

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

МАТЕРИАЛЫ

**ХII ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ»

Том 2

**11–13 МАЯ 2011 Г.
ТОМСК**

Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Том 2. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 310 с.

В сборнике представлены материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии органических и неорганических веществ и материалов. Значительное внимание уделено физикохимическим методам анализа и их применению в исследовании объектов окружающей среды, а также ресурсосберегающим и безотходным технологиям, технологиям редких элементов, обезвреживанию и утилизации токсичных веществ и материалов.

Статьи распределены по секциям и упорядочены в алфавитном порядке по фамилии первого автора. Авторский указатель расположен после содержания

Оргкомитет конференции:
634050, г. Томск, просп. Ленина, 30, ТПУ, корпус 2, ИПР, каф. ХТТиХК
chemstud11@chtd.tpu.ru

© Авторы
© Томский политехнический университет

Секция IV
Технология и моделирование процессов
подготовки и переработки
природных энергоносителей

Исследование процессов первичной подготовки нефти
с применением моделирующей системы

Т.А.Бестемьянова

Научный руководитель — ассистент, Е.В.Бешагина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
toma@sibmail.com

Нефтепромысловая подготовка нефти занимает важное положение среди основных процессов, связанных с добычей, сбором и транспортированием товарной нефти потребителю — нефтеперерабатывающим заводам или на экспорт [1]. От качества подготовленной нефти зависят эффективность и надежность работы магистрального трубопроводного транспорта, стоимость товарной нефти и качество полученных из нее продуктов.

Увеличение обводненности добываемой нефти, которое наблюдается при возрастании срока эксплуатации месторождений, приводит к снижению эффективности систем сбора и подготовки скважинной продукции, спроектированных и построенных в период начального освоения месторождений [2]. На конечных стадиях разработки нефтяных месторождений содержание воды в нефти может достигать 90 % и более, при этом сырье, поступающее на установки промысловой подготовки нефти, характеризуется не только разнообразием физико-химических свойств, но и изменением его состава во времени.

Водонефтяные эмульсии в основном характеризуются такими физико-химическими свойствами как: дисперсность, электрическое свойство эмульсий, вязкость, плотность, устойчивость и поверхностное натяжение [3]. Поверхностное натяжение является одним из основных параметров, определяющих диспергируемость системы. Чем ниже поверхностное натяжение, тем мельче капли эмульсии при определенном перемешивании и тем стабильнее система [2, 3].

Характерными чертами современного развития является математическое описание и расчет процессов первичной подготовки нефти с использованием специализированных моделирующих систем (МС).

Математическое моделирование является необходимым этапом при решении задач анализа, оптимизации, повышения эффективности действующих установок подготовки нефти (УПН), разработки систем автоматизированного проектирования и технологических регламентов [4, 5].

Основной целью работы являлось использование моделирующей системы для исследования процессов первичной подготовки нефти на Лугинском, Кулгинском, Герасимовском и Болотном месторождениях.

В основу исследования заложена МС для расчета процессов промысловой подготовки нефти, разработанная на кафедре «Химической технологии топлива и химической кибернетики». Используемая система предназначена для оперативного анализа работы установок в условиях динамики разработки месторождений нефти и выбора эффективных технологических режимов эксплуатации УПН для проведения технологических расчётов [5].

Установили что, основными параметрами, влияющими на технологические показатели установок первичной подготовки нефти, являются: расхода сырья и обводненность нефти, температура и давление, число ступеней сепарации, физико-химических свойств сырья, концентрация химического реагента.

Список литературы

1. Поздышев Т.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий — М.: Недра, 1982. — 224 с.
2. Тронов В.П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов. Казань: ФЭН, 2002. 512 с.
3. Тронов В.П. Разрушение эмульсий при добычи нефти — М.: Недра, 1974 — 272 с.
4. Гречухина А.А., Кабирова Л.Р., Елпидинский А.А. Разрушение водонефтяных эмульсий с применением реагентов-деэмульгаторов. Казань: 200. — 36 с.
5. Программа расчета установки первичной подготовки нефти (ПР УПН) Программа / Том. политехн. ун-т; рук. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Гавриков А.А., Рейзлин В.И. — Инв. №2003612023 (2.09.2003). Москва: Реестр программ для ЭВМ РФ: RU

Модернизация установки гидроочистки дизельного топлива с целью снижения потребления технологического топлива

В. Д. Бойко

*Научные руководители — ст. преп. каф. ХТ О.А. Реутова,
вед. инж.-технолог А. М. Дёмин*

*ОмГУ им Ф. М. Достоевского, 644045, Омск, пр. Мира 55-а,
reutova@univer.omsk.ru*

Одно из направлений развития конкурентно-способных НПЗ предполагает реализацию проектов, направленных на сокращение потребления тепловой и электрической энергии, топлива, снижение технологических потерь.

В настоящей работе обозначенная проблема иллюстрируется на примере моделирования (с помощью программ семейства HYSYS) установки гидроочистки дизельного топлива Л-24/9 и оптимизации технологического процесса реакторного блока и блока стабилизации.

Цель данного проекта: определить вариант по снижению потребления технологического топлива установки Л-24/9.

Построена модель установки (реакторный блок и блок стабилизации), где все аппараты, кроме реакторов смоделированы с учетом реальных размеров и особенностей конструкций для расчётов теплопередачи и гидравлических сопротивлений. Модель позволяет рассчитать нагрузки на технологические печи для расчета потребления топлива (см. рис.).

В проектной технологической схеме установки гидроочистки дизельного топлива заложен принцип горячей сепарации газопродуктовой смеси. По этому способу дизельное топливо, составляющее более 90 % от газосырьевой смеси, охлаждается в теплообменниках реакторного блока с 338–340 °С до 135–150 °С, а затем повторно нагревается на блоке стабилизации за счет стабильного дизельного топлива до 230–260 °С.

С целью оптимизации энергопотребления предлагается ввести дополнительный подогрев сырья за счет газовой фазы горячего сепаратора С-1А в теплообменниках реакторного блока. Жидкая фаза, горячего сепаратора поступает на питание колонны К-1, на 21 тарелку. При этом все теплообменники блока стабилизации используются для нагрева сырья стабильным дизельным топливом, при этом исключается необходимость дополнительного подогрева дизельного топлива, поступающего из горячего сепаратора в колонну стабилизации.

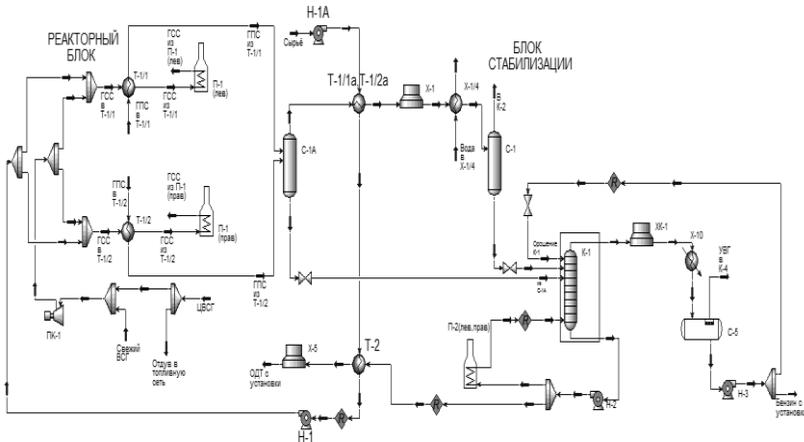


Рис. Графическое изображение компьютерной модели установки гидроочистки дизельного топлива в среде HYSYS

Компьютерный эксперимент показал, что после переобвязки теплообменников (для дополнительного подогрева сырья и для рекуперации тепла потока ОДТ) происходит снижение тепловой нагрузки на печи реакторного блока.

Проведенный пинч анализ показал, что модернизированная схема требует меньшего количества теплоносителей, по сравнению с базовым вариантом на 40 %, вследствие увеличения рекуперации тепла на реакторно-стабилизационном блоке. Коэффициент изменения потребления топливного газа печами реакторного блока в результате внедрения предложения составил 0,92.

Технико-экономический анализ показал, что годовой эффект составит 5,6 млн. руб., срок окупаемости — 9 месяцев; вид достигаемой экономии — снижение затрат на технологическое топливо.

Список литературы

1. Аспель Н.Б. Гидроочистка моторных топлив. — Л.: Химия, 1977.-160 с.
2. Смит Р., Клемеш Й. и др. Основы интеграции тепловых процессов. — Харьков: НТУ “ХПИ”. 2000. — 458 с.

