проточного реактора. В качестве источников излучения была использована KrCl – эксилампа с длинной волны излучения ($\lambda \sim 222$ нм). Концентрации исходных реагентов, а также основных фотопродуктов контролировались при помощи ВЭЖХ. Фотореактор модифицирован добавлением реактива Фентона и перекисью водорода. 2,4-Д (50 мг/л) полностью деградирует как в присутствии дополнительных окислителей так и без них. Эффективность деградации достигается при массовом соотношении перекиси и 2,4-Д 2:1. Применение фотореактора позволило провести деградацию 2,4-Д в течение 20 мин.

Ключевые слова: фотodeградация, 2,4-Д, эксилампы, перекись водорода.

KINETIC STUDY OF PHOTODEGRADATION 2,4-D BY PHOTOREACTOR BASED ON KrCl EXILAMP

Irina V. Sokolova, D.Sc., Professor, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: sokolova@phys.tsu.ru

Nikolay O. Vershinin, postgraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: nik_vershinin@mail.com

Research and find the most effective methods for removing organic toxicants is an important task for today. Application of UV radiation makes it possible to remove a wide range of organic compounds, or make it possible to further their biodegradation in natural objects. Kinetic aspects of degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, using a photoreactor was studied. The radiation sources was used KrCl - excilamp with a wavelength ($\lambda \sim 222$ nm). Concentration of initial reagents, as well as major photoproducts were controlled by HPLC. Adding modified photoreactor Fenton's reagent and hydrogen peroxide. 2,4-D (50mg / L) completely degraded in the presence of additional oxidants and without them. Degradation efficiency is achieved when the mass ratio of [H₂O₂] and [2,4-D] 2: 1. Application photoreactor allowed for the degradation of 2,4-D for 20 min.

Key words: photodegradation, 2,4-D, exilamps, hydrogen peroxide

В природе под действием солнечного света 2,4-Д может подвергаться фоторазложению. Известно, что процессы трансформации и разрушения органических веществ в экосистемах протекают под воздействием физико-химических и биологических факторов. Перспективной технологией для разрушения органических соединений является применение комбинации физико-химических методов, а также методов биodeградации. Фотохимическая трансформация хлорсодержащих ароматических гербицидов может сопровождаться дехлорированием, что делает продукты фотолиза менее устойчивыми к дальнейшему биоразложению [1]. Из-за повсеместного присутствия хлорфенолов в природных средах и их токсичных свойств, понятие кинетики и механизма процессов фотodeградации этих соединений категорически важно. Несмотря на большое количество публикаций, некоторые вопросы касательно механизма реакций фотodeградации требуют дальнейшего исследования.

В последнее время все больше внимания уделяется эксилампам в качестве источников света. Эксилампы как источники спонтанного излучения, являются сравнительно молодым семейством источников света. Они оказались достаточно недорогими источниками излучения (цена эксилампы, по крайней мере, на порядок меньше цены УФ- или ВУФ-лазера). Значительных успехов в исследовании и разработке эксиламп достигли ученые Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) [2].

При деградации 2,4-Д под действием УФ излучения KrCl (222 нм) наблюдается снижение концентрации исходного соединения практически до нуля. Скорость деградации зависит как от начальной концентрации 2,4-Д, так и от объема раствора, При добавлении перекиси водорода наблюдается увеличение степени деградации и скорости деградации

токсиканта. Эффективная деградация достигается при массовом соотношении $[H_2O_2]:[2,4-Д]$ 2:1 [3].

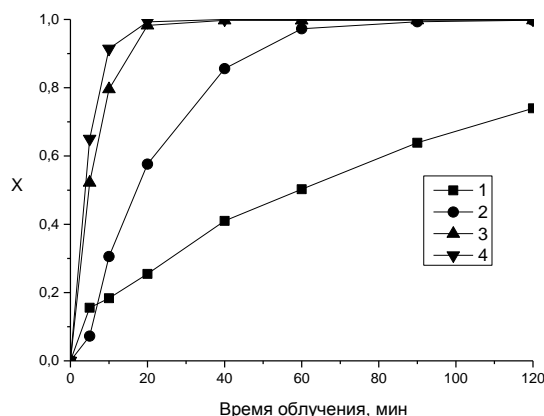


Рис. 1. Сравнение методов деградации водного раствора 50 мг/л 2,4-Д при: реакция Фентона без облучения (1); УФ облучением в фотореакторе на основе КгСІ эксилампы (2); с добавлением перекиси водорода (3); с добавлением перекиси водорода и реакции Фентона (4)

Как показано на рис. 1, при совмещении реактива Фентона и H_2O_2 наблюдается наибольший положительный эффект. Зависимость констант скоростей реакции деградации от экспериментальных условий представлена на рис. 2.

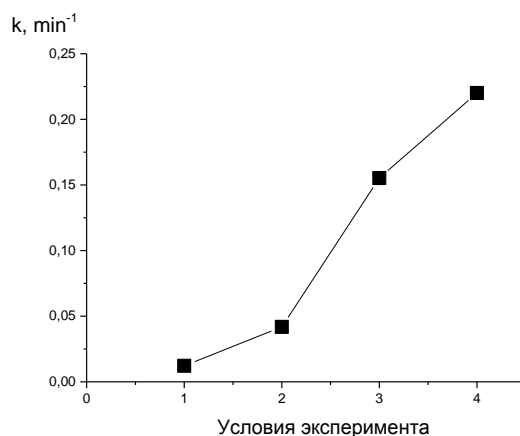


Рис. 2. Зависимость константы скорости деградации водного раствора 50 мг/л 2,4-Д при (1) действии реагента Фентона без УФ излучения; (2) только УФ излучение фотореактора; (3) при добавлении H_2O_2 100 мг/л; (4) при добавлении H_2O_2 и реактива Фентона

Таким образом, применение фотореактора на основе КгСІ эксилампы обеспечивает деградацию 2,4-Д в течение 20 мин. Анализ на общий органический углерод показал, что минерализация раствора изменяется не так динамично. Соответственно в растворе накапливаются фотопродукты, которые также подвергаются фотодеградации.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России), код проекта 1766.

Список литературы

1. Карасевич Ю.Н. Основы селекции микроорганизмов, утилизирующих синтетические органические соединения. М.: Наука, 1982. 144 с.
2. Бойченко А.М. / Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. Томск: STT, 2011. 512 с.
3. Murcia M.D. // Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / M.D. Murcia, N.O. Vershinin, N. Briantceva, M. Gomez, E. Gomez, E. Cascales, A.M. Hidalgo // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 266. P.356–367.

References

1. Karasevich J.N. Osnovi selekcii mikroorganizmov, utiliziruyuschich sinteticheskie organicheskie soedineniya. M.: Nauka, 1982. 144 s.
2. Boychenko A.M. / Ultrafioletovye I vakuumno-ultravioletovye exilampi: fizika, tehnika I primeniya / A.M. Boychenko, M.I. Lomaev, A.N. Panchenko, E.A. Sosnin, V.F. Tarasenko. Tomsk : STT, 2011. 512 s.
3. Murcia M.D. // Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / M.D. Murcia, N.O. Vershinin, N. Briantceva, M. Gomez, E. Gomez, E. Cascales, A.M. Hidalgo // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 266. P.356–367.

УДК 634.0.864

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ПРУДОВ-ШЛАМОНАКОПИТЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ КОМБИНАТОВ

Соловьев Владимир Валентинович, канд. техн. наук, доцент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: solovyovvv@ystu.ru

Филимонова Елена Ивановна, канд. техн. наук, доцент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

Смирнова Мария Александровна, студент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, E-mail: Supermanechka1@mail.ru

Красикова Мария Сергеевна, студент, Ярославский государственный технический университет, химико-технологический факультет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

Одной из задач химической промышленности является разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий переработки вредных производственных отходов, которые, неизбежно образуются даже на самых современных предприятиях, владеющих наиболее совершенными технологическими процессами. Проблема их утилизации до сих пор не решена и большая часть лигно-шламов сбрасывается в пруды накопители. Наличие воды, жирных, смоляных кислот, неомыляемых веществ и лигнина, как оказалось, способствует образованию прочной и трудно расслаивающейся эмульсии. В этой связи, дальнейшие исследования были направлены на поиск простых и доступных методов разрушения стойкой эмульсии и выделения отдельных компонентов, наиболее ценными из которых являлись – лигнин и сырое талловое масло.

Ключевые слова: пруды-шламонакопители, отходы, сырое талловое масло, лигнин, утилизация.

DEVELOPMENT OF THE RECYCLING PROCESS OF PULP AND PAPER MILLS CONTAINMENT PONDS

Vladimir V. Solovev, Ph.D., Associate Professor, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: solovyovvv@ystu.ru

Elena I. Filimonova, Ph.D., Associate Professor, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia.

Mariya A. Smirnova, student, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia, E-mail: Supermanechka1@mail.ru

Mariya S. Krasikova, student, Yaroslavl State Technical University, Chemical and Technological Faculty, 88, Moskovsky Avenue, Yaroslavl, 150023, Russia.

One of the objectives of the chemical industry is the development of resource and energy saving technologies for recycling of harmful industrial waste, which, inevitably formed on even the most modern enterprises, which owns the most advanced technological processes. The problem of their utilization is still not solved and a large part of ligno-sludge is discharged into the ponds drives. The presence of water, fat, resin acids, unsaponifiable matters and lignin, as it turned out, promotes the formation of strong and difficult stratifying emulsion. In this respect, further research was aimed at the search of simple and accessible methods of destruction of stable emulsions and separate components, the most valuable of which was - lignin and raw tall oil.

Key words: pulp and paper, waste, crude tall oil, lignin, utilization.

Одной из задач химической промышленности является разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий переработки вредных производственных отходов, которые, неизбежно образуются даже на самых современных предприятиях, владеющих наиболее совершенными технологическими процессами. К таким отходам можно отнести шлам-лигниновые отходы (ШЛО), присутствующие практически на всех целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК) России. Проблема их утилизации является достаточно острой, так как они представляют собой угрозу экологической безопасности для населения в районах их расположения. Количество ШЛО, накопленных в шламоотвалах, достигло более 20 млн. т. Сегодня пруды накопители (шламоотвалы) пытаются ликвидировать путем постепенного сжигания в специально сконструированных для этого печах. Однако объемы ежегодной утилизации не велики, и составляют от 20 до 50 тыс.т. Таким образом, степень накопления лигносодержащих отходов на десятки порядков выше, чем степень их утилизации, не говоря уже об использовании их углеводородного потенциала. На целом ряде ЦБК Архангельской области лигносодержащие отходы представляют собой крупный техногенный источник лигнина, жирных и смоляных кислот таллового масла, неомыляемых веществ, последние из которых по своим физико-химическим свойствам стоят ближе всего к углеводородам нефти (в особенности к её дизельной и газойлевой фракции, выделяемых в ходе первичной переработки нефти). Так как пруды накопители находятся на открытых площадках, то в отходах помимо выше перечисленных веществ содержится: вода, примеси песка, ила, земли и прочих примесей техногенного характера – мусора. Если от всех этих примесей шлам-лигниновые отходы легко отделяются методами отстаивания, фильтрования, центрифугирования, то разделение оставшейся смеси природных углеводородов представляет определённые трудности[1].

Наличие воды, жирных, смоляных кислот, неомыляемых веществ и лигнина, как оказалось, способствует образованию прочной и трудно расслаивающейся эмульсии, которая даже после нагревания и выдерживания при температуре близкой к 100 °С медленно расслаивалась.

В этой связи, дальнейшие исследования были направлены на поиск простых и доступных методов разрушения стойкой эмульсии и выделения отдельных компонентов, наиболее ценными из которых являлись – лигнин и сырое талловое масло.

Оба этих продукта являются товарными, и выпускаются как целлюлозно-бумажными комбинатами, так и гидролизными заводами.

Для выделения лигнина и сырого таллового масла из эмульсии ЛСО на первом этапе исследований был опробован метод использования различных растворителей как алифатической, так и ароматической природы, а также широко применяемых в промышленности: ДМФА, ДМСО, фурфурола, нефтяного сольвента и скипидара [2].

В результате исследований было найдено, что алифатические растворители в силу сходства молекулярного строения преимущественно растворяют компоненты сырого

таллового масла – жирные кислоты, и сравнительно плохо растворяют лигнин, однако проявляют низкую избирательность.