Исследование группового состава торфов Томской области

М.В. Болдохонова

*Научный руководитель — к.т.н., доцент С.Г. Маслов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

Торф — сложное природное образование. Это многокомпонентная полукolloидно-высокомолекулярная система, имеющая в своем составе различные органические соединения. Из всех видов твердых топлив торф — самое молодое, слабоуглефицированное отложение, образующееся в результате отмирания растительных организмов в условиях избыточного увлажнения и ограниченного доступа воздуха [1].

В данной работе исследовались два образца верхового торфа, отобранные на двух крупнейших месторождениях Томской области, Пульсецком и Жарково, запасы которых составляют 192 млн. т. и 49 млн. т. соответственно.

Таблица 1. Характеристика торфов

Объект	Тип торфа	Степень разложения, %	W ^a , %	A ^d , %
288	Верховой	15	8,6	2,0
344-1	Верховой	30	8,1	1,6

Целью работы является определение возможности использования торфов для химической переработки. Для этого был определен групповой состав исследуемых образцов торфа по общепринятой методике, разработанной в Институте торфа АНБССР, представленный в табл. 2.

Таблица 2. Групповой состав органической массы торфов

Объект	Битумы, % на ОМ	ВРВ+ЛГВ, % на ОМ	ГК, % на ОМ	ФК, % на ОМ	Лигнин, % на ОМ	Целлюлоза, % на ОМ	Суммарный выход, % на ОМ
288	4,6	47,0	16,5	14,7	8,0	9,9	100,7
344-1	4,2	50,3	14,7	16,0	4,6	10,6	100,4

В результате проведенного исследования проб торфа определено, что выход отдельных компонентов группового состава данных образцов лежит в пределах, характерных для торфов европейской части России, но при этом наблюдается повышенное содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ.

На основании полученных данных (табл. 2) и основных критериев для выделения в запасной фонд можем сделать выводы о пригодности исследованных торфов как потенциального сырья для различных направлений химической переработки [2].

Согласно основным критериям выделения торфа в запасной фонд для получения битумов, он должен удовлетворять следующим требованиям: верховой тип торфа с запасами не менее 4 млн. т. со степенью разложения не менее 30 %, зольностью не более 6 % и содержанием битумов выше 5 %, однако допускается использование торфов с содержанием битумов до 4 %. Данным условиям удовлетворяет проба 344-1. Запас торфа этого месторождения составляет 49 млн. т. Следовательно, на базе месторождения Жарково возможна организация производства торфяного воска.

К торфу, как сырью для производства продуктов гидролиза, предъявляют следующие требования: запасы не менее 40 млн. т. верхового торфа со степенью разложения не выше 20 %, зольностью не более 5 % и содержанием углеводного комплекса от 60–70 %. Таким образом, можно сделать вывод о непригодности данных проб для создания производства данного типа, т.к. проба 288 не удовлетворяет требованию по содержанию углеводного комплекса, а проба 344-1 — по степени разложения. Однако, учитывая запасы торфа других видов торфяного сырья, месторождение Пульсецкое может явиться сырьевой базой для производства продуктов гидролиза.

В качестве сырья для получения гуминовых кислот пригодны все типы торфа с содержанием гуминовых кислот не менее 30 %, зольностью не более 10 % и степенью разложения 25 % и более. Данные пробы торфа не удовлетворяют этим требованиям по содержанию гуминовых кислот.

Так же возможно использовании торфов данных месторождений в качестве сырья для производства следующей продукции для сельского хозяйства: торфяная подстилка, питательные торфяные брикеты, торфяные горшочки и т.д.

Подводя итог, делаем вывод о том, что месторождения Пульсецкое и Жарково могут явиться потенциальной базой для получения различных видов химической продукции. Поэтому требуется проведение детальной разведки этих месторождений.

Список литературы

1. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. М.: Наука и техника, 1977. 232 с.
2. Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. Новосибирск, 1995. 88 с.

Моделирование процесса гидроочистки

А.И. Бочкова

*Научный руководитель — к.т.н., ассистент Н.И. Погадаева
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
alenka_1122@sibmail.com*

Гидрокаталитические процессы в современной мировой нефтепереработке среди вторичных процессов получили наибольшее распространение. Такие процессы как гидроочистка и риформинг являются базовыми процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Это обусловлено такими причинами как: непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей; ужесточение требований по охране природы и качеству товарных нефтепродуктов; развитие каталитических процессов, таких как каталитический риформинг, крекинг, с применением селективных катализаторов с предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья [1].

В настоящее время существуют проблемы выбора отечественных катализаторов процесса гидроочистки. Прогнозирования их срока службы с учетом отравления каталитическими ядами, а также регулирования технологических режимов процесса гидроочистки.

В связи с этим совместно с разработкой новых селективных отечественных катализаторов необходимо создание интеллектуального программного комплекса для мониторинга, оптимизации и прогнозирования работы промышленных установок гидрогенизационных процессов на базе математического моделирования.

В качестве исходных данных для математического моделирования были взяты экспериментальные данные, полученные на лабораторной установке при гидроочистке прямогонной дизельной фракции Рязанского НПЗ, температура 180–350 °С, с общим содержанием серы 1,19 %.

После процесса гидроочистки остаточное содержание общей серы составило 0,091 % мас., степень удаления серы составила 95 %.

С использованием метода хроматомасс спектроскопии был определен групповой состав исходной и гидроочищенной дизельной фракции (табл.1), а также содержание различных групп сернистых соединений относящихся к тиофеновому ряду и сульфидам (табл.2).

Таблица 1 — Изменение группового состава продуктов очистки

Фракция	%, мас.			
	НУВ	Моноарены	Биарены	Триарены
Исходная	53,8	28,2	13,8	2,2
После гидро- очистки	64,8	21,1	10,4	1,9

Таблица 2 — Содержание различных групп сернистых соединений в продуктах очистки

Фракция	%, мас.						
	C ₂ - БТ, всего	C ₃ - БТ, всего	C ₄ - БТ, всего	Д-БТ	Метил- ДБТ, всего	Диметил- ДБТ, все- го	Сульфиды
Исходная	0,3418	1,1613	1,1555	0,2979	0,8551	0,7109	2,0133
После гидро- очистки	0,0046	0,0145	0,0182	0,0058	0,0728	0,4387	0,0290

Рассчитанное количество водорода необходимое для гидрирования составило 0,1778 % мас. Количество полученного сероводорода в результате гидрирования — 1,1677 % мас.

Предложена следующая формализованная схема процесса (рис.1)

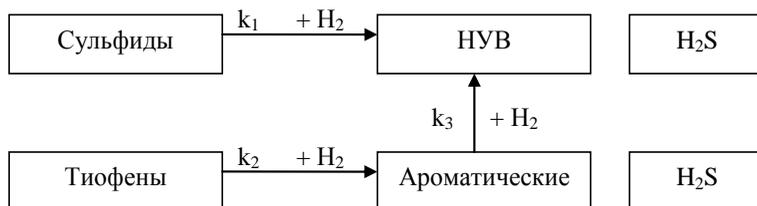


Рисунок 1. Схема превращений

Разработанная схема процесса гидроочистки дизельного топлива позволит составить кинетические уравнения для процесса гидрирования тиофенов, сульфидов, а также изменения насыщенных и ароматических углеводородов, а полученные экспериментальные данные определить кинетические параметры для последующего создания математической модели процесса гидроочистки.

Список литературы

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника. 2001. 384с.

Исследование процесса перемешивания нефти и нефтепродуктов при их хранении и транспорте

Е.В. Булычева

*Научный руководитель — к.х.н., ассистент, Е.В. Бешагина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
kosma13@yandex.ru*

Добытая на месторождении нефть проходит несколько этапов промысловой подготовки: стабилизация, обессоливание, обезвоживание. Подготовленная нефть подается в резервуары для хранения [1].

Важной задачей при эксплуатации резервуарных парков является сохранение качества и количества продукта [1]. С течением времени при длительной эксплуатации в резервуарах наблюдается расслоение объема жидкости. В верхней части резервуара собираются легкие компоненты, а на дне накапливается осадок. Эти процессы приводят не только к снижению качества нефти и нефтепродуктов, но и сокращают полезную емкость и затрудняют эксплуатацию резервуаров. Осадок по площади распределяется неравномерно, наибольшая его толщина создается в участках, удаленных от приемо-раздаточных патрубков, что не позволяет точно замерять фактическое количество нефти в резервуаре. Со временем осадок уплотняется и в отдельных зонах трудно поддается размыву. Для надежной эксплуатации резервуаров их необходимо периодически очищать от накопившегося осадка [2].