Хорошую растворяющую способность, но низкую селективность показывают также ДМСО, ДМФА и прочие подобные вещества.

Ароматические растворители имели хорошие показатели по извлечению лигнина как вещества ароматической структуры, в том числе и точки зрения их селективности.

Наилучшие результаты были показаны при применении спиртов нормального строения (пропилового и бутилового), которые при объемном соотношении ЛСО : спирт 1 : 1 и температуре проведения процесса 30–40 °С, позволили практически полностью отделить лигнин от основной массы сырого таллового масла, воды и механических примесей.

Список литературы

1. Чернова И.К. Лесохимия и подсочка / И.К. Чернова, В.В. Соловьев, Г.Н. Кошель, Б.Н. Бычков. М.: Экспресс-информ. 1986. № 2. С.8–9.
2. Соловьев В.В., Чернова И.К., Соболева Л.М., Филимонова Е.И., Бычков Б.Н. // Химическая промышленность. 2001. № 7. С. 25–29.

References

1. Chernova I.K. Lesohimiya i podsochka / I.K. Chernova, V.V. Solov'ev, G.N. Koshel', B.N. Bychkov. M.: 'Ekspress-inform. 1986. No 2. S.8–9.
2. Solov'ev V.V, Chernova I.K., Soboleva L.M., Filimonova E.I., Bychkov B.N. // Himicheskaya promyshlennost'. 2001. No 7. S. 25–29.

УДК 543.55+543.05+543.3

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ЖЕЛЕЗА(III), МЕДИ (II) И МАРГАНЦА(II) ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Тё Анастасия, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: injurious_girl@mail.ru

Скворцова Лидия Николаевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Захарова Эльза Арминовна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ООО «НПП «Томьаналит», 634021, Россия, г. Томск, пр. Фрунзе, 240а/14, E-mail: elaz38@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания высокочувствительных методик определения форм мышьяка(III, V) в водах различного происхождения.

Цель работы: заключалась в поиске оптимальных условий отделения мешающих ионов железа(III), меди(II) и марганца(II) методом ионного обмена для последующего определения форм мышьяка(III, V) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Методы исследования: инверсионная вольтамперометрия (анализатор ТА-4), ионная хроматография (хроматограф ICS 5000 (USA), атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ААС).

Результаты: с применением математического моделирования найдена оптимальная кислотность (рН 1,5) для удаления из раствора ионов Fe(III), Cu(II) и Mn(II) на сильнокислотных катионитах при определении различных форм As(III, V) методом ИВ. На модельных растворах показано, что для устранения мешающего влияния ионов Fe(III), Cu(II) и Mn(II), присутствующих в водах различного происхождения, наряду со швейцарским картриджом, заполненным сульфокатионитом, могут быть использованы сульфокатиониты КУ–2–8 (Россия) и Pirolite C100 (Великобритания). Разработанная методика пробоподготовки была протестирована при анализе питьевых и снеговых вод на содержание мышьяка (III, V) методом ИВ. Правильность методики доказана

сравнением результатов анализа, полученных разными методами по t-критерию. Для сравнения применяли метод ионной хроматографии (определение As(V)), метод ААС с электротермической атомизацией (общий As).
Ключевые слова: ионный обмен, мешающие ионы, мышьяк, метод инверсионной вольтамперометрии, питьевая вода.

THE USE OF ION EXCHANGE TO REMOVE THE INTERFERING Fe(III), Cu(II) IONS AND Mn(II) IN THE DETERMINATION OF DIFFERENT FORMS OF ARSENIC IN WATER BY STRIPPING VOLTAMMETRY

Anastasiya Te, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: injurious_girl@mail.ru

Lidia N. Skvortsova, Ph.D., Associate Professor of Analytical Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Elza A. Zakharova, Ph.D., Senior Research Scientist of Limited Liability Company «Research and Production Enterprise Tomanalyt», 240a/14, Frunze Avenue, Tomsk, 634021, Russia, E-mail: elaz38@mail.ru

Relevance of the work is justified by the need to develop highly sensitive techniques for As(III, V) detection in different waters.

The main aim of the study: the search of optimal conditions for removal of interfering ions Fe(III), Cu(II) and Mn(II) by ion exchange followed by the determination of As(III, V) by stripping voltammetry.

The methods used in the study: stripping voltammetry (analyzer TA-4, TomAnalyt, Russia), ion chromatography (Thermo Scientific Dionex ICS-5000+ HPIC, USA), electrothermal atomic absorption spectroscopy.

The results: mathematical modeling was used to determine the optimal pH (1.5) for removal of Fe(III), Cu(II) и Mn(II) ions from a solution using strong-acid cation-exchange resin to make it possible to detect As(III, V) by stripping voltammetry. It was shown using simulating solutions that the sulphocationite KU-2-8 (Russia) and PiroliteC100 (UK) as well as Swiss sulphocationite cartridge can be used to eliminate interference of Fe(III), Cu(II) и Mn(II) ions, present in different waters. The developed sample preparation technique has been tested in the analysis of drinking and snow water for As(III, V) by stripping voltammetry. The accuracy of the technique has been confirmed by the analysis of results obtained with different methods using t-criteria. The following methods have been used for the result comparison: ion chromatography (for the As(V) determination) and electrothermal atomic absorption spectroscopy (determination of total As(V)).

Key words: ion exchange, interfering ions, arsenic, stripping voltammetry, water.

В связи с высокой токсичностью соединений мышьяка, его содержание в объектах окружающей среды подлежит обязательному контролю [1]. ПДК мышьяка в воде составляет 0,01 мг/л, поэтому для его определения особую роль играет один из высокочувствительных методов анализа – метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) [2]. В питьевой воде определению мышьяка мешают ионы Fe(III), Cu(II) и Mn(II), присутствующие в значительно больших количествах, чем мышьяк. Поскольку данные ионы находятся в воде преимущественно в катионной форме, а неорганический As(III, V) – в кислородсодержащих анионных формах, для их отделения можно использовать метод ионного обмена [3].

В настоящей работе представлены результаты оценки возможности отделения Cu(II), Fe(III) и Mn(II) с применением сильнокислотных катионитов для определения различных форм мышьяка методом ИВ.

В качестве фонового электролита при определении мышьяка применяют Na₂SO₃, а кислотность среды создавали раствором HCl (0,1–0,01 М), а исследуемые мешающие ионы могут образовывать хлоридные и гидроксокомплексы. Посредством расчёта мольных долей различных форм проведена оценка состояния ионов Cu(II), Fe(III), Mn(II) и As(III, V) с целью оптимизации концентрации HCl. Для разделения выбрано pH = 1,5, при котором мешающие катионы находятся в растворе с наибольшим зарядовым числом, а мышьяк (III, V) – в форме анионов. Отделение мешающих ионов осуществляли прокачиванием модельного раствора с помощью шприца через картридж (Швейцария) или пропуская через ионообменную

колонку, заполненную сульфокатионитами КУ–2–8 (Россия) или Pirolite C 100 (Великобритания) со скоростью 1 мл/мин. Иониты КУ–2–8 и Pirolite C 100 были исследованы с целью создания отечественных картриджей.

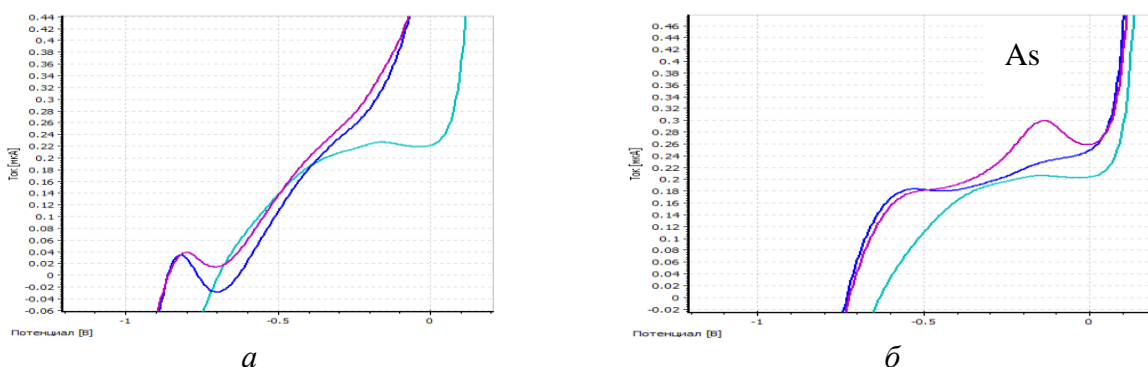


Рис. 1. Вольтамперограмма As(III): а – в присутствии Cu(II); б – после ионообменного отделения Cu(II)

В присутствии мешающих ионов аналитический сигнал As(III) сильно искажён, либо отсутствует вовсе. На рисунке приведен пример вольтамперограмм As(III) в присутствии Cu(II) и после её удаления. Видно, что после удаления Cu(II) пик As(III) восстанавливается. Аналогичное влияние наблюдается и в присутствии других мешающих ионов.

Результаты определения различных форм мышьяка в модельных растворах после ионообменного отделения мешающих ионов свидетельствуют (табл.) о том, что все ионообменные системы подходят для отделения ионов Fe(III), Cu(II) и Mn(II) от ионов As(III, V).

Результаты определения различных форм мышьяка в модельном растворе после ионообменного отделения мешающих ионов

Ион	Соотношения		Введено, мг/л		Найдено, мг/л					
	Me:As (III)	Me:As (V)	As (III)	As (V)	картридж (Швейц)		КУ–2–8		Purolite C100	
Fe	500:1	200:1	0,004	0,01	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Mn	25:1	10:1			0,0040	0,00987	0,00390	0,0091	0,0039	0,01004
Cu	25:1	10:1			±	±	±	±	±	±
					0,0002	0,00012	0,00013	0,0015	0,0002	0,00013

Разработанная методика пробоподготовки применена для определения форм мышьяка(III, V) при анализе питьевой и снеговой вод методом ИВ. Правильность методики доказана сопоставлением результатов определения мышьяка в водах разными методами: As(V) – методом ионной хроматографии, As(III+V) – методом ААС с электротермической атомизацией.

Выводы:

- 1) разработана методика ионообменного отделения мешающих ионов Fe(III), Cu(II) и Mn(II) при определении As(III, V) в питьевой и снеговой водах методом ИВ;
- 2) сульфокатиониты КУ–2–8 и Pirolite C100 перспективны для создания на их основе отечественных ионообменных картриджей.

Список литературы

1. Dangleben N.L., Skibola C.F., Smith M.T. // Environ. Health. 2013. Vol. 12. P. 2–15.
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. Vol. 17. P. 1835–1840.
3. Yang Song, Greg M. Swain Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 593. P. 7–12.

УДК 66.081.3:547.56

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕЗОРЦИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Харитоновна Людмила Алексеевна, канд. хим. наук, преподаватель кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», факультет, 394000, Россия, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а,
E-mail: h_1_a@mail.ru

Никулин Сергей Саввович, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, Воронежский государственный университет инженерных технологий, факультет экологии и химической технологии, 394036, Россия, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru

Пугачева Инна Николаевна, канд. техн. наук, доцент кафедры инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, факультет экологии и химической технологии, 394036, Россия, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, E-mail: eco-inna@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена возрастанием требований к контролю за состоянием водных бассейнов и внедрением новых схем очистки фенолсодержащих сточных вод производств, позволяющих полностью ликвидировать сбрасываемые загрязненные воды в поверхностные водоемы.

Цель работы: заключалась в исследовании процесса концентрирования резорцина методами сорбции пористым полимерным материалом на основе пенополиуретана и экстракции трибутилфталатом (ТБФ).

Методы исследования: методы концентрирования – сорбция и экстракция, фотоэлектроколориметрия.

Результаты: методом математического планирования эксперимента установлено влияние процентного содержания ТБФ в модифицированной таблетке эластичного пенополиуретана (ППУэ), pH, температуры, времени экстракционно-сорбционного извлечения на степень извлечения резорцина из водной среды. Установлено, что модифицирование пенополиуретана трибутилфосфатом повышает извлечение резорцина из водных сред до 98 %.

Ключевые слова: резорцин, экстракционно-сорбционное извлечение, пенополиуретан, трибутилфосфат.