Основной отличительной особенностью технологических процессов нефтехимии и нефтепереработки является использование и обработка больших объемов жидких сред. Целью большинства из них является проведение массообменных процессов. В частности, для приготовления нефтепродуктов (бензинов, масел, мазута, и др.) из исходных компонентов путем их перемешивания с целью усреднения характеристик; для предотвращения расслаивания нефтяных эмульсий и образования осадков при хранении нефти и нефтепродуктов в резервуарах [2]. В настоящее время часто с целью смешения нефтепродуктов в резервуарах большого объема осуществляют циркуляцию его содержимого с местным образованием турбулентного течения [3]. Метод заключается в том, что центробежный насос забирает перемешиваемый продукт с нижней части резервуара и сильной струей возвращает его под уровень жидкости в ту же ёмкость с противоположной стороны последней.

При перемешивании светлых нефтепродуктов этот традиционный метод обеспечивает достаточно хорошее перемешивание. Однако данный метод связан с большим расходом энергии и времени, так как в

среднем требуется перекачать по схеме резервуар — насос — резервуар несколько его объёмов. Для большей эффективности обычно выходное отверстие напорной трубы снабжают соплом [3]. Поэтому целью работы является расчёт потока разных режимов и способов протекания процесса для получения полной информации происходящего и определения направлений исследований с повышением эффективности процесса.

Проведение расчёта с помощью блока FLOTRAN пакета ANSYS, разработанного компанией «ANSYS» Inc. USA, состоит из следующих этапов:

- описание расчетной области (геометрической модели); создание конечно-элементной (сеточной) модели;
- задание физико-механических параметров потока (вязкость жидкости, ее плотность и т.п.);
- выбор типа расчета (стационарное турбулентное течение); выбор метода решения и расчетных параметров (количество итераций, условия сходимости);
- решение;
- исследование результатов.

Результаты использования пакета ANSYS представляются в виде 3D рисунков, по которым наглядно можно оценить линии тока в случае использования трубы или резервуара без дополнительных устройств или с установкой последних.

Список литературы

1. Сваровская Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции: Учебное пособие.- Томск: изд. ТПУ 2004.-268с
 2. Коннова Г.В. Оборудование транспорта и хранения нефти и газа: учеб.пособие для вузов/ Г.В. Коннова. — Ростов н/Д.: Феникс, 2006. –128с.
 3. Расчет гидродинамических характеристик процесса перемешивание нефтепродуктов в резервуарах. Галиакбаров В.Ф., Салихова Ю.Р., Нефтегазовое дело 2003.
-

Моделирование процесса полимеризации изопрена на каталитической системе Nd(Vers)₃–ТИБА–ДИБАГ

Т.А. Быкова

*Научный руководитель — к.т.н., доцент О.Е. Мойзес¹;
старший научный сотрудник А.И. Кочнев²*

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

² *ООО «НИОСТ», г. Томск, 634067, Кузовлевский тр., 2, стр. 270,
bi4kova1@mail.ru*

В научном центре СИБУРа по химическим технологиям ООО «НИОСТ», в лаборатории синтеза каучуков проводятся исследования процесса синтеза полидиенов на основе различных соединений неодима. В литературе показано, что всего около 6–10 % неодима переходит в активную форму при полимеризации. Поэтому целесообразно проводить систематическое изучение свойств катализаторов на основе данного металла [1].

В данной работе выполнены исследования процесса полимеризации изопрена на разработанной нами каталитической системе на основе версатата неодима.

Экспериментальная установка представляет собой реактор Buchi Glas Uster типа Polyclave с объемом чаши 2 литра. Данный реактор является реактором периодического действия адиабатического типа.

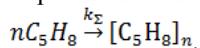
Исходные концентрации реагентов и свойства полученного полимера приведены в табл.1.

Таблица 1 — Исходные концентрации реагентов и свойства полученного полимера

№ опыта	Концентрация мономера в шихте, масс. %	[Nd], ммоль/кг бд	T, °C	τ _n , ч	Конверсия, %	M _n · 10 ⁻³	M _w /M _n	Содержание 1,4-цис звеньев, %
1	13,8	/1,6	80	4,0	98,4	242	4,0	96,0
2	13,8	/1,6	40	5,0	90	644	2,6	97,4

Цель данной работы — экспериментальное изучение и моделирование процесса полимеризации изопрена на каталитической системе Nd(Vers)₃–ТИБА–ДИБАГ.

Целевой реакцией процесса полимеризации является превращение изопрена в полиизопрен, которая может быть представлена в виде:



где k_{Σ} — суммарная константа скорости процесса полимеризации.

Известно, что скорость полимеризации зависит от концентраций мономера и катализатора, а также от числа активных центров катализатора [2], следовательно, выражение для скорости будет иметь следующий вид:

$$W_p = k \cdot C_{\text{ИЗ}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot \alpha,$$

где W_p — скорость полимеризации, k — константа скорости, $C_{\text{ИЗ}}$ — концентрация изопрена, $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора, α — доля активных центров катализатора, участвующих в процессе полимеризации.

Учитывая, что процесс реализуется в гомогенной среде [3], была принята следующая система уравнений материального баланса:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{\text{ИЗ}}}{dt} &= -k \cdot C_{\text{ИЗ}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot \alpha \\ \frac{dC_{\text{ПИ}}}{dt} &= k \cdot C_{\text{ИЗ}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot \alpha \end{aligned} \right\},$$

при $t=0$ $C_{\text{И}}(0)=C_{\text{И}0}$, $C_{\text{ПИ}}(0)=0$.

Для оценки кинетических констант модели использована методика, предложенная в работе [4]. Значения энергий активаций были рассчитаны на основании экспериментальных данных.

Разработан алгоритм решения дифференциальных уравнений с использованием численного метода Эйлера и составлена программа расчета на языке Turbo Pascal.

Список литературы

1. Kwag G., A Highly Reactive and monomeric neodymium catalyst. // *Macromolecules*. 2002. №35. P. 4875–4879.
2. Салахов И.И. Совершенствование технологии получения цис-1,4-полибутадиена с использованием модифицированной каталитической системы на основе карбоксилата неодима. Дис. канд. техн. наук. Казань, 2009. 159 с.
3. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М: Химия, 1969. 624 с.
4. Ермаков Ю.И., Захаров В.А. Определение числа активных центров и константы скорости роста при каталитической полимеризации α -олефинов // *Успехи химии*. 1972. Т.XLI. №3. С. 377–400.

Влияние возмущений на управляемость систем ректификации многокомпонентных смесей

А. В. Вольф, И. О. Рудникович

*Научный руководитель — к.т.н., доцент каф. ХТТ, М. А. Самборская
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

Современные ресурсоэффективные системы разделения многокомпонентных смесей требуют оптимальных алгоритмов управления, обладающих способностью компенсировать возникающие в системе возмущения. Возмущениями могут служить небольшие колебания расхода или концентраций компонентов, температуры входных потоков. Для ректификационных схем характерно наличие подсистем, связанных рециклами и небольшое возмущение на входе в одну из них может усилиться на выходе системы, или способствовать развитию других возмущений. В связи с этим, при проектировании и эксплуатации таких систем необходимо учитывать возможные возмущения и создавать оптимальные алгоритмы управления для их компенсации.

Наличие множественности стационарных состояний [1] и, прежде всего, множественности входов (т.е. когда одним и тем же значениям выходных параметров соответствует несколько различных значений входных показателей) создает дополнительные сложности в разработке оптимальных алгоритмов управления. Существенными источниками множественности являются многокомпонентность разделяемых смесей и различные нелинейные преобразования в процессе управления (например, пересчет концентраций) [2].

Целью работы был анализ отклонений профилей колонн многокомпонентной ректификации при небольших возмущениях температуры и состава питания.

В ходе работы было исследовано влияние колебаний параметров (расходы ключевых компонентов в сырье) на стационарное состояние ректификационных колонн с различными вариантами управления.

Колебания составляли 5 % от начального значения возмущаемого параметра.

В результате исследований установлено, что отклонения профилей параметров при наличии возмущения от профилей в отсутствии возмущения носят нелинейный характер по высоте колонны, причем это справедливо для возмущений любых параметров потока питания (Рис.1–2).