RESORCINOL METHOD OF EXTRACTING FROM THE AQUEOUS MEDIUM

Ludmila A. Kharitonova, Ph.D., Lecturer, Department of Physics and Chemistry, Military Training and Research Center of the Air Force, “Air Force Academy. Professor N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin”, Department, 54a, Old Bolsheviks Street, Voronezh, 394000, Russia, E-mail: h_1_a@mail.ru

Sergey S. Nikulin, D.Sc., Professor of the Department of Organic Synthesis Technology and macromolecular compounds, Voronezh State University of Engineering Technology, Department of Environment and Chemical Technology, 19, Revolution Avenue, Voronezh, 394036, Russia,
E-mail: nikulin_sergey48@mail.ru

Inna N. Pugacheva, Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Voronezh State University of Engineering Technology, Department of Ecology and Chemical Technology, 19, Revolution Avenue, Voronezh, 394036, Russia, E-mail: eco-inna@yandex.ru

Relevance of the work is due to an increase in the requirements for monitoring the state of water basins and the introduction of new schemes phenolic wastewater treatment plants, allowing completely eliminate contaminated water discharged into surface waters.

Objective: was to study the process of concentration of resorcinol methods sorption porous polymeric material based on polyurethane and extraction tributylfталатом (TBP).

The methods used in the study: methods of concentration – sorption and extraction, photoelectrocolorimeter.

The results: The method of mathematical planning of the experiment established the influence of the percentage of TBP in the modified tablet flexible polyurethane foam (PPUe), pH, temperature, time of extraction and sorption on the recovery of resorcinol from an aqueous medium. It is found that the modification of polyurethane foam tributyl phosphate extraction increases resorcinol from aqueous media up to 98 %.

Key words: resorcinol, extraction and sorption extraction, polyurethane foam, tributyl.

В результате функционирования предприятий, связанных с производством красителей, пластмасс, пестицидов, коксохимических и нефтехимических заводов токсичные фенолы

попадают в природные водоемы, резко ухудшая их экологическое состояние и органолептические свойства воды. Токсичность фенольных соединений различна, содержание их в сточных водах определяется технологией производства и регламентируется предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Точное определение фенолов в водной среде на уровне ПДК включает предварительное концентрирование.

Предметом исследований являлось изучение концентрирования резорцина методами сорбции и экстракции с применением эластичного пенополиуретана (ППУэ) и эффективного экстрагента трибутилфосфата (ТБФ) [1, 2]. Для экстракционно-сорбционного извлечения в 20 см³ водного раствора резорцина вводили модифицированную таблетку эластичного пенополиуретана, модифицированного трибутилфосфатом и встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин до установления межфазного равновесия. После расслаивания фаз отбирали равновесный водный раствор, содержание резорцина в котором определяли фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре марки КФК-2 при длине волны $\lambda = 400$ нм.

Для процесса экстракционно-сорбционного извлечения резорцина из водных сред применили планирование эксперимента по схеме греко-латинского квадрата 4×4. Было исследовано влияние на процесс четырех факторов: А – рН водного раствора; В – процентное содержание ТБФ в модифицированной таблетке ППУэ, % мас.; С – время контакта, мин; D – температура, °С. В качестве функции отклика выбрана степень извлечения резорцина из водной среды (R, %). Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что наибольшая степень извлечения резорцина из водной среды достигается при рН = 2, процентном содержании ТБФ в модифицированной таблетке ППУэ 67 % мас., времени контакта 60 минут, температуре 20 °С.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- получено регрессионное уравнение, описывающее влияние рН водного раствора, процентного содержания ТБФ в модифицированной таблетке ППУэ, времени экстракционно-сорбционного извлечения и температуры процесса на полноту извлечения резорцина из водных сред

$$R = 5,45 \cdot 10^{-5} \cdot (79,65 - 8,76 a) \cdot (-52,05 + 2,64 b - 0,021 b^2) \cdot (21,78 + 0,13 c) \cdot (51,66 - 0,90 d)$$

- с помощью математического планирования эксперимента установлено, что наибольшая степень извлечения резорцина из водной среды достигается при рН = 2, процентном содержании ТБФ в модифицированной таблетке ППУэ 67 % мас., времени контакта 60 минут, температуре 20 °С;

- установлено, что модифицирование пенополиуретана трибутилфосфатом повышает извлечение резорцина из водных сред до 98 %.

Список литературы

1. Медведева О.М., Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Иванов В.А., Шпигун О.А. Сорбция карбоновых кислот на пенополиуретанах // Вестник МГУ, Сер. «Химия». 2002. Т.43, № 1. С. 25–27.
2. Калинкина С.П., Суханов П.Т., Коренман Я.И. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана // Химия и технология воды. 2002. Т.24, № 3. С. 257–260.

References

1. Medvedeva O.M., Myshak E.N., Dmitrienko S.G., Ivanov V.A., Shpigun O.A. Sorbciya karbonovyh kislot na penopoliiuretanah // Vestnik MGU, Ser. «Himiya». 2002. T. 43, No 1. S. 25–27.
2. Kalinkina S.P., Suhanov P.T., Korenman Ya.I. 'Ekstrakcionno-sorbcionnoe izvlechenie naftolov iz vodnyh sred s primeneniem penopoliiureтана // Himiya i tehnologiya vody. 2002. T. 24, No 3. S. 257–260.

УДК 544.35

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ

Цыро Лариса Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: tsyro@xf.tsu.ru

Александрова Светлана Яковлевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alsya8@ya.ru

Унгер Феликс Гергардович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: felix.unger@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена тем, что минеральные воды по происхождению бывают как природными, получаемыми из природных источников, так и искусственными, получаемыми путем растворения в питьевой воде некоторых минеральных солей с насыщением ее углекислотой. Искусственная минерализация осуществляется путем насыщения необходимыми солями для воды данной марки предварительно очищенной водопроводной воды. Производство искусственной минерализованной воды – это широкомасштабный процесс, позволяющий получать воду, которая отвечает определенным требованиям ГОСТа. Однако не все характеристики воды могут учитываться этими требованиями.

Цель работы: оценка возможностей методов исследования для контроля качества минеральной воды.

Методы исследования: фотонная корреляционная спектроскопия, электронный спиновый резонанс.

Результаты: показано, что в образцах, поступающих в продажу, размеры частиц дисперсной фазы и количество спиновых центров существенно превышают данные показатели для природной воды из скважины, что может свидетельствовать об искусственной минерализации торговых вод.

Ключевые слова: минеральная вода, фотонная корреляционная спектроскопия, размер частиц, метод электронного спинового резонанса.

QUALITY CONTROL OF MINERAL WATER

Larisa V. Tsyro, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: tsyro@xf.tsu.ru

Svetlana Ya. Aleksandrova, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alsya8@ya.ru

Feliks G. Unger, D.Sc., Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: felix.unger@yandex.ru

Relevance of the work due to the fact that mineral waters by origin happen as natural, derived from natural sources, as well as artificial, prepared by dissolving in the drinking water of some mineral salts with the saturation with carbon dioxide. Artificial mineralization is carried out by saturating the necessary salts for water this brand pre-purified tap water. Production of artificial saline water – a large-scale process, which yields water that meets certain requirements of GOST. However, not all the characteristics of the water can be taken into account these requirements.

The main aim of the study: assessment of the capabilities of methods used in the study to control the quality of mineral water.

The methods used in the study: photonic correlation spectroscopy, electron spin resonance.

The results: It's shown that in the samples that arrive in sale, the sizes of particles in a disperse phase and quantity of spin centers substantially exceed these indexes of natural water from a mining hole, that can indicate an artificial mineralization of trading waters.

Key words: mineral water, photonic correlation spectroscopy, size of particles, the electron spin resonance method

Питьевые минеральные воды содержат определенное количество минеральных солей, обладают специфическими газовым составом, повышенным содержанием биологически активных микрокомпонентов, определенной температурой, кислотностью, радиоактивностью и другими параметрами. Минеральные воды имеют общую

минерализацию свыше 1 г/л и используются в лечебных и промышленных целях [1]. Все лечебные свойства минеральных вод в рамках терапевтического действия определяются исключительно ионным составом, который весьма разнообразен у различных источников.

Обычно к минеральным питьевым водам относят только лечебно-столовые (минерализация от 1 до 10 г/л) и лечебные воды (минерализация 10–15 г/л), представителями которых и являются минеральные воды, выбранные нами в качестве объектов исследования.

Минеральные воды поступают в торговую сеть в стеклянных или пластиковых бутылках различной емкости, с этикетками, на которых, кроме обычной маркировки, указывается химический состав воды, ее назначение.

В минеральной воде, которая содержит большое количество солей, допускается образование естественного осадка. Процессы осаждения в таких системах можно зафиксировать методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Проведенные эксперименты показывают, что уже при комнатной температуре в минеральной воде торговой марки № 1 присутствуют частицы дисперсной фазы, размеры которых колеблются в пределах 34–264 нм.

Сопоставление данных, полученные методом ФКС для образцов минеральной воды торговой марки № 1 от разных изготовителей и природной воды из скважины, свидетельствует о том, что размер частиц дисперсной фазы существенно отличается – для всех образцов радиус частиц превышает аналогичный показатель для природной воды примерно в 2,5–8 раз. Анализ гистограмм распределения интенсивностей светорассеяния и массового распределения частиц для минеральной воды торговой марки № 1 от изготовителя 1Б и природной воды из скважины показал, что общее содержание частиц в образце из скважины существенно ниже, чем в других образцах, наблюдается отсутствие частиц малых размеров. Такие различия могут говорить о том, что в минеральных водах, поступающих в продажу присутствуют дисперсные частицы в значительно больших концентрациях, чем в природной воде, взятой из источника. Помимо этого, полидисперсность образцов минеральной воды, поступающей в продажу, намного выше, чем природной. В связи с этим можно говорить о происхождении минеральной воды.

В таблице приведены результаты исследования методами ФКС и электронного спинового резонанса (ЭСР) ряда образцов минеральной воды торговых марок № 2.1 – 2.3. Для данных вод у нас нет природного аналога, поэтому есть возможность сравнить полученные результаты только между собой.

Минеральные воды торговых марок № 2.1 – 2.3 используются в лечебной практике в основном при двух температурах 20 и 40 °С. Эксперименты, проведенные методом ФКС, показывают, что уже при 20 °С фиксируются частицы со средневзвешенными радиусами от 15 до 170 нм. С ростом температуры (40 °С) увеличивается радиус частиц от 45 до 350 нм. Наблюдается уменьшение времени накопления на спектрометре с ростом температуры, что связано с увеличением числа частиц в исследуемой системе.

Данные таблицы показывают различия в минеральной воде торговых марок № 2.1 – 2.3 по размеру частиц и количеству спиновых центров (СЦ) в осадках одной и той же торговой марки от разных изготовителей. Для торговой марки № 2.1 по этим показателям получается существенная разница, что может свидетельствовать о разном происхождении этих вод, аналогично для торговых марок № 2.2 и № 2.3. Для торговой марки № 2.2 от разной даты розлива также наблюдаются расхождения, что является отражением технологического процесса производства данных вод, несмотря на соответствие этих вод ГОСТу.

Для просроченных образцов наблюдаются те же самые закономерности, что и для минеральной воды торговой марки № 1, что свидетельствует об общности протекающих в этих системах процессов. Несмотря на то, что нами были исследованы минеральные воды в стеклянной и пластиковой упаковке, нельзя дать однозначный ответ на вопрос: какая тара лучше?

Результаты анализа минеральной воды торговых марок № 2.1 – 2.3 методами ФКС и ЭСР

Торговая марка	Изготовитель	Тара	r, нм		C _{сц} ·10 ⁻²⁰ , спин/г
			20 °С	40 °С	
№ 2.1	2.1А	пластиковая	70 ± 26	120 ± 40	0,52
	2.1Б	пластиковая	16 ± 3	45 ± 5	3,37
№ 2.2	2.2А	стеклянная, 05.09 г.	110 ± 39	198 ± 30	2,76
		стеклянная, 12.09 г.	74 ± 17	156 ± 15	13,36
		пластиковая	49 ± 16	141 ± 23	5,85
	2.2Б	стеклянная	73 ± 21	126 ± 20	3,62
		пластиковая	59 ± 25	174 ± 27	6,43
	2.2В	стеклянная	77 ± 17	227 ± 19	1,48
2.2Г	пластиковая	73 ± 15	118 ± 29	4,62	
№ 2.3	2.3А	стеклянная	74 ± 22	120 ± 15	12,35
		пластиковая	60 ± 7	108 ± 8	4,32
		пластиковая ¹	не определен	не определен	2,44
		стеклянная ¹	не определен	не определен	–
		стеклянная ²	61 ± 23	169 ± 20	13,20
	2.3Б	пластиковая	77 ± 15	115 ± 21	8,83
2.3В	стеклянная	170 ± 62	347 ± 73	6,19	

r – радиус частиц; 20 и 40 °С – температура опыта

¹ образец с истекшим сроком годности, хранившийся в разгерметизированной бутылке

² образец с истекшим сроком годности, хранившийся в герметизированной бутылке

Выводы.

Методами ФКС и ЭСР для минеральной воды торговой марки № 1, показано, что в образцах, поступающих в продажу, размеры частиц дисперсной фазы и количество спиновых центров существенно превышают данные показатели для природной воды из скважины, что может свидетельствовать об искусственной минерализации вод.

Для образцов минеральной воды торговых марок № 2.1 – 2.3, поступающих в торговую сеть от разных изготовителей, методами ФКС и ЭСР показано, что по изученным характеристикам (размер частиц и количество СЦ) это воды разного происхождения.

Совместное использование методов ФКС и ЭСР дает возможность путем сравнения характеристик дисперсий природных минеральных вод и их торговых аналогов установить их природное или искусственное происхождение, а для вод одной и той же торговой марки видеть различия в процессах получения вод.

Список литературы

1. Широкова В.А. Пресные и минеральные воды Сарепты // Природа. 2006. № 8. С. 31–36.

References

1. Shirokova V.A. Presnye i mineralnye vody Sarepty // Priroda. 2006. No 8. S. 31–36.

УДК 581.192

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ

Шелег Екатерина Сергеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: katya.3320@mail.ru

Батанина Анастасия Андреевна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: slastenka2709@mail.ru

Рабцевич Евгения Сергеевна, аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью исследования элементного состава растительного сырья, используемого для получения лекарственных средств. Растения являются лучшими природными источниками макро- и микроэлементов, играющих важную роль в биогенезе биологически активных веществ. Элементы, входящие в состав комплексных и металлоорганических соединений, характеризуются высокой функциональной активностью. Они хорошо усваиваются организмом человека.

В элементном анализе растений перспективно применение метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии, позволяющего одновременно определять в сложных по составу пробах большой круг элементов с пределами обнаружения на уровне 0,01–1 ppm и относительной погрешностью (δ), не превышающей 20 % отн. Основным источником погрешности является процедура пробоподготовки, включающая высушивание проб до постоянной массы, озоление, разбавление зольного остатка графитовым порошком, введение стабилизирующих буферов и т.д. Стадия озоления ведет не только к разложению органического вещества растительных проб, но и концентрированию как макро-, так и микроэлементов. Концентрирование последних благоприятно для анализа, а накопление макроэлементов в анализе приводит к «матричному эффекту», который, занижая либо увеличивая аналитические сигналы определяемых микроэлементов, существенно влияет на качество проводимых анализов. Возникает необходимость предварительной оценки содержания основных элементов зольного остатка с тем, чтобы в процедуру пробоподготовки ввести соответствующие корректирующие стадии.

Цель работы заключалась в разработке способов пробоподготовки и оптимизации условий проведения анализа лекарственных растений методами атомной спектроскопии

Методы исследования: дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), спектрофотометрия, ИК-спектроскопия.

Результаты: предложены эффективные способы пробоподготовки и разработаны методики определения более 30-ти элементов в лекарственных растениях, проведена их предварительная метрологическая аттестация.

Ключевые слова: лекарственные растения, элементы, анализ, методика выполнения измерений, пробоподготовка, атомно-эмиссионная спектроскопия.

SPECTRAL ANALYSIS OF MEDICINAL PLANTS OF THE SIBERIAN FLORA

Ekaterina S. Sheleg, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: katya.3320@mail.ru

Anastasia A. Batanina, undergraduate student of Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: slastenka2709@mail.ru

Evgeniy S. Rabtsevich, postgraduate student of Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia,
E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Relevance of the work is determined by the need to study the elemental composition of plant materials used to obtain medicinal products. Plants are the best natural sources of macro- and micronutrients that play an important role in the biogenesis of biologically active substances. The elements that make up the complex and organometallic compounds are characterized by high functional activity. They are well absorbed by the body.

In the elemental analysis of plants prospective application method of arc atomic emission spectrometry, allowing simultaneous determination in complex samples a large range of elements with detection limits at the level of 0,01–1 ppm and a relative error (δ) of not more than 20 % rel. The main source of error is the procedure of sample preparation, including drying samples to constant weight, pressurized digestion, dilution bottom ash graphite powder, the introduction of stabilizing buffers, etc. The stage of the pressurized digestion leads not only to the decomposition of organic substances of plant samples, but also to the concentration of both macro and micronutrients. The concentration of the latter is favorable for analysis, but the accumulation of macronutrients in the analyte leads to a "matrix effect", which affects significantly the quality of the analyses lowering or increasing the analytical signals of the designated minerals. There is a necessity of the preliminary assessment of the content of basic elements of the ash residue to add the appropriate corrective stage to the procedure of sample preparation.

The aim of the study is to develop methods of sample preparation and optimization of conditions for the analysis of medicinal plants by atomic spectroscopy

The methods used in the study: atomic emission spectroscopy with direct arc with application of multichannel analyzer of emission spectra (DAES with MAES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS), atomic absorption spectrometry (AAS), spectrophotometry, infrared spectroscopy.

The results: proposed effective methods of sample preparation and methods of determination of more than 30 elements in medicinal plants, their preliminary metrological certification have been done held.

Key words: medicinal plants, elements, analysis, method of measurement, sample preparation, atomic emission spectroscopy.

Скрининговый анализ зольных остатков лекарственных растений проводили методом эмиссионной спектрометрии с использованием комплекса «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), (НПО «Оптоэлектроника», Россия). *Пробоподготовка:* высушенные пробы массой 0,2500–0,5000 г помещали в предварительно прокаленные и взвешенные кварцевые тигли, добавляли 20 мкл H₂SO₄ (конц.). Озоление проводили в муфельной печи до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 450–500 °С. Охлажденные тигли взвешивали, а минеральный остаток тщательно перемешивали до однородного состояния и разбавляли последовательно в 10 и в 100 раз графитовым порошком (ОСЧ-6-4). Аналогично проводили холостой опыт без добавления пробы растений. Для достоверности проводимых анализов устанавливали содержание основных (матричных) элементов в зольных остатках растений и оценивали их влияние на правильность определения контролируемых примесей. Количественное определение щелочных металлов проводили из растворов зольных остатков методом пламенной фотометрии на спектрометре «SOLAAR серии S» производства «Thermoelectron» (США). Содержание элементов основы в золе растений на примере *Agrimonia pilosa* представлены в табл.

Содержание матричных элементов (мкг/г) в золе *Agrimonia pilosa*

Район сбора	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Si	Zn
г. Томск	950	90750	3640	186570	22420	2150	15300	4240	4900
г. Колпашево	3850	124410	7950	174520	31610	1790	16000	28150	1690
г. Абакан	270	135300	8000	149760	33890	1740	12790	19680	1230

Погрешность определения не превышает 10 % отн.

Как следует из данных таблицы, зола растений состоит, главным образом, из следующих элементов (в порядке убывания их в пробах): K > Ca > Mg > Si > P > Fe > Zn. Причем содержание калия и кальция значительно превосходит содержание других элементов. Имея низкие потенциалы ионизации, они могут оказывать существенное влияние на процессы, протекающие в плазме дугового разряда.

Характер испарения контролируемых элементов зависит не только от физико-химических свойств элементов основы, но и от формы существования их в зольном остатке. С помощью ИК-спектроскопии с использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700» установлен анионный состав золы (рис. 1). Из рисунка видно, что основная полоса поглощения лежит в интервале 1450–1410 см⁻¹ и принадлежит карбонат-анионам CO₃²⁻, им

также соответствуют полосы поглощения 878 см^{-1} и 712 см^{-1} . Полоса поглощения $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ принадлежит фосфат-ионам PO_4^{3-} [1]. Таким образом, следует предположить, что основа золы растений представляет собой карбонаты калия и кальция с примесями фосфатов. В этом же виде, предположительно, находятся все остальные элементы. Результаты определения матричных элементов при различных степенях разбавления показали, что золу необходимо разбавлять графитом не менее чем в 100 раз. Проверка правильности проводилась по методу добавок. Однако определение примесей на уровне $1\text{--}100\text{ ppm}$ по большинству элементов дает заниженные результаты. Поэтому для учета матричных влияний и приведения состава проб в соответствие с составом государственных стандартных образцов СОГ-37 (ГСО 8487-2013), в стандартные образцы необходимо вводить корректирующие добавки в виде карбонатов калия и кальция в количестве, соответствующем их содержанию в пробах.

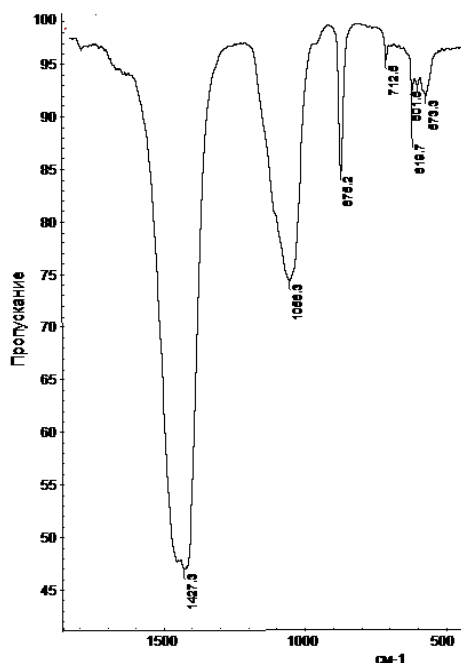


Рис. 1. ИК-спектры поглощения золы растений

Таким образом, в результате проведённых исследований отработаны процедуры аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов, заключающиеся в подборе вариантов способов подготовки проб, которые положены в основу разработки и аттестации спектральных методик [2, 3].

Настоящая работа выполнена в аккредитованном Томском региональном центре коллективного пользования (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.517686), Национального исследовательского Томского государственного университета (ТГУ).

Список литературы

1. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото // Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
2. Отмахов В.И. Методические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и Контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 245–249.
3. Отмахов В.И. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, №1. Часть 2. С. 82–85

References

1. Nakamoto K. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Nakamoto // Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
2. Отмахов В.И. Методические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и Контроль. 2005. Т. 9. No 3. С. 245–249.
3. Отмахов В.И. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / В.И. Отмахов, Е.В. Петрова // Западская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, No 1. Част' 2. С. 82–85

УДК 543.552.054.1:632.951

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

Шелковников Владимир Витальевич, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Бирюков Александр Александрович, ст. науч. сотр., Сибирский Физико-технический институт. Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, E-mail: abba1983@mail.ru

Анищенко Михаил Валерьевич, старший преподаватель кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания надежных, чувствительных, экспрессных и мобильных методов контроля содержания пестицидов в объектах окружающей среды.

Целью данной работы является создание сенсорного устройства (электрода) для определения фосфорсодержащего пестицида – карбофоса (действующее вещество – малатион $C_{10}H_{19}O_6PS_2$) вольтамперометрическим методом.

Методы исследования: вольтамперометрия, кондуктометрия, ИК-, УФ-спектроскопия, электронная микроскопия.

Результаты: В качестве основы для формирования индикаторного электрода использовали электропроводящий полимер – полианилин, допированный наночастицами золота. Полианилин получали методом окислительной полимеризации в солянокислом растворе при комнатной температуре. В качестве инициатора использовали персульфат аммония. После внесения инициатора, в раствор добавляли золотохлороводородную кислоту, при этом тетрахлораурат ион ориентировался относительно положительно заряженного азота полимерной цепи. Индикаторный электрод формировали путем нанесения тонкой пленки полимерной композиции на поверхность импрегнированного графита. Наночастицы золота в полимерной пленке получали путем поляризации электрода при потенциале $-0,3$ В относительно хлоридсеребряного электрода в растворе $0,1$ М HCl. Электропроводность пленки контролировали кондуктометрическим методом. Определение малатиона проводили на фоне КОН при pH=10. Электроконцентрирование проводили при потенциале $0,2$ В (относительно хлоридсеребряного электрода) в течение $20 - 180$ с. Катодные вольтамперные кривые получали при линейном сканировании потенциала в диапазоне от $0,2$ до $-1,0$ В со скоростью 150 мВ/с. Аналитическим сигналом служил катодный пик при потенциале $-0,65$ В. Зависимость величины катодного пика от концентрации малатиона в растворе линейна в диапазоне $0,002 - 1,0$ мг/дм³. Апробация разработанного сенсора проведена при анализе карбофоса и фуфанона, в состав которых входит малатион.