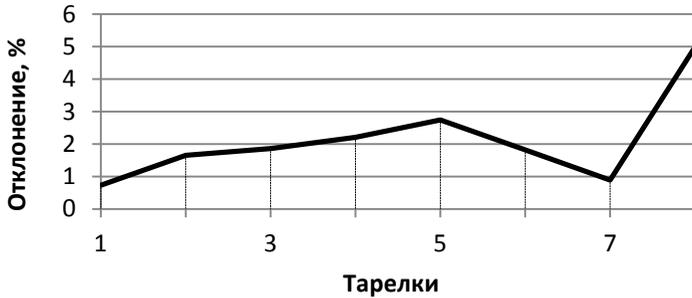


Рисунок 1 — Отклонение температуры на тарелках

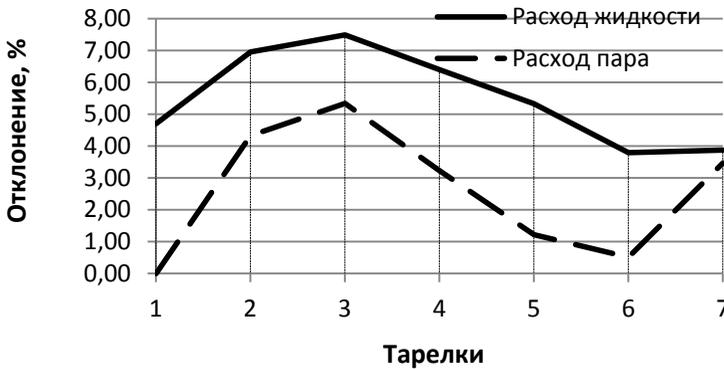


Рисунок 2 — Отклонение расходов на тарелках

Нелинейность отклонений указывает на возможность множественных стационарных состояний [2].

Неоднородности изменения профилей могут приводить к ухудшению качества боковых отборов, усилению возмущений (за счёт рециклов) и переходу системы в другое стационарное состояние.

Авторами разработаны модели многоколонных схем, связанных промежуточными и рециркуляционными потоками, для которых также выполнен анализ управляемости, в т.ч. и анализ колебаний управляющих параметров. Рекомендованы наиболее эффективные схемы управления, обеспечивающие минимальное изменение либо постоянство профилей температур и расходов по высоте колонн при возмущениях потока питания и управляющих параметров.

Список литературы

1. Kienle A., Groebel M., Gilles E. D., Multiple steady states in binary distillation — theoretical and experimental results // Chem. Eng. Sci., 1995 50 (17), 2691–2703;
2. Alex Zheng, Vince Grassi and George Meski., On Control of Distillation Columns with Input Multiplicity// Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 1836–1840.

Композиционный нефтяной пек для получения анодной массы

А.П.Горохов, А.С. Дамбинова, П.А. Лобова

Профессор, член-корр.РАЕН О.И. Дошлов

*Национальный исследовательский Иркутский государственный
технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83,
amfodent_77@mail.ru*

Сибирь — бурно развивающийся регион с постоянно растущими объемами производства алюминия. С целью поддержания экологического баланса внутри региона, наиболее актуальна проблема поставки качественной и экологичной углеродной продукции для металлургических предприятий Иркутской области и Восточно-Сибирского региона.

В настоящее время резко повысились требования к качеству углеродных материалов и санитарно-гигиеническим условиям, связанным с получением и переработкой пеко-коксовых композиций в виде графитовых электродов, анодной массы, обожженных анодов, конструкционных материалов, электроугольных изделий.

Широко используемые для приготовления этих углеродных материалов каменноугольные пеки отличаются довольно высоким содержанием бенз(а)пирена (1,2–4 %), чем обусловлена их канцерогенная активность [1]. Бенз(а)пирен относится к первому классу опасности и опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. Поэтому в мировой практике известны попытки перевода предприятий на использование нефтяных пеков, которые обладают более низким содержанием канцерогенных веществ. Концентрация бенз(а)пирена по результатам исследований [1,2] составляет в пеках из крекинг-остатков 0,04–0,1 %, в пиролизных пеках — 0,03–0,08 %. Многолетний опыт исследования различных видов сырья и качественных показателей получаемых нефтяных пеков показывает, что для их производства в наибольшей степени пригодны высокоароматизированные продукты: смолы пиролиза этиленового производства и крекинг-остатки [3–4]. Но полученные нефтяные пеки из

этого вида сырья, по сравнению с каменноугольными, содержат меньшее количество поликонденсированных ароматических соединений, имеют более низкое соотношение С/Н и, следовательно, значительно меньший выход коксового остатка.

Таблица — Сравнительная характеристика нефтяного и каменноугольного пеков.

Наименование показателя продукции (работ, услуг)	Величина показателя	
	Нефтяной пек (АНХК)	Каменноугольный пек (марка А)
Массовая доля воды в твердом пеке, % не более	Отсутствует	4
Температура размягчения, °С	95–106	10–80
α-фракция, %	18–25	19–21
Выход летучих веществ, %	60–66	53–63
Зольность, % не более	0,08	1,2–4
Содержание бенз(а)пиренов, %	отсутствует	1,2–4
Плотность	1,25–1,32	1,285–1,33

Производство нефтяного пека ПНД может быть реализовано на установке ПС-100 на Нефтеперерабатывающем заводе ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» НК Роснефть с учетом особенностей организации производственных процессов внутри предприятия.

Замена в цветной металлургии каменноугольного пека нефтяным пеком позволяет:

- Снизить вредные выбросы на производстве устранением источника загрязнения — каменноугольного пека;
- Сократить содержание канцерогенов (3,4-бенз(а)пирена) в воздухе рабочей зоны, тем самым улучшить санитарно-гигиенические условия работы персонала металлургического производства;
- Получить высококачественное углеродное сырье для электродного производства с постоянными физико-химическими свойствами и групповым составом.
- Таким образом, нефтяной пек ПНД является перспективным заменителем существующему каменноугольному пеку в производстве анодной массы, в связи с преимуществом по экологическим, технологическим и экономическим параметрам.

Список литературы

1. Янко Э.А. Производство анодной массы. Москва: изд. Metallургия, 1975г. 125 стр.
2. Соколов А.Д. Вопросы гигиены труда в электродной промышленности. Челябинск: 1981. с.53–57.
3. Демидова А.И., Сенина О.Е., Долматов Л.В., Фролов В.И.// Химия твёрдого топлива. 1975. №5. с.113–117.
4. Хайрудинов И.Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. №5 с. 12–14.

Разработка неравновесных математических моделей многокомпонентной ректификации

И.А. Грязнова, А.В. Вольф

*Научный руководитель — к.т.н., доцент, М.А. Самборская
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
ingeborga_5@sibmail.com*

В последние годы активно развивается неравновесный подход к моделированию тепло-, массообменных процессов: разрабатываются модели, основанные на расчете скоростей тепло-, массопереноса или эффективностей компонентов и ступеней разделения, хотя в литературных источниках приводятся результаты, как подтверждающие, так и опровергающие целесообразность использования моделей, учитывающих скорости переходных процессов на границе раздела фаз (ГРФ) [1, 2].

Целью работы были построение и анализ адекватности равновесной и различных вариантов неравновесных моделей для колонны многокомпонентной ректификации с боковыми отборами через стриппинг и промежуточным орошением.

В качестве объекта исследования принята ректификационная установка, расположенная на нефтеперерабатывающем заводе ООО «Томскнефтепереработка».

Равновесная модель установки разработана в среде PRO/II, разработка неравновесных моделей осуществлена с использованием концепции эффективности ступени разделения и коэффициентов переноса.

Для расчета эффективностей многокомпонентной ректификации использованы методы, предложенные в [3, 4], рассчитанные значения эффективности затем использованы для построения модели колонны, оборудованной реальными клапанными тарелками.

Неравновесная модель с учетом коэффициентов переноса основана на подходе Максвелла-Стефана (МС). Для этого были рассчитаны би-

нарные коэффициенты диффузии компонентов смеси [5] и из линейных соотношений неравновесной термодинамики между движущими силами и потоками определены градиенты химических потенциалов компонентов [6]:

$$\nabla \mu_i = -\frac{RT}{x_i} \sum_{j=1}^c \frac{x_j N_i - x_i N_j}{c_i D_{ij}}; j \neq i; i = 1, 2, \dots, c, \quad (1)$$

где N — молярный расход потока, $\frac{\dot{V} \dot{V} \ddot{u}}{\tilde{n}}$; c_i — молярная плотность смеси, $\frac{\dot{V} \dot{V} \ddot{u}}{\dot{V}^3}$; D_{ij} — бинарный коэффициент диффузии, $\frac{\dot{V}^2}{\tilde{n}}$; c — число компонентов в смеси;

Для оценки адекватности моделей полученные результаты равновесного и неравновесного моделирования сравнивались с регламентными требованиями, заложенными в проекте, и реальными заводскими данными из технической информации (ТИ).