Ключевые слова: электрохимический сенсор, пестициды, малатион, полианилин, вольтамперометрия, наноразмерные частицы золота.

VOLTAMMETRIC SENSORS TO DETECT PESTICIDES

Vladimir V. Shelkovnikov, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Aleksandr A. Biryukov, Senior Researcher, Siberian Physical-Technical Institute, National Research Tomsk State University, 1, Novosobornaya Place, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: abba1983@mail.ru
Mikhail V. Anishchenko, Lecturer of Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: amv@chem.tsu.ru

Relevance of the research subject-matter to the necessity of creation safe, sensitive, express mobile, control methods of monitoring pesticides in objects of the environment.

The purpose of this research is creation of sensor device (electrode) to identify phosphorus pesticide (Malathion) by voltammetry.

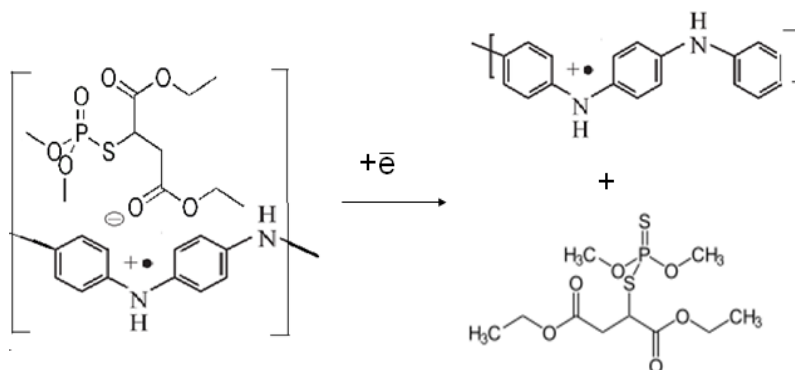
Research methods: voltammetry, conductivity, infrared-, UV-spectroscopy, electron microscopy.

Results: As a base for the formation of indicator electrode was used polyaniline (conductive polymer) doped by gold nanoparticles. Polyaniline was obtained by oxidative polymerization in hydrochloric acid solution at room temperature. Ammonium persulfate was used as an initiator. After that chloroauric acid was added into the solution herewith tetrachloroaurate ion oriented relatively to positively charged nitrogen that is situated in the polymeric chain. The indicator electrode was formed by inflection thin film of polymeric composition on a surface of impregnated graphite. Gold nanoparticles from polymeric film were produced by electrode polarization at a potential -0.3 V comparatively AgCl electrode in solution 0.1 M HCl. Film conductivity was controlled using conductometric method. Malathion was detected in alkaline condition (KOH PH=10). Electrical concentration was made at potential 0.2 V (comparatively AgCl electrode) in duration 20–180 sec. Cathodic current-voltage curves were obtained by linear scanning of potential in range from 0.2 to -1.2 V with a velocity 150 mV/sec. Cathodic peak served as an analytical signal at potential -0.85 V. The value of the cathodic peak is linear dependent from concentration of malathion in range from 0.2 to 1.0 mg/dc³. Approbation of this electrochemical sensor was made on fufanion which are containing malathion.

Key words: electrochemical sensor, pesticides, Malathion, polyaniline, voltammetry, gold nanoparticles

Пестициды широко используются в сельском хозяйстве для увеличения и сохранения урожая, однако наряду с несомненной пользой, крупномасштабное производство и бесконтрольное применение пестицидов привело к существенному обострению экологической обстановки [1]. Поскольку данные вещества являются токсичными, необходимы надежные, экспрессные и мобильные методы их контроля. Широкие возможности для определения различных классов веществ представляют электрохимические методы, аналитические возможности которых определяются свойствами используемых электродов. Наиболее широкое использование для определения пестицидов электрохимическими методами находят электроды, модифицированные биоматериалами (биосенсоры) [2, 3], над созданием которых в России работает Казанская школа электрохимиков [4]. Однако, обладая высокой селективностью и чувствительностью, биосенсоры имеют ряд недостатков, среди которых следует выделить сложность изготовления и ограниченный срок службы.

В качестве основы для формирования индикаторного электрода мы предлагаем использовать электропроводящий полимер – полианилин (ПАН), допированный наночастицами золота. Полианилин получали методом окислительной полимеризации в солянокислом растворе при комнатной температуре [5]. В качестве инициатора использовали персульфат аммония. После внесения инициатора, в раствор добавляли золотохлороводородную кислоту, при этом тетрахлораурат ион ориентировался относительно положительно заряженного азота полимерной цепи. Индикаторный электрод формировали путем нанесения тонкой пленки полимерной композиции на поверхность импрегнированного графита. Наночастицы золота в полимерной пленке получали путем поляризации электрода при потенциале $-0,3$ В относительно хлоридсеребряного электрода в растворе $0,1$ М HCl. Концентрирование карбофоса (малатиона) на модифицированном электроде происходит за счет электростатического взаимодействия положительно заряженного азота ПАН и частично отрицательно заряженных серы и кислорода карбофоса, при этом наночастицы золота выполняют функцию медиатора электродного процесса:



При катодной поляризации азот ПАН восстанавливается, а карбофос десорбируется в раствор, в результате этого процесса на вольтамперной кривой проявляется катодный пик, величина которого прямо пропорциональна концентрации карбофоса в растворе.

Изучено влияние природы инициатора на процесс полимеризации анилина. Более высокой электропроводностью обладают системы, где в качестве инициатора использован персульфат аммония ($6,9 \cdot 10^{-5}$ S/см). Электропроводность пленок контролировали кондуктометрически по ранее разработанной методике [6]. Для оптимизации аналитического сигнала карбофоса изучено влияние концентрации золотохлороводородной кислоты в полимерной композиции. Максимальный ток пика карбофоса наблюдается при концентрации HAuCl_4 0,2 мг/кг полимера. Определение малатиона проводили на фоне КОН при $\text{pH} = 10$. Поскольку механизм электроконцентрирования карбофоса на модифицированном полианилином электроде адсорбционный, зависимость тока пика от потенциала имеет сложный характер. Максимальный аналитический сигнал получается при потенциале 0,2 В (относительно хлоридсеребряного электрода), при котором и проводили накопление в дальнейшем в течение 20–180 с. Катодные вольтамперные кривые получали при линейном сканировании потенциала в диапазоне от 0,2 до –1,0 В со скоростью 150 мВ/с. Зависимость величины катодного пика от концентрации малатиона в растворе линейна в диапазоне 0,002–1,0 мг/дм³. Апробация разработанного сенсора проведена при анализе карбофоса и фуфанона, в состав которых входит действующее вещество малатион.

Список литературы

1. Солдатенков А.Т. Пестициды и регуляторы роста: прикладная и органическая химия / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, А. Ле Туан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 223 с.
2. Garrido E.V. *Electrochemical Methods in Pesticides Control* / E.V.Garrido, C. Delerue-Matos, J.L.F.C. Lima, A.M.O. Brett. // *Analytical letters*. 2004. Vol. 37, No 9. P. 1755–1791.
3. Guodong L. *Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents* / L. Guodong, L. Yuehe. // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7, No 4. P. 339–343.
4. Евтюгин Г.А. Электрохимические биосенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных полианилином, для определения фосфорорганических пестицидов / Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, А.Н. Иванов. // *Украинский химический журнал*. 2005. Т.71, № 9. С. 51–59.
5. Межуев Я. О. Методы синтеза полианилина и его производных / Я.О.Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, А.И. Пискарева // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение*. 2011. № 17. С. 204–208.
6. Шелковников В. В. Графитовые электроды, модифицированные золотополимерной композицией, для определения ртути методом инверсионной вольтамперметрии / В.В Шелковников, М.В. Анищенко, А.К. Шульга, К. М Минаев // *Вестник Томского государственного университета*. 2013. № 368. С. 204–207.

References

1. Soldatenkov A.T. *Pesticidy i regulatory rosta: prikladnaya i organicheskaya himiya* / A.T. Soldatenkov, N.M. Kolyadina, A. Le Tuan. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 223 s.
2. Garrido E.V. *Electrochemical Methods in Pesticides Control* / E.V.Garrido, C. Delerue-Matos, J.L.F.C. Lima, A.M.O. Brett. // *Analytical letters*. 2004. Vol. 37, No 9. P. 1755–1791.
3. Guodong L. *Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents* / L. Guodong, L. Yuehe. // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7, No 4. P. 339–343.

4. Evtyugin G.A. `Elektrohimicheskie biosensory na osnove grafitovyh `elektrodov, modificirovannyh polianilinom, dlya opredeleniya fosfororganicheskikh pesticidov / G.A. Evtyugin, G K. Budnikov, A.N. Ivanov. // Ukrainskij himicheskij zhurnal. 2005. T.71, No 9. S. 51–59.
5. Mezhuев Ya. O. Metody sinteza polianilina i ego proizvodnyh / Ya.O.Mezhuев, Yu.V. Korshak, M.I. Shtil'man, A.I. Piskareva // Fiziko-himiya polimerov: sintez, svoystva, primenenie. 2011. № 17. С. 204–208.
6. Shelkovnikov V. V. Grafitovye `elektrody, modificirovannye zolotopolimernoj kompoziciej, dlya opredeleniya rtuti metodom inversionnoj vol'tamperometrii / V.V Shelkovnikov, M.V. Anischenko, A.K. Shul'ga, K. M Minaev // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. No 368. S. 204–207.

УДК 543.257.1

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Шумар Светлана Викторовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Кузьминская Елена Анатольевна, магистрант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: elanky@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического анализа веществ. Одним из современных направлений развития метода является изучение и внедрение в производство перспективных электрохимических сенсоров. Использование твердых композитных электродов (ТКЭ) в электрохимических методах контроля веществ обеспечивает определенные преимущества: низкая стоимость, малый вес, высокое отношение сигнал-шум, широкий диапазон определения потенциалов, сопротивление к пассивации, совместимость с концепцией так называемой «зеленой аналитической химии». Сопротивление к пассивации и возможность электрохимической очистки является особенно важным, потому что загрязнения поверхности электрода, вероятно, является самым большим препятствием к применению электрохимических методов в исследованиях окружающей среды. Возможность химической модификации, проводящей или диэлектрической фазы, или их поверхности и высокая механическая прочность, позволяет широко использовать ТКЭ в проточных системах и в полевых измерениях.

Цель работы: заключалась в исследовании возможности применения ТКЭ для потенциометрического определения некоторых тяжелых металлов.

Методы исследования: титриметрический анализ, потенциометрическое титрование.

Результаты: Полученные на изучаемом электроде кривые осадительного титрования имеют нисходящую форму, высокий скачок потенциала в области точки эквивалентности и хорошую воспроизводимость. Изучены оптимальные условия и разработан способ определения меди (II), свинца(II), ртути(II), кадмия(II) в индивидуальных растворах потенциометрическим титрованием диэтилдитиокарбаматом натрия с использованием твердого композитного индикаторного электрода. Время измерения потенциала индикаторного электрода 60 – 90 секунд. При содержании меди (II), свинца(II), ртути(II), кадмия(II) в диапазоне рабочих концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-5} М. величина относительного стандартного отклонения колеблется от 0,002 до 0,012. Погрешность результатов анализа не превышает 2,3 %.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, компьютерная обработка данных титрования, метод линеаризации, твердый композитный электрод.

EXPLORE THE USE OF SOLID COMPOSITE ELECTRODE FOR THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS

Svetlana V. Shumar, Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Elena A. Kuzminskaya, undergraduate student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: elanky@mail.ru

The relevance of the present work is due to the necessity of perfection of the potentiometric analysis technique. One of the modern directions for the development of the method is research and industrial application of perspective electrochemical sensors. The use of solid composite electrodes (SCE) in electrochemical methods of control of substances provides certain advantages: low weight and price, higher signal-noise ratio, wide potential detection range, passivation resistance, and overall compatibility with the "green analytic chemistry" concept. The passivation resistance along with a possibility of electrochemical purification is specifically important because the contamination of electrode surface is probably the largest problem for a more frequent application of electrochemical methods in environmental studies. An ability of chemical modification of conductive or dielectric phases, both bulk and surface and high mechanical strength allow the wide use of SCE in flow systems and field measurements.

The purpose of the present work is to study the possibility of SCE application for potentiometric detection of certain heavy metals.

The methods used in the study: titrimetric analysis, potentiometric titration.

The results: The precipitation titration curves obtained on the studied electrode have descending shape, high potential drop in the equivalence point area, and a good reproducibility. The optimal conditions are studied and a technique of detection of Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II) in individual solutions via potentiometric titration by sodium diethyldithiocarbamate with the use of SCE. The time of indicator electrode potential measurement takes from 60 to 90 seconds. With the amount of Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II) in the working concentration range of $1 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-5} M the relative standard deviation varies from 0.002 to 0.012. The experimental error of measurement does not exceed 2,3 %.

Key words: potentiometric titration, computer processing of titration data, linearization method, solid composite electrode.

Метод потенциометрического титрования, несмотря на бурное развитие физических и физико-химических методов, широко используется на практике. Главным образом это связано с простотой аппаратного оформления, точностью, экспрессностью и доступностью. В последнее время исследования, проводимые в области потенциометрического анализа в основном связаны с разработкой новых или усовершенствованием уже существующих потенциометрических сенсоров [1]. В данной работе рассматривается возможность использования, недавно разработанного ТКЭ, состоящего из смеси полиэтилена и технического углерода, в качестве потенциометрического сенсора. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре/ионометре ИТАН в режиме измерения э.д.с. Модельные растворы свинца(II), кадмия(II) ртути(II) и меди(II) готовили растворением точных навесок. Для потенциометрического определения тяжелых металлов в водных средах методом осаждения, в качестве потенциометрического титранта широко используется диэтилдитиокарбамат натрия (ДДТК–Na), его способность образовывать весьма прочные комплексы с широким кругом катионов позволяет использовать его в качестве потенциометрического реагента для анализа макро- и полумикроколичеств металлов в различных растворах. Раствор ДДТК–Na готовили из препарата, очищенного перекристаллизацией в этаноле.

Кривые потенциометрического титрования, полученные при использовании ТКЭ, в качестве индикаторного электрода, во всех случаях, имели вид, аналогичный виду кривой, представленной на рис. 1. На всех кривых потенциометрического титрования индивидуальных ионов фиксируется четкое проявление скачка потенциала, что позволяет достаточно точно определить эквивалентные объемы раствора титранта. На форму кривой титрования оказывают влияние кислотность среды, состав фонового электролита, определяемые концентрации и величина K_s образующихся осадков. Для повышения точности нахождения точки эквивалентности, кривые титрования обрабатывали методом фрагментарной линеаризации [2]. На начальном участке кривой титрования, наблюдается некоторое аномальное возрастание электродного потенциала (рис. 1, до точки E). Скорее всего, это можно объяснить отклонением потенциала ТКЭ от нернстовских значений, так как при низких концентрациях определяемого иона в начальной стадии титрования возможно образование пересыщенного раствора и отсутствие твердой фазы согласно правилу произведения растворимости. Поэтому точки начального участка кривой титрования должны быть исключены из обработки. На участке АВ в области скачка потенциала (рис. 1) наблюдается наилучшая теснота линейной связи между переменными X и Y. Данные

титрования в координатах X–Y хорошо укладываются на прямую линию ($r = 0,9999999$), ее угловой коэффициент численно совпадает с теоретическим эквивалентным объемом титранта.

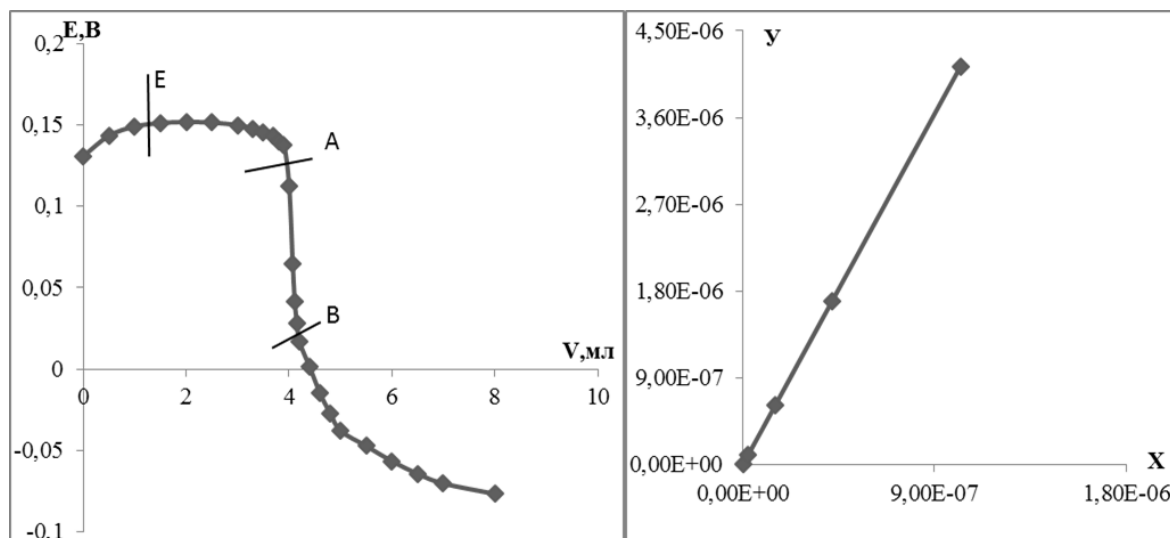


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования модельного раствора, $3,13 \cdot 10^{-4}$ М Cu(II) раствором $3,87 \cdot 10^{-3}$ М ДДТК–Na (рН 5,08, $P = 0,95$; $n = 3$; ТКЭ, $V_{ал} 25$ мл) и график линейризации фрагмента АВ

Проверку правильности определения содержания ионов тяжелых металлов в модельных растворах проводили методом «введено-найденно». Погрешность результатов анализа не превышает 2,3 %, между введенными и найденными содержаниями не наблюдается статистически значимых расхождений. Величина Sr колеблется от 0,002 до 0,012. Рекомендованная область кислотности среды для проведения анализа рН = 4–6; время измерения потенциала индикаторного электрода от 60 секунд до 90 секунд. Использование в качестве фонового электролита тартрата калия обеспечивает более стабильные результаты анализа в диапазоне рабочих концентраций 10^{-4} – 10^{-5} М.

Таким образом, в результате проведенного исследования, была показана принципиальная возможность потенциметрического титрования индивидуальных растворов свинца(II), меди(II), кадмия(II) и ртути(II) методом осадительного титрования с ДДТК–Na, с применением в качестве индикаторного электрода ТКЭ.

Список литературы

1. Tomas Navratil, JiBarek, Analytical Applications of Composite Solid Electrodes// Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2008. Vol. 39. P.131–147.
2. Марьянов Б.М., Зарубин А.Г., Шумар С.В. Применение прямой регрессии для обработки кривых дифференцированного потенциметрического титрования бинарной смеси гетеровалентных ионов по реакциям осаждения // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58, №4. С. 342–346.

References

1. Tomas Navratil, JiBarek, Analytical Applications of Composite Solid Electrodes// Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2008. Vol. 39. P.131–147.
2. Maryanov B.M., Zarubin A.G., Shumar S.V. Primenenie pryamoy regressii dlya obrabotki krivykh differentsirovannogo potentsiometricheskogo titrovaniya binarnoy smesi geterovalentnykh ionov po reaktsiyam osazhdeniy // Zhurnal analiticheskoy khimii. 2003. T. 58, No 4. S. 342–346.

СОДЕРЖАНИЕ

СОРБЦИЯ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} -ИОНОВ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ИОНИТАМИ Аббасов А. Д., Мамедова Ф. С., Гейдарова Ф. Ф., Джафарли М. М.....	6
НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОТ МЕТАНОЛА Абдуллаев М. Ш., Ахмедов М. И., Гаджимурадова Р. М.....	9
ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ПАРАФИНИСТОЙ ВЫСОКО СМОЛИСТОЙ НЕФТИ Ануфриев Р. В., Волкова Г. И.....	12
THERMOCATALYTIC PROCESSING OF RUBBER CONTAINING WASTES Aubakirov E. A., Tashmukhambetova Z. Kh., Burkhanbekov K. E.....	15
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ Барбин Н. М., Пашенко О.В., Вискова Е. Г.....	18
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-, МИКРО-МЕЗО- И МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ Бубеннов С. В., Аглиуллин М.Р., Григорьева Н. Г.....	20
ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И СОСТАВ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ Волкова Г. И., Ануфриев Р. В.....	22
ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Волынкина А. Н., Восмерикова Л. Н.....	26
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА β - И γ -ПИКОЛИНОВ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПИРИДИНАЛЬДЕГИДОВ И ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ Воробьев П. Б., Саурмбаева Л. И., Михайловская Т. П., Югай О. К., Серебрянская А. П., Чухно Н. И., Толемисова Д., Курмаева Р.....	29
НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ Галанов С. И., Сидорова О. И.....	32
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ Ганин Е. В., Султанова Э. Н.....	34
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА МИСКАНТУСА Гисматулина Ю. А.....	37
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГЛИЦЕРООКСИДА КАЛЬЦИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СОЕВОГО МАСЛА МЕТАНОЛОМ Данов С. М., Есипович А. Л., Рогожин А. Е., Белоусов А. С.....	40
СИНТЕЗ МУЛЛИТА В СМЕСЯХ КВАРЦПИРОФИЛЛИТОВОЙ ПОРОДЫ СО ФТОРИРУЮЩИМ КОМПОНЕНТОМ Горбатенко В. В., Вакалова Т. В., Погребенков В. М.....	43
ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА Дебелова Н. Н., Завьялов П. Б., Саркисов Ю. С., Подшивалов И. И.....	46
ПРОГРЕССИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р., Лисица Е. С.	48
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АКТИВНОСТЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ ТАГАНСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА Закарина Н. А., Волкова Л. Д., Ким О. К., Жумадуллаев Д. А.....	51
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ НА АКТИВНОСТЬ НСЕУ-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА TI-ПИЛЛАРИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТАХ В КРЕКИНГЕ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ Закарина Н. А., Барлыкбеков Е. Д., Джумадуллаев Д.А.....	53

ВЛИЯНИЕ SiW ₁₂ – ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА НУ – ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В КРЕКИНГЕ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ Закарин Н. А., Шадин Н. А.....	56
ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ И МОЛИБДАТА АММОНИЯ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ПОРОДЫ Занавескин К. Л., Колпаков И. Е.....	59
ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В БАРАБАННО-ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ Кантаев А. С., Лаштур А. Л.....	62
СТИМУЛИРОВАНИЕ РОСТА ПШЕНИЦЫ ПРОПАРГИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ Караев С. Ф., Талыбов Г. М.....	64
ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА Кислица О. В., Манаенков О. В., Филатова А. Е.....	66
ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ СМЕСЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СИНТАМИДА-5 И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ Копнина Р. А., Демьянцева Е. Ю., Карпов И. А., Андранович О. С.....	69
ГИДРОДИФТОРИД АММОНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А.....	72
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД Леонтьев В. К., Кораблева О. Н., Бурцева В. М.....	75
ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД Леонтьев В. К., Кораблева О. Н., Бурцева В. М.....	78
ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО МАШИННОГО МАСЛА В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ Лешкевич А. В., Шашок Ж. С.....	80
ИНТЕГРИРОВАННАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В ПОЛЕЗНЫЕ ПРОДУКТЫ Макарова Е. И.....	83
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ Малютин Л. Н.....	86
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НАХЧЫВАНА Мамедова Г. А.....	89
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМ ВОЛОКНОМ ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕД Максименко Т. А., Наумова Л. Б., Горленко Н. П., Саркисов Ю. С.....	92
НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Мельниченко Е. И.....	95
К ВОПРОСУ ОБ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЬСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГНИНА Минаевская Л. В., Щеголихина Н. А.....	98
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Au-Cu/ Al ₂ O ₃ Михаленко И. И., Пылинина А. И., До Тхюи Май.....	100
АНАЛИЗ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ Pt/Ti ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Мокбель Салех Мохаммед, Колосов Е. Н., Михаленко И. И.....	103
ОДНОВРЕМЕННЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЕЙ – ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПЕРБОРАТА НАТРИЯ И ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ Николеишвили П. О., Цурцумия Г. С., Авалиани М. А., Квеселава В. М., Горелишвили Г. Г., Куртанидзе Р. Р.....	106
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ Ордабаева А. Т., Мейрамов М. Г., Ахметкаримова Ж. С.....	113
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОЛИЗА ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ Селина Е. А., Подкопаев О. И., Жереб В. П.....	116
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ПРЕКУРСОРЕ MnO _x -Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ C ₁ -C ₃ УГЛЕВОДОРОДОВ Сидорова О. И., Грязнова Е. Н., Галанов С. И., Шиян Л. Н.....	119
ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ БЕРЁЗОВОГО ГРИБА ЧАГИ INONOTUS OBLIQUUS Слижов Ю. Г., Хасанов В. В., Чумаков А. А.....	121