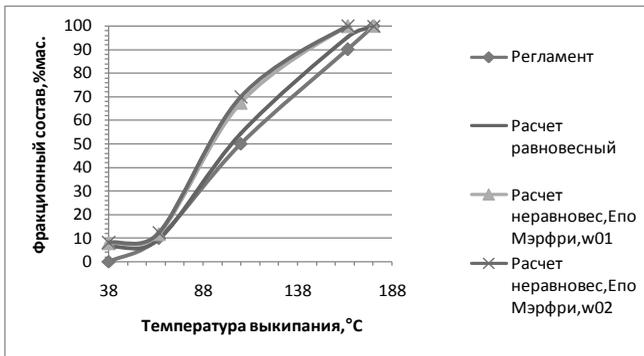


Рис. 1. Сравнение результатов расчетов с регламентными требованиями по фракционному составу для бензиновой фракции.

Расчеты показали, что более простая в разработке равновесная модель не уступает в адекватности неравновесным.

Это указывает на возможность вполне успешно применять равновесное моделирование в случае многокомпонентной ректификации.

Список литературы

1. SONG Yiming, SONG Jinrong // SEPARATION SCIENCE AND ENGINEERING. 2010. 18(3). 362—371
2. Rueda, L.M.; Edgar, T.F.; Eldridge R.B. // AIChE Annual Meeting, Austin, TX. 2004.

3. Молоканов Ю.К., Кораблина Т.П. Разделение смесей кременийорганических соединений. М.: Химия, 1974. 295 с.
 4. R. Taylor, R. Baur, R. Krishna // *AIChE Journal*. 2004. Volume 50. Issue 12. pages 3134–3148
 5. Миронов В.М. Расчет физико-химических свойств газов и жидкостей. Томск: Издательство ТПУ, 2006. 155с.
 6. SPRINGER P. A. M., BAUR R. and KRISHNA R. // *Trans IChemE*. 2003. Vol 81. Part A. Pages 413–426
-

Система моделирования работы реакторного блока процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учетом коксообразования

М.С. Гынгазова, Д.Д. Уваркина, Тхак Нгуен Тиен, М.В. Короленко

*Научный руководитель — д.т.н., проф. А.В. Кравцов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
maria.gyngazova@gmail.com*

Каталитический риформинг один из основных процессов переработки нефти, используемый для производства высокооктановых компонентов моторных топлив. В последние годы большинство новых установок риформинга сконструированы по технологии с непрерывной регенерацией катализатора (около 95 %). Существующие установки также реконструируют под процессы с движущимся слоем катализатора, если возможности завода позволяют это сделать. Процесс риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (КРНРК) реализуется при более высокой температуре и низком давлении и позволяет получать продукт с октановым числом до 108 пунктов и высоким выходом жидких углеводородов на сырье.

Метод математического моделирования интенсивно развивается в последние годы, обеспечивая повышение эффективности и оптимизацию процессов уже в условиях заводской практики. Литературный поиск показал, что надежной математической модели, учитывающей влияние состава сырья и нестационарный характер процесса, для КРНРК не существует.

Цель данной работы заключается в создании нестационарной математической модели процесса КРНРК с учетом механизма дезактивации катализатора и системы моделирования работы реакторного блока на ее основе.

Для процесса КРНРК были рассчитаны термодинамические параметры компонентов и реакций, формализована схема механизма пре-

вращений углеводородов на Pt–Sn/Al₂O₃ катализаторе. Поскольку в процессе риформинга исключительную роль играет дезактивация, были проанализированы образцы свежего, регенерированного и закоксованного катализатора методами ТГА и БЭТ. Была получена информация о концентрации и структуре коксовых отложений, а также о величине удельной поверхности для каждого из образцов. Кокс, образующийся на поверхности катализатора имеет аморфную структуру, на восстановленном катализаторе концентрация кокса порядка 1 % масс., на закоксованном — 4–6 % масс. в зависимости от состава сырья и условий эксплуатации.

Математическая модель процесса КРНПК представлена следующими уравнениями материального и теплового балансов для компонентов согласно формализованному механизму превращений углеводородов:

$$G \cdot \frac{\partial \tilde{N}_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} - \varphi \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a(l) dl$$

$$\rho^{\text{см}} \cdot C_p^{\text{см}} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -u \cdot \rho^{\text{см}} \cdot C_p^{\text{см}} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \varphi \cdot \rho^{\text{кат}} \cdot C_p^{\text{кат}} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \cdot \frac{1}{l} \cdot \int_0^l w_j(l) a(l) dl$$

при $z=0$ $C_i=0$, $T=0$; при $l=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{\text{вх}}$ (на входе в реактор); при $r=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{\text{вх}}$

где z — объем переработанного сырья, м³; G — расход сырья, м³/ч; u — линейная скорость потока, м/ч; l — длина слоя катализатора в реакторе, м; φ — скорость движения катализатора, м/ч; W_j — суммарная скорость протекания реакций, моль/(м³·ч); $\rho^{\text{см}}$, $\rho^{\text{кат}}$ — плотность смеси и катализатора, кг/м³; $C_p^{\text{см}}$, $C_p^{\text{кат}}$ — теплоемкость смеси и катализатора, Дж/(кг·К); Q_j — тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; T — температура, К.

Кокс является одним из продуктов реакций, и его концентрация может быть найдена, исходя из кинетики коксообразования. Активность катализатора в свою очередь зависит от содержания кокса и кратности циркуляции катализатора следующим образом:

$$a = A_0 \cdot e^{-\alpha \cdot C_{\text{кк}} / h_0}$$

где A_0 — линейная составляющая, определяющая число активных центров; α — коэффициент отравления — нелинейная составляющая, определяющая различную степень дезактивации угловых и реберных атомов при отложении на них кокса. Степень отравления металлических центров значительно выше, чем кислотных.

На количество кокса, образующегося в процессе КРНПК, оказывает влияние кратность циркуляции катализатора. При увеличении значения кратности циркуляции катализатора содержание кокса на выходе из реактора уменьшается. Катализатор проходит реактор с более высо-

кой скоростью, активные центры не успевают дезактивироваться и содержание целевых компонентов в риформате возрастает. Так согласно расчетам на модели увеличение кратности циркуляции катализатора с $0,008 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $0,010 \text{ м}^3/\text{м}^3$ приводит к уменьшению содержания кокса на 1 % масс. и к увеличению октанового числа продукта на 0,9 пункта.

Т.о. сочетанием натурального и вычислительного эксперимента была разработана нестационарная математическая модель КРНРК, адекватная объекту, и система моделирования на ее основе.

Анализ устойчивости реакционно-ректификационной колонны синтеза метил-трет-бутилового эфира

Д.А. Даулетбаков, О.Е. Митянина

*Научный руководитель — к.т.н., доцент М.А. Самборская
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
elvoreth@mail.ru*

Решением проблемы по повышению октанового числа производимых бензинов является применение кислородсодержащих добавок, которые могут быть получены посредством реакционно-ректификационных процессов (РРП). Вопросы теории описания РРП неоднозначны, так как многими исследователями [1] отмечается наличие в множественности стационарных состояний РРП, при этом, современные подходы к анализу множественности и устойчивости стационарных состояний нельзя представить без математической модели процесса.

Сложностью математического описания РРП является присутствие нелинейных членов, которое обусловлено нелинейной зависимостью константы скорости протекающей химической реакции от температуры и концентрации, которые осложняют решение задачи. В работах [2, 3] излагаются подходы к формированию равновесной и неравновесной моделей. Неравновесная модель объединяет теорию диффузии Максвелла-Стефана, а также коэффициенты массопереноса и степень эффективности Мерффри. Равновесная модель основана на предположении о том, что покидающие потоки с тарелок находятся в равновесии друг с другом.

Целью данной работы является выявить возможные источники нелинейности, которые могут приводить к множественности стационарных состояний. Моделирование процесса синтеза метил-трет-бути-

лового эфира (МТБЭ) посредством реакционной ректификации было осуществлено с использованием Sim Sci PRO/II. Исследовано поведение изменения профиля концентраций компонентов в зависимости от эффективности тарелки. Результаты расчётов показали, что при изменении коэффициентов эффективности испарения на тарелках, конверсия изобутилена и выход МТБЭ не меняются значительным образом. Профили концентраций МТБЭ и метанола при различных значениях эффективности тарелок приведены на рис. 1, 2.

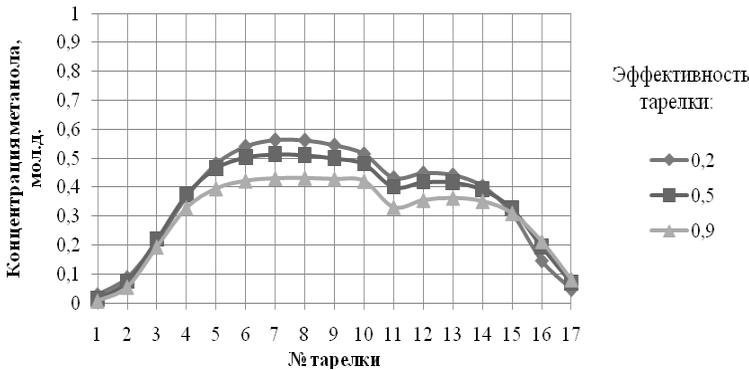


Рисунок 1. Профиль концентрации метанола по тарелкам при различных значениях эффективности тарелок.

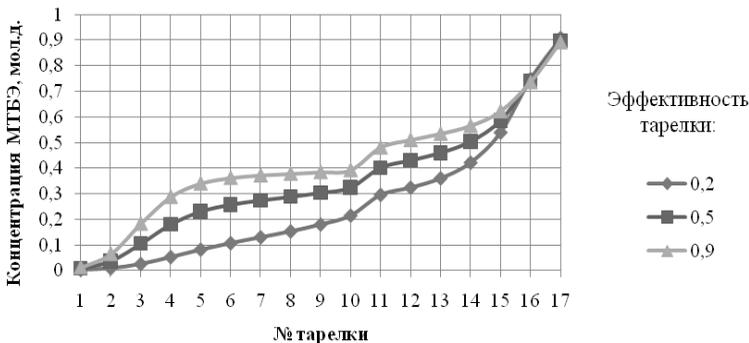


Рисунок 2. Профиль концентрации МТБЭ по тарелкам при различных значениях эффективности тарелок.

Как видно из рисунков 1 и 2, изменение эффективности массообменного устройства не приводит к переходу системы в другое стационарное состояние, следовательно, коэффициенты массо- и теплопереноса не являются потенциальными источниками множественности стационарных состояний процесса, поэтому для дальнейшего анализа

устойчивости процесса целесообразно использовать равновесную модель, как наиболее простую для вычислений.

Список литературы

1. Steinar Hauan, Terje Hertzberg, and Kristian M. Lien. Why methyl tert-butyl ether production by reactive distillation may yield multiple solutions // Industry engineering chemical research. 1995;
2. Toor H. L. Prediction of efficiencies and mass transfer on a stage with multi-component systems /H. L. Toor // AIChE J. — 1964. — Vol. 10, № 4. — P. 545–548.
3. SONG Yiming, SONG Jinrong, GONG Ming, CAO Bin, YANG Yanhong and MA Xiaoxun. Modeling of Mass Transfer in Nonideal Multicomponent Mixture with Maxwell-Stefan Approach // SEPARATION SCIENCE AND ENGINEERING Chinese Journal of Chemical Engineering, 18(3) 362—371: 2010.

Исследование технологических режимов и оптимизация реакционно-ректификационного процесса синтеза метил- трет-бутилового эфира

К.В. Дёрина

*Научный руководитель — к.т.н., доцент М.А. Самборская
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
CleoYL@gmail.com*

Промышленное производство химических веществ включает в себя очистку и разделение продуктов, побочных продуктов и непрореагировавшего сырья. Наиболее часто для разделения применяется ректификация, в том числе, и реакционная, которая на сегодняшний день серьёзно потеснила традиционные схемы. Указанный факт объясняется экономическими преимуществами совмещённых процессов (сниженные капитальные и эксплуатационные затраты) [1].

Одна из главных задач химической технологии — обеспечение стабильности и управляемости совмещённых процессов, основным путём решения которой является исследование процесса.

Данная работа посвящена математическому моделированию, исследованию и оптимизации процесса реакционно-ректификационного синтеза метил-трет-бутилового эфира. Математическая модель процесса в статическом режиме была сформирована с использованием расчетной среды Huprotech HYSYS.

В работе рассмотрено влияние технологических параметров на процесс получения метил трет-бутилового эфира, определены опти-

мальные значения параметров, а также проведены исследования расходов пара и жидкости на тарелке и исследование влияния на процесс эффективности контактного устройства.

Существуют две первичные задачи в управлении и регуляции реакционно-ректификационных процессов с двухпоточным питанием колонны [2]. Прежде всего, необходимо получить продукт заданного качества, то есть необходимой чистоты.

В качестве регулируемых технологических параметров были выбраны флегмовое и паровое числа, а также состав питания колонны.

Исследование позволяет определить следующие оптимальные значения параметров: паровое число — 9, флегмовое число — 6, расход метанола порядка 650–750 кг/ч, расхода изобутилена порядка 700–800 кг/ч и расход н-бутена порядка 650–750 кг/ч.

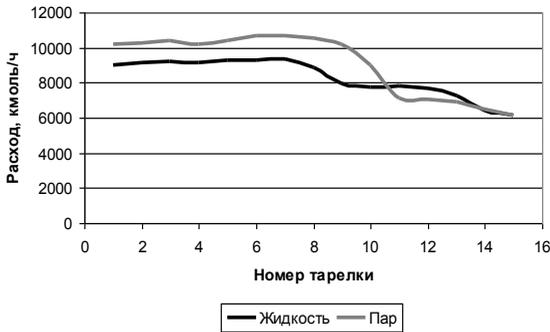


Рис. 1 Потарельчатый состав потоков жидкости и пара

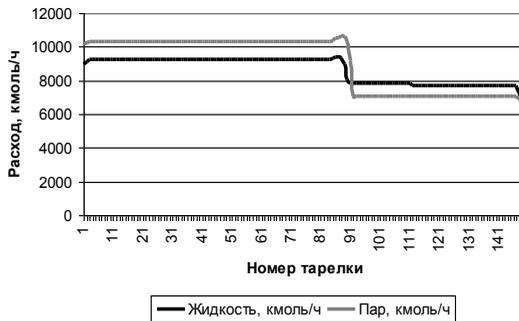


Рис. 2 Потарельчатый состав потоков жидкости и пара

Кроме того было проведено исследование расходов потоков жидкости и пара на тарелках (рис. 1–2), показавшее, что разность между потоками жидкости и пара на тарелках можно принять за постоянную величину. Следовательно, наблюдается явления эквимолярной конден-

сации-испарения, а, значит, тепловым балансом колонны при построении модели можно пренебречь.

В ходе выполнения данной работы проведено формирование математической модели и исследование процесса. Полученные в итоге результаты позволили определить оптимальные значения технологических параметров. Результаты, полученные с помощью сформированной математической модели, находятся в хорошем соответствии с данными исследования [3], следовательно, модель в HYSYS может использоваться для расчета и исследования влияния на процесс основных технологических параметров; анализа поведения процесса в статике.

Список литературы

1. Jithin Prakash K.J., Jana A.K. Process Simulation and Design of Reactive Distillation Column // Chemical Product and Process Modeling. 2009. Vol. 4. Iss. 1. P. 783–792.
2. Дильман В.В., Лотхов В.А., Глаголева А.А., Кулов Н.Н., Квашнин С.Я. Динамика нестационарной ректификации, совмещенной с реакцией перестерификации в жидкой фазе // Теоретические основы химической технологии. 2002. Т. 36. № 3. с. 248–252.
3. Hauan S., Hertzberg T., Lien K. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. № 34 (3). P. 987–991.

Анализ регенерационных циклов установки ЛЧ-35-11/1000

И.М. Долганов, С.Ю. Иванов

*Научный руководитель: д. т. н., проф. Э.Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
JDbottle@gmail.com*

Стадия регенерации катализаторов риформинга позволяет восстановить дезактивированную в ходе сырьевого цикла поверхность Pt-контакта и повторно использовать катализатор для получения продукции заданного качества. Ведение режима регенерации в оптимальных условиях позволяет увеличить как длительность последующего сырьевого цикла, так и в целом срок службы катализатора, что положительно сказывается на издержках на получение продукции риформинга.

Основной причиной дезактивации катализаторов риформинга является отложение кокса и блокировка им активных центров. [1] На первой стадии регенерации проводят удаление кокса посредством его выжигания, после следует стадия оксихлорирования, во время которой про-

исходит диспергирование платины на поверхности катализатора и восстановление ее каталитической активности.

Для анализа регенерационных циклов на кафедре химической технологии топлива была разработана программа «Регенерация», позволяющая проводить расчет стадий процесса. Основными параметрами выжигания кокса является определение массы выгоревшего кокса и установление его структуры по соотношению С/Н. На стадии оксихлорирования расчет позволяет определять ключевые параметры процесса — оптимальную подачу хлорорганики в реактор, водно-хлорный баланс. [2]

В ходе работы необходимо было провести анализ регенерационных циклов установки ЛЧ-35-11/1000, определить основные параметры стадий регенерации.

В результате расчета стадии выжигания кокса за 2010 г. были получены следующие данные:

масса кокса на катализаторе составила 7676,57 кг (9,68 % масс.)

отношение С/Н составило 2,00

На рисунке (Рис.1) представлены кривые перепада температур в ходе выжигания.