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ЛИЗОЦИМА Смирнова Н. Н., Небукина И. А.....	124
ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ Смороков А. А.....	126
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ Соловьев В. В., Соболева Л. М., Филимонова Е. И., Смирнова М. А.....	129
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ПУТЕМ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ И ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА Соловьев В. В., Соболева Л. М., Дешеулина К. А., Блатова А. В.....	131
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ru/NPS КАТАЛИЗАТОРОВ Сульман Э. М., Ракитин М. Ю., Петрова А. И.....	134
БЛОЧНЫЕ ПЕНОСИЛИКАТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА Суворова О. В., Манакова Н.К.....	136
ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ Черкасова Т. Г., Васильева Е. В., Субботин С. П., Неведров А. В., Папин А. В.....	139
МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА Анищенко М. В., Шелковников В. В., Анищенко Ю. В., Минаев К. М.....	144
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ Бабенков Д. Е., Отмахов В. И., Петрова Е. В.....	147
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ В ГРУНТЕ ДЛЯ МОНИТОРИНГА КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ СТАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ Баталова В. Н., Шумакова Н. А., Капустянская П. А.....	150
ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) С ПОМОЩЬЮ ТЕСТ-ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ Бобкова Л. А., Жаркова В. В.....	153
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ КАНТИЛЕВЕРОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Бойцова О. В., Мельникова П. А.....	156
ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАМИНА И ЭОЗИНА В НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ Гавриленко М. А., Нечаева А. П., Газиева Е. А., Гавриленко Н. А.....	159
ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ Гавриленко М. А., Егошина А. В., Кирсанова И. В., Гавриленко Н. А.....	161
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ Дулякова Н. С., Наумова Л. Б., Киселева М. А.....	164
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ТЕЛЛУРА(IV) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ Карунина О. В., Александрова Т. П.....	167
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) В ВИДЕ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА С ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ МЕРКАПТОГРУППАМИ И ДИТИЗОНОМ Кашкевич А. И., Буйко О. В.....	169
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ Киселёва М. А., Наумова Л. Б., Клепиков М. С.....	172
ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРОФИЛЛ -НАДФ ПО ДАНЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Клименко И. В., Лобанов А. В.....	175
ВЭЖХ-МС ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЕНИСТЕИНА Кравцова С. С., Хасанов В. В.....	179
COLORIMETRIC SENSORS FOR DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS Krylova E. S.,	

Fedan D. A., Gavrilenko N. A., Saranchina N. V., Mokrousov G. M.....	181
ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОСУБСТРАТОВ ЧЕЛОВЕКА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЗАБОЛЕВАНИЙ И ОЦЕНКИ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ Кускова И. С., Отмахов В. И., Петрова Е. В.....	184
СИНТЕЗ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК Макарычева А. И., Пономаренко А. К., Слизов Ю. Г.....	187
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe и Mn) В ПРИРОДНОМ КВАРЦЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ Махлянова А. М., Брянский Н. В., Зарубина О. В., Непомнящих А. И.....	190
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ Неволлина К. А., Назарова А. И., Соколова И. В., Наумова Л. Б.....	193
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТООКИСЛЕНИЯ As(III) В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe(III) Поздняков И. П., Фенг У, Гривин В. П., Плюснин В. Ф.....	196
СОРБИЦИОННАЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАСТВОРИМЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМ Свиридова Е. М., Наумова Л. Б., Баталова В. Н.....	199
THE EFFECT OF EOR TECHNOLOGIES ON THE CONTENT OF PETROPORPHYRINS AND NAPHTHENIC ACIDS OF RECOVERED HEAVY OILS FROM USINSKOYE FIELD Stakhina L. D., Petrenko D. S., Spabekova A. S.....	202
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОЧНЫХ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ХИМИКО- АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ Соин А. В., Марютина Т. А., Савонина Е. Ю.....	204
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ФОТОРЕАКТОРА НА ОСНОВЕ K ₂ Cr ₂ O ₇ ЭКСИЛАМПЫ Соколова И. В., Вершинин Н. О.....	207
РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ПРУДОВ-ШЛАМОНАКОПИТЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ КОМБИНАТОВ Соловьев В. В., Филимонова Е. И., Смирнова М. А., Красикова М. С.....	210
ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ЖЕЛЕЗА(III), МЕДИ (II) И МАРГАНЦА(II) ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ МЫШЬЯКА В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ Те А., Скворцова Л. Н., Захарова Э. А.....	212
МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕЗОРЦИНА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Харитонов Л. А., Никулин С. С., Пугачева И. Н.....	215
КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ Цыро Л. В., Александрова С. Я., Унгер Ф. Г.....	217
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ Шелег Е. С., Батанина А. А., Рабцевич Е. С.....	220
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ Шелковников В. В., Бирюков А. А., Анищенко М. В.....	223
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Шумар С. В., Кузьминская Е. А.....	226

CONTENTS

SORPTION OF Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} AND Pb^{2+} -IONS BY BIFUNCTIONAL CHELATING ION EXCHANGERS Aliaddin D.Abbasov, Fizza S.Memmedova, Farah F.Heydarova, Mahnur M.Dzafarli.....	6
NEW TECHNOLOGY WASTEWATER TREATMENT OIL AND GAS FIELDS METHANOL Mustanger Sh. Abdullaev, Magomed I. Akhmedov, Raisa M. Gadzhimuradova.....	9
AN ULTRASONIC TREATMENT OF THE PARAFFINIC HIGHLY RESINOUS CRUDE OIL Roman V. Anufriev, Galina I. Volkova	12
THERMOCATALYTIC PROCESSING OF RUBBER CONTAINING WASTES Ermek A. Aubakirov, Zheneta Kh. Tashmukhambetova, Kairat E. Burkhanbekov.....	15
ELECTROCHEMICAL WORK OF LEAD WASTE Nik M. Barbin, Oksana V. Pashchenko, Elena G. Viskova.....	18
COMPARISON OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF THE MICRO, MICRO-MESO AND MESOPOROUS ALUMINOSILICATES IN CYCLOOLEFINS OLIGOMERIZATION Sergey V. Bubennov, Marat R. Agliullin, Nellya G. Grigor'eva	20
EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE PROPERTIES OF HIGHLY PARAFFINIC CRUDE OIL AND COMPOSITION OF THE DISPERSED PHASE Galina I. Volkova, Roman V. Anufriev.....	23
TRANSFORMATION OF PROPANE INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON MODIFIED ZEOLITE CATALYST Alexandra N. Volynkina, Lydmila N. Vosmerikova.....	26
CATALYTIC OXIDATIVE PROCESSING OF β - AND γ -PICOLINES IS EFFECTIVE METHOD OF SYNTHESIS OF PYRIDINEALDEHYDES AND PYRIDINECARBOXYLIC ACIDS Pavel B. Vorobyev, Lyudmila I.Saurambaeva, Tatiana P.Mikhailovskaya, Olga K.Yugay, Anna P. Serebryanskaya, Nikalay I. Chukhno, Dinara Tolemisova, Raya Kurmakyzy.....	29
NIKEL-CONTAINING CATALYSTS OF PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS IN SYNTHESIS-GAS Sergey I. Galanov, Olga I. Sidorova.....	32
RESOURCE SAVING METHODS GRAIN PROCESSING RAW MATERIALS USING TEMPERATURE AND MOISTURE EFFECTS Evgeny V. Ganin, Elvira N. Sultanova.....	34
POLYFUNCTIONAL CELLULOSE FROM MISCANTHUS Yulia A. Gismatulina.....	37
INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY CALCIUM GLYCEROXIDE IN THE TRANSESTERIFICATION REACTION OF SOYBEAN OIL WITH METHANOL Sergey M. Danov, Anton L. Esipovich, Rogozhin E. Anton, Belousov S. Artem.....	40
SYNTHESIS OF MULLITE IN MIXTURES OF QUARTZ-PYROPHYLLITE ROCK WITH A FLUORIDE-FORMING COMPONENT Viktoria V. Gorbatenko, Tatyana V. Vakalova, Valery M. Pogrebenkov	43
WATERPROOFING MATERIALS BASED ON MODIFIED POLYETHYLENE WAX Nataliya N. Debelova, Pavel B. Zavuylov, Yuri S. Sarkisov, Ivan I. Podshivalov.....	46
PROGRESSIVE TECHNOLOGY RESOURCE AND ENERGY CONSERVATION AT MANUFACTURING OF PRODUCTS FROM RECYCLED MATERIALS Raisa M. Dolinskaya, Nikolai R. Prokopchuk, Ekaterina S. Lisitsa.....	48
PREPARATION AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPETIES AND ACTIVITIES OF CRACKING CATALYSTS BASED ON TAGAN MONTMORILLONITE PILLARED BY IRON Nelly A. Zakarina, Lidia D. Volkova, Olga K. Kim.....	51
EFFECT OF TREATMENT ON THE ACTIVITY TERMOPAROVOY HY-ZEOLITE CATALYST ON Ti-PILLARED MONTMORILLONITE CRACKING OF VACUUM GAS OIL Nelly A.Zakarina, Erzhan D.Barlykbekov, Daulet Dzhumadullaev.....	54
INFLUENCE SiW12 – HETEROPOLYACID ON THE PROPERTIES OF HY-ZEOLITE CATALYST ON ALUMINUM PILLARED MONTMORILLONITE CRACKING OF VACUUM	