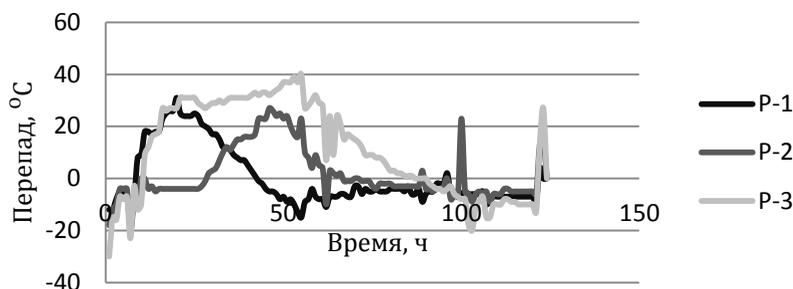


Рис.1. Перепад температур в реакторах ЛЧ-35-11/1000, 2010 г.

Горение в первом и втором реакторах протекало менее интенсивно, чем в третьем, о чем свидетельствуют меньшие перепады температур. Наибольшее время горения наблюдается для третьего реактора, что указывает на наибольшую массу образовавшегося в нем кокса.

Анализируя аналогичные данные за предыдущие регенерационные циклы (Таб.1) можно отметить, что в целом с увеличением номера регенерационного цикла наблюдается тенденция к уплотнению структуры кокса. Снижение массы кокса говорит о старении катализатора, в ходе каждого последующего сырьевого цикла уменьшается максимально допустимая масса кокса на катализаторе.

Таблица 1. Параметры выжига кокса на установке ЛЧ-35-11/1000

	2001	2002	2003	2005	2006	2008	2009	2010
Масса кокса, кг	11686,72	12201,24	9101,54	13577,64	8568,3	7734,54	3720,53	7676,57
С/Н	1,14	1,74	1,86	1,71	1,43	2	2	2

Таким образом, применение подобных программ в химической технологии в настоящее время относится к прогрессивным направлениям развития химической промышленности. С помощью компьютерных моделирующих систем возможно повышение ресурсоэффективности современных промышленных предприятий нефтегазовой отрасли.

Список литературы

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

Разработка методики оптимальной подачи хлора в ректоры установки риформинга в течение сырьевого цикла на основе учета активности катализатора

И.К. Занин, В.В. Дериглазов

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, Э.Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
deriglazoff@sibmail.com*

В настоящее время бензины являются одним из основных видов горючего для двигателей современной техники, поэтому их производство играет важнейшую роль в современной нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяет развитие этой отрасли. Повышение октановых характеристик товарных автомобильных бензинов в России осуществляется, в основном, за счет процесса каталитического риформинга.

Оптимизация качества моторных топлив обусловлена необходимостью разработки экономически и технически обоснованных рецептур смешения в соответствие с требованиями к качеству моторных топлив, обеспечивающему минимальные народно-хозяйственные затраты на их производство и применение. Эффективность процесса может быть

во многом улучшена за счет оптимизации технологического режима, прежде всего за счет поддержания оптимальной активности катализатора в ходе его эксплуатации. Основными управляющими параметрами, с помощью которых можно влиять на активность катализатора во время сырьевого цикла, являются температура и количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического компонента.

Хлор, адсорбируясь на поверхности катализатора, увеличивает активность его кислотных центров, что способствует увеличению скорости целевых и побочных реакций риформинга. При этом существует некоторое оптимальное количество хлора на поверхности катализатора, при котором достигается наибольшая селективность и качество полученного продукта. Количество хлора на поверхности катализатора определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов хлора и зависит: от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционном объеме, от температуры в слое катализатора, а также от степени дезактивации каталитической поверхности в следствие коксообразования, отравления и старения катализатора [1, 2].

Таким образом, появляется возможность оптимизации технологического режима работы установки риформинга ЛЧ-35-11/1000 за счет изменения подачи хлорорганического реагента.

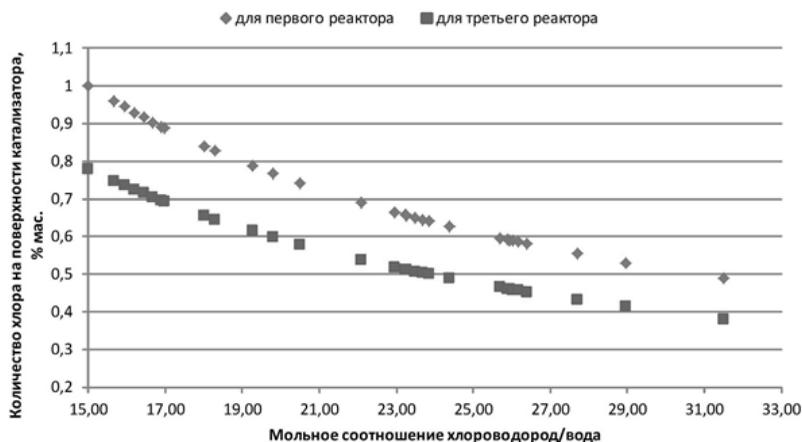


Рис. 1. Количество хлора на поверхности катализатора в зависимости от мольного соотношения хлороводород/вода

Подача хлорорганического агента в первый реактор приводит не только к ухудшению стабильности работы катализатора, но и к ухудшению селективности процесса в целом. Недостаток хлора на поверхности катализатора в третьем реакторе приводит к снижению октанового числа.

Проведенные исследования показали возможность решения задачи оптимизации работы установки ЛЧ-35-11/1000 прежде всего за счет воздействия на управляющие параметры процесса риформинга — количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического реагента.

Полученные данные о состоянии катализатора — его активной поверхности, содержании кокса и хлора, позволят совершенно надежно корректировать дозировку хлора и воды, обеспечивая оптимальное содержание хлора на катализаторе в пределах 0,9–1,2 % мас. Метод математического моделирования позволяет проводить оценку нарушения водно-хлорного баланса в системе риформинга и корректировать подачу хлора в реакционную зону.

Список литературы

1. Гаранин Д.И. Каталитический риформинг бензиновых фракций. — Краснодар: НПП «Нафт», 1996. — 89 с.
2. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.:Химия, 1985. — 65 с.

Исследование процесса отстаивания водонефтяных эмульсий

Л.В. Капустина

Доцент кафедры ХТТ Е.А.Кузьменко

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
luba1703@rambler.ru*

Поскольку водонефтяная эмульсия представляет собой неустойчивую систему, тяготеющую к образованию минимальной поверхности раздела фаз, вполне естественно ожидать наличие у нее склонности к расслоению. Однако в реальных условиях эксплуатации нефтедобывающего оборудования во многих случаях образуются эмульсии, обладающие высокой устойчивостью. К причинам, обуславливающим агрегативную устойчивость нефтяных эмульсий, относят:

- образование структурно-механического слоя эмульгаторов на межфазной границе глобул;
- образование двойного электрического слоя на поверхности раздела в присутствии ионизированных электролитов;
- термодинамические процессы, протекающие на поверхности глобул дисперсной фазы;
- расклинивающее давление, возникающее при сближении глобул дисперсной фазы, покрытых адсорбционно-сольватными слоями.

В основе процесса обезвоживания лежит разрушение (дестабилизация) нефтяных эмульсий, образовавшихся в результате контакта нефти с водой, закачиваемой в пласт через нагнетательные скважины.

Целью работы является исследование влияния на процесс отстаивания водонефтяных эмульсий начальной обводненности, режима перемешивания при их приготовлении, температуры, наличие деэмульгатора и физико-химических свойств самих нефтей. В данной работе проводятся экспериментальные исследования по отстаиванию водонефтяных эмульсий приготовленных при двух режимах перемешивания с различной начальной обводненностью (10 %, 20 %, 30 %) при двух температурах (20 °С и 40 °С) с деэмульгатором и без него.

Эмульсии, отстаивание которых исследовалось в данной работе, готовилось для двух отличающихся по свойствам нефтей: Верхне-Салатской и Западно-Лугинецкой. Физико-химические свойства нефтей определялись экспериментально.

Нефть Верхне-Салатская при температуре 20 °С не отстаивается, так как из-за большого содержания парафинов застывает. Оптимальной температурой отстаивания для данной нефти является 40 °С. Для Западно-Лугинецкой нефти были получены следующие результаты. Эмульсии, приготовленные на основе Западно-Лугинецкой нефти, не подвергавшиеся обработке деэмульгаторами оказались стойкими. При 20 °С ни один из приготовленных образцов не расслоился. Стойкость эмульсий приготовленных на основе Западно-Лугинецкой нефти, не подвергавшейся обработке деэмульгаторами оказались стойкими. Стойкость эмульсий приготовленных на основе Западно-Лугинецкой нефти связано с повышенным содержанием пленкообразующих компонентов, которые образуют бронирующие оболочки на глобулах воды препятствуя коалесценции капель.