GAS OIL Nelly A. Zakarina, Nurgul A. Shadin, Lidia D. Volkova.....	57
TECHONOLOGY BASIS OF AMMONIUM PERRHENATE AND AMMONIUM MOLYBDATE PRODUCTION FROM VOLCANIC ROCK OF KUDRIAVY VOLCANO Konstantin L. Zanaveskin, Ilya E. Kolpakov.....	60
HYDROFLUORINATION TITANIFEROUS MATERIAL IN DRUM-ROTATING FURNACE Alexander S. Kantaev, Anna L. Lashtur.....	62
STIMULATION OF WHEAT GROWTH BY PROPARGYL COMPOUNDS Siyavush F. Garayev, Gulahmed M. Talybov.....	65
HYDROLYTIC HYDROGENATION OF CELLULOSE OVER HIGH-PERFORMANCE CATALYSTS BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE Olga V. Kislitza, Oleg V. Manaenkov, Anastasia E. Filatova.....	67
MICELL FORMATION AND ADSORPTION LAYERS INVESTIGATION OF MIXED SURFACTANT SYSTEM SINTAMID-5 AND SODIUM DODECYLSULFATE Regina A. Kopnina, Elena Yu. Demyantseva, Ilya A. Karpov, Olga S. Andranovich.....	70
AMMONIUM HYDRODIFLUORIDE – THE PERSPECTIVE REAGENT FOR COMPLEX PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS Galina F. Krysenko, Dantiy G. Epov, Mihail A. Medkov.....	73
TECHNOLOGICAL PROCESSES OF DIFFERENT TYPES OF PRODUCTS FROM GEOTHERMAL WATERS Valery K. Leontiev, Olga Korableva, Vera Burtseva.....	76
TECHNOLOGY AND HARDWARE DESIGN PROCESS OF OBTAINING CONCENTRATES FROM GEOTHERMAL WATER Valery K. Leontiev, Olga Korableva, Vera Burtseva.....	78
THE APPLICATION OF ADDITIVES BASED ON WASTE ENGINE OIL INTO ELASTOMERIC COMPOSITIONS Anastasiya U. Liashkevich, Zhanna S. Shashok.....	81
CONSOLIDATED FLOWSHEET FOR THE INTEGRATED CONVERSION OF NON-WOODY BIOMASS INTO USEFUL PRODUCTS Ekaterina I. Makarova.....	84
THE USE OF AMMONIUM HYDROFLUORIDE FOR BERILLIUM CONTAINING RAW MATERIALS PROCESSING Lev N. Malyutin.....	87
PHASE TRANSFORMATIONS OF NATURAL ZEOLITES NAKHCHIVAN Gunel A. Mamedova.....	90
A STUDY OF LIPOSOLUBLE ORGANIC PIGMENT SORPTION BY POLYPROPYLENE FIBER FROM AQUEOUS-ALCOHOLIC MEDIA Tatyana A. Maximenko, Ludmila B. Naumova, Nicolay P. Gorlenko, Yuriy S. Sarkisov.....	93
NOVEL APPROACH TO PROCESSING OF RARE-EARTH CONCENTRATES CONTAINING IRON Evgenia I. Melnichenko	95
ON THE UTILIZATION OF OIL CONTAINING LIGNIN Lyudmila V. Minaevskaya, Nina A. Shchegolihina.....	98
ETHANOL CONVERSIONS OVER CATALYSTS Au–Cu/Al ₂ O ₃ Irina I. Mikhalenko, Anna I. Pylina, Do Thuy Mai.....	100
THE XPS ANALYSIS OF Pt ELECTROCATALYSTS` SURFACE COMPOSITION Mogbel Saleh Mohhamed Evgeniy N. Kolosov, Irina I. Mikhalenko.....	103
ELECTROSYNTHESIS OF OXIDIZERS - HYDROGEN PEROXIDE, SODIUM PERBORATE AND SODIUM HYPOCHLORITE Paata O. Nikoleishvili, Gigla S. Tsursumia, Marina A. Avaliani, Valentina M. Kveselava, Georgi F. Gorelishvili, Rusudan R. Kurtanidze.....	107
CATALYTIC HYDROGENATION OF SHALE OIL Aigul T. Ordabayeva, Mazhit G. Meiramy, Zhannar S. Akhmetkarimova.....	114
PROCESSING TECHNOLOGIES DEVELOPMENT OF THE MOTHER LIQUOR HYDROLYSIS OF GERMANIUM DIOXIDE Elena A. Selina, Oleg I. Podkopaev, Vladimir P. Zhreb.....	116
THE INFLUENCE OF MANGANESE QUANTITY IN PRECURSOR OF MnOx–Al ₂ O ₃ CATALYSTS ON CATALYTIC ACTIVITY IN REACTION OF OXIDATION OF C ₁ –C ₃ OF HYDROCARBONS Olga I. Sidorova, Elena N. Gryaznova, Sergey I. Galanov, Lyudmila N. Shiyan	120
OPTIMIZATION OF COMPLEX PROCESSING OF MEDICINAL RAW BIRCH FUNGUS INONOTUS OBLIQUUS Yuriy G. Slizhov, Viktor V. Khasanov, Anton A. Chumakov.....	122
THE INFLUENCE OF ELECTROSURFACE PROPERTIES OF ULTRAFILTRATION	

MEMBRANES BASED ON AROMATIC POLYAMIDES ON THE LYSOZYME SORPTION KINETICS Natalya N. Smirnova, Irina A. Nebukina.....	125
RECYCLING OF IRON-CONTAINING WASTE BY AMMONIUM CHLORIDE Andrey A. Smorokov.....	127
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF MONOMERS FOR MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS ON THE BASIS OF WOOD PROCESSING PRODUCTS Vladimir V. Solovev, Liliya M. Soboleva, Elena I. Filimonova, Mariya A. Smirnova....	130
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF RECEIVING HYDROCARBONIC COMPONENTS OF MOTOR FUELS BY DECARBOXYLATION AND DEKARBONILIROVANIYA OF THE OIL TALLOVY CARBONIC ACIDS Vladimir V. Solovev, Liliya M. Soboleva, Kseniya A. Desheulina, Anastasiya V. Blatova.....	132
RESEARCH OF HYDROGENATION OF THE NITROBENZENE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE WITH USE Ru/HPS CATALYSTS Esfir M. Sulman, Mikhail Yu. Rakitin, Alena I. Petrova.....	134
BLOCK FOAM SILICATES ON THE BASIS OF MICROSILICA Olga V. Suvorova, Nadezhda K. Manakova.....	137
STUDY OF QUALITY PERFORMANCE CONCENTRATE COAL KUZNETSK BASIN USED COKING Tatyana G. Cherkasova, Elena V. Vasileva, Sergey P. Subbotin, Aleksandr V. Nevedrov, Andrey V. Papin.....	140
METAL-POLYMER SENSORS FOR VOLTAMMETRIC ANALYSIS Mikhail V. Anishchenko, Vladimir V. Shelkovnikov, Yuliya V. Anishchenko, Konstantin M. Minaev	144
ANALYTICAL CONTROL OF IRON-ORE RAW MATERIALS ON DIFFERENT STAGES OF CONVERSION Denis E. Babenkov, Vladimir I. Otmahov, Elena V. Petrova	147
DEVELOPMENT TECHNIQUE FOR MEASURING CHLORIDE IONS CONCENTRATION IN THE SOIL FOR MONITORING CORROSIVITY STEEL PIPELINES Valentina N. Batalova, Natalya A. Shumakova, Polina A. Kapustyanskaya.....	150
SIMULTANEOUS DETERMINATION IONS OF COPPER(II) AND COBALT(II) WITH THE TEST INDICATOR TUBES BASED ON CARBOXYLIC CATION EXCHANGERS Lyudmila A. Bobkova, Valentina V. Zharkova.....	153
NANOMECHANICAL DETECTION BY CANTILEVERS FROM POROUS ALUMINA Olga V. Boytsova, Polina A. Melnikova.....	156
COLORIMETRIC DETERMINATION OF RHODAMINE AND EOSINE IN OIL-WATER RESERVOIR Mikhail A. Gavrilenko, Elizaveta A. Gazieva, Anastasiya P. Nechaeva, Natalia A. Gavrilenko.....	159
SOLID PHASE EXTRACTION AND CHROMATORGAPHIC DETERMINATION OF FLOUROBENZENE ACIDS IN OIL-WATER RESERVOIR Mikhail A. Gavrilenko, Inna V. Kirsanova, Anastasiya V. Egoshina, Natalia A. Gavrilenko.....	161
A STUDY OF KINETICS OF ORGANIC PIGMENT ABSORPTION FROM AQUEOUS MEDIA WITH MODIFIED NATURAL MATERIALS Nataliya S. Dulyakova, Ludmila B. Naumova, Maina A. Kiseleva.....	164
VOLTAMMETRY OF Te(IV) IN ALKALINE SOLUTION Oksana V. Karunina, Tatyana P. Aleksandrova.....	167
SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) AS MIXED-LIGAND COMPLEX USING SILICA WITH MERCAPTO GROUPS attached to the SURFACE AND DITHIZONE Anna I. Kashkevich, Olga V. Buyko.....	170
PROSPECTS OF USING NATURAL SORBENT VERMICULITE FOR THE PURIFICATION OF AGUEOUS MEDIA FROM POLLUTANTS Maina A. Kiseleva, Ludmila B. Naumova, Michail C. Klepikov.....	173
COORDINATION COMPLEXES FORMATION BETWEEN CHLOROFYLL AND NADF ACCORDING TO ELECTRONIC AND FLUORESCENT SPECTROSCOPY Inna V. Klimenko, Anton V. Lobanov.....	176
HPLC-MS STUDY OF GENISTEIN OXIDATION PRODUCTS Svetlana S. Kravtsova, Victor V. Khasanov.....	179
COLORIMETRIC SENSORS FOR DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS Ekaterina S. Krylova, Dmitry A. Fedan, Nadezhda V. Saranchina, Gennady M. Mokrousov.....	181

CHEMICAL AND ANALYTICAL CONTROL OF PERSON'S BIOSUBSTRATES TO DIAGNOSE OF DISEASES AND THE ASSESSMENT OF INHABITANCY Irina S. Kuskova, Vladimir I. Otmahov, Elena V. Petrova.....	185
SYNTHESIS OF CHELATE-CONTAINING SORBENTS FOR GAS CHROMATOGRAPHY AND STUDY OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS Aleksandra I. Makarycheva, Alina K. Ponomarenko, Yuriy G. Slizhov.....	188
THE DETERMINATION OF THE CONTENT OF IMPURITY ELEMENTS (Li, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe and Mn) IN THE NATURAL QUARTZ BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS-SPECTROMETRY AND LASER ABLATION Anna M. Mahlyanova, Nikolay V. Bryanskiy, Olga V. Zarubina, Alexander I. Nepomnyashchikh.....	191
RESEARCH OF SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HUMIC ACIDS OF VARIOUS ORIGIN Ksenia A. Nevolina, Anastasia I. Nazarova, Irina V. Sokolova, Lyudmila B. Naumova.....	194
PHOTOOXIDATION OF As(III) IN PRESENCE OF Fe(III) IONS: A MECHANISTIC STUDY Ivan P. Pozdnyakov, Feng Wu, Vyacheslav P. Grivin, Victor F. Plyusnin.....	197
SORPTION AND CATALYTIC ACTIVITIES OF NATURAL COMPOSITES IN RELATION TO SOLUBLE ORGANIC POLLUTANTS Elena M. Sviridova, Ludmila B. Naumova, Valentina N. Batalova.....	199
THE EFFECT OF EOR TECHNOLOGIES ON THE CONTENT OF PETROPORPHYRINS AND NAPHTHENIC ACIDS OF RECOVERED HEAVY OILS FROM USINSKOYE FIELD Larisa D. Stakhina, Danil S. Petrenko, Adina S. Spabekova	202
APPLICATION OF FLOW SAMPLE PRETREATMENT METHODS TO THE CHEMICAL AND ANALYTICAL CONTROL OF SOIL CONTAMINATION Andrei V. Soin, Tatiana A. Maryutina, Elena Yu. Savonina.....	205
KINETIC STUDY OF PHOTODEGRADATION 2,4-D BY PHOTOREACTOR BASED ON KrCl EXILAMP Irina V. Sokolova, Nikolay O. Vershinin.....	208
DEVELOPMENT OF THE RECYCLING PROCESS OF PULP AND PAPER MILLS CONTAINMENT PONDS Vladimir V. Solovev, Elena I. Filimonova, Mariya A. Smirnova, Mariya S. Krasikova.....	210
THE USE OF ION EXCHANGE TO REMOVE THE INTERFERING Fe(III), Cu(II) IONS AND Mn(II) IN THE DETERMINATION OF DIFFERENT FORMS OF ARSENIC IN WATER BY STRIPPING VOLTAMMETRY Anastasiya Te, Lidia N. Skvortsova, Elza A. Zakharova.....	213
RESORCINOL METHOD OF EXTRACTING FROM THE AQUEOUS MEDIUM Ludmila A. Kharitonova, Sergey S. Nikulin, Inna N. Pugacheva.....	215
QUALITY CONTROL OF MINERAL WATER Larisa V. Tsyro, Svetlana Ya. Aleksandrova, Feliks G. Unger.....	217
SPECTRAL ANALYSIS OF MEDICINAL PLANTS OF THE SIBERIAN FLORA Ekaterina S. Sheleg, Anastasia A. Batanina, Evgeniy S. Rabtsevich.....	220
VOLTAMMETRIC SENSORS TO DETECT PESTICIDES Vladimir V. Shelkovnikov, Aleksandr A. Biryukov, Mikhail V. Anishchenko.....	223
EXPLORE THE USE OF SOLID COMPOSITE ELECTRODE FOR THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS Svetlana V. Shumar, Elena A. Kuzminskaya.....	226

Научное издание

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И ТЕХНОЛОГИИ**

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.
Том 3

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference
May 21–22, 2015
Vol. 3

Издание подготовлено в авторской редакции

Подписано к печати 5.05.2015 г. Формат 60×84¹/₈.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 27,6.

Тираж 100 экз. Заказ № 1000.

Отпечатано на оборудовании

Издательского Дома

Томского государственного университета

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Тел. 8+(382-2)–53-15-28

Сайт: <http://publish.tsu.ru>

E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-463-6



9 785946 214636