В ходе экспериментов было установлено, что с повышением температуры в значительной мере улучшаются условия осаждения капель воды. Малодисперсные эмульсии, те которые были приготовлены при более слабом режиме перемешивания, при прочих равных условиях, оказались менее стойкими по сравнению с высокодисперсными. Для них остаточная обводненность на 1–3 % меньше чем для высокодисперсных. Добавление деэмульгатора приводит к повышению эффективности процесса.

Список литературы

1. Тронов В.П., Грайфер В.И. Обезвоживание и обессоливание нефти. — Казань, 1974. — 184с.

2. Влияние химических реагентов, применяемых при добыче нефти, на устойчивость водонефтяных эмульсий/Ф.Р. Губайдулин, О.С. Татьяна, Т.Ф. Космачева и др.//Нефтяное хозяйство. –2008–№8–с.68–70.
3. Семихина Л.П. Подбор деэмульгаторов с учетом температурного режима подготовки нефти// Нефтяное хозяйство.–2003.–№9.–с.89–91

Оптимизация конструкции реакторного блока установки Л-35-11/1000 с применением математической модели

А.Г. Каракулов

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, Э. Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

В настоящее время большое внимание уделяется совершенствованию технологий каталитического риформинга бензинов как базового процесса получения высокооктановых компонентов моторных топлив. Эффективность процесса в целом можно повысить за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования технологического оборудования.

Известно, что в настоящее время большинство установок каталитического риформинга оснащено реакторами с радиальным направлением движения газосырьевой смеси. Главное преимущество этих реакторов перед реакторами с аксиальным вводом сырья — низкое гидравлическое сопротивление слоя катализатора [1]. Эффективность работы радиального реактора определяется степенью использования зерна катализатора, которая зависит от равномерности распределения потока газосырьевой смеси по его слою, в первую очередь, по высоте.

Все отечественные и зарубежные реакторы радиального типа для процесса каталитического риформинга бензинов были спроектированы с направлением газосырьевого потока от периферии к центру. Отметим следующие недостатки реакторов этой конструкции:

- при движении потока от периферии к центру реактора количество катализатора уменьшается, при этом скорость химической реакции на поверхности катализатора в этом же направлении снижается вследствие торможения продуктами реакций;
- наблюдаются гидродинамические неравномерности в течении реагентов, которые приводят к тому, что различные слои газосырьевого потока имеют различное время пребывания в реакционной зоне. Это отрицательно сказывается на показателях работы аппаратов, особенно для многокомпонентных смесей в аппаратах с изменяющейся активностью катализатора [2];

- наблюдается байпас верхних слоев катализатора, составляющий 9–22 % (мертвое пространство катализатора);
- неравномерное отложение кокса на поверхности Pt-контакта по слоям из-за существенного различия скоростей потока при движении в радиальном направлении и температуры вследствие неизо-термичности процессов.

Одним из способов устранения данных проблем является изменение направления потока газосырьевой смеси на обратный — от центра к периферии. В этом случае по мере продвижения газосырьевой смеси катализаторный слой расширяется, и уменьшение активности катализатора из-за снижения температуры частично компенсируется увеличением времени контакта. Неравномерность поля температур, а, следовательно, конверсии углеводородов при движении от центра к периферии будет существенно ниже. Увеличение температурного перепада в верхней части реактора свидетельствует об уменьшении нерабочей зоны верхнего слоя катализатора, позволяя увеличить степень использования платинового контакта с 86 до 95 %.

С использованием разработанной ранее на кафедре ХТТ многозонной модели были проведены расчеты показателей работы реакторного блока установки Л-35-11/1000 Ачинского НПЗ в случае реконструкции реакторного блока и изменения направления подачи газосырьевого потока от центра к периферии.

В результате проведенных исследований, рассмотренный вариант реконструкции позволяет увеличить выход стабильного катализата на 3,6 %. Увеличение выхода водорода позволяет говорить о селективном протекании целевых реакций дегидрирования и дегидроциклизации. Наряду со снижением общего содержания кокса на поверхности катализатора (0,8 % масс.), происходит более равномерная дезактивация катализатора при изменении направления движения потока, чему свидетельствует более высокая активность катализатора после переобвязки (в среднем выше на 12 %). Повышение активности так же связано с уменьшением байпаса катализатора в верхней части реакторов. Снижение входной температуры в реакторы на 6 °С, при сохранении качественных характеристик получаемого риформата, приводит к снижению общей жесткости процесса, что позволяет продлить рабочий цикл катализатора в 1,17 раз (по прогнозным расчетам на модели). Таким образом, переобвязка позволяет существенно увеличить продуктивность действующей установки при достаточно низких капитальных вложениях.

Список литературы

1. Белый А.С. Опыт промышленной эксплуатации установки ЛЧ-35-11/600 с радиальным вводом сырья от центра к периферии реакторов //Химическая техника. Технологии ремонта, 2006. — т. — № 4. — с. 20–22.
2. Кравцов А.В., Белый А.С., Иванчина Э.Д., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Костенко А.В., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В. Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга и изомеризации с радиальным направлением движения сырья методом математического моделирования //Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2009. — т. — № 3. — с. 36–44.

Исследования влияния технологических факторов на свойства торфо-угольных формовок

А. А. Карандашев

Научный руководитель — доцент С. Г. Маслов

Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,

При применении на шахтах и разрезах комбайнов, роторных экскаваторах, скребковых конвейеров, погрузочно-разгрузочных и транспортных механизмов образуется большое количество угольной мелочи. Возникают трудности при хранении такого топлива, его транспортировке, ухудшаются его экологические характеристики. Дополнительное образование мелочи происходит при хранении из-за их склонности к выветриванию и самовозгоранию. Топливо с повышенным содержанием мелких фракций, вполне пригодное для тепловых электростанций с пылевидной системой сжигания, не может удовлетворять коммунально-бытовое хозяйство из-за сравнительно низкого КПД.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению кускового топлива из угля Анжеро-Судженского месторождения с применением в качестве связующего торфа, характеристика которого представлена в таблице.

Таблица — Характеристика объекта исследования.

Шифр образца	Торфяное месторождение	Тип торфа	Вид торфа	Степень разложения R, %
902-7	Жарковское-3	низинный	травяно-осоковый	25

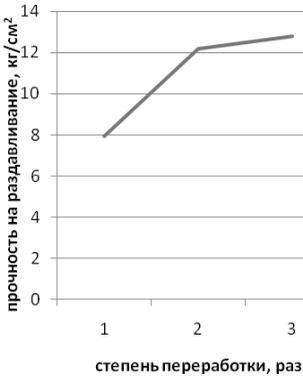


Рис.1. Зависимость прочности формовок от степени переработки

В отборном образце угля определяли содержание влаги по ГОСТ-27314-91, зольность по ГОСТ — 27314-91. В образцах торфа была определена рабочая влажность по ГОСТ-27315-91.

Из исходных материалов получали кусковый материал методом формования. В полученных формовках менялось содержание угля, исходная влажность торфа, степень переработки, количество угля и размеры зерен угля. Полученные формовки высушивались до воздушно-сухого состояния, и в них определялось изменение веса и размеров, а также прочность методом раздавливания.

Результаты проделанной работы графически изображены на рисунках 1–4.

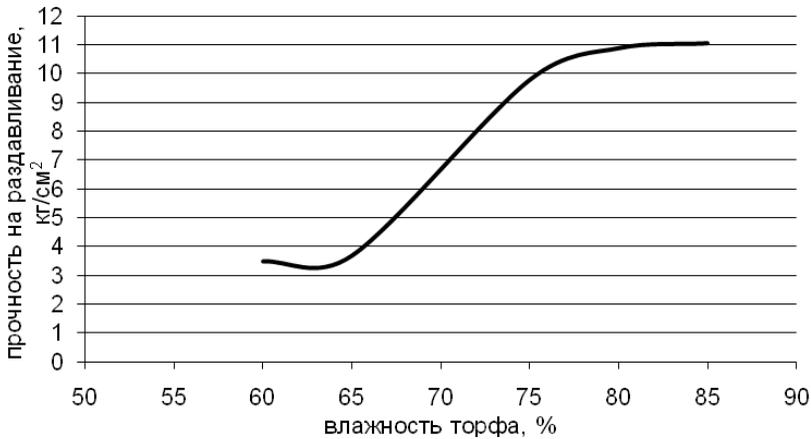


Рис.2. Зависимость прочности формовок от влажности торфа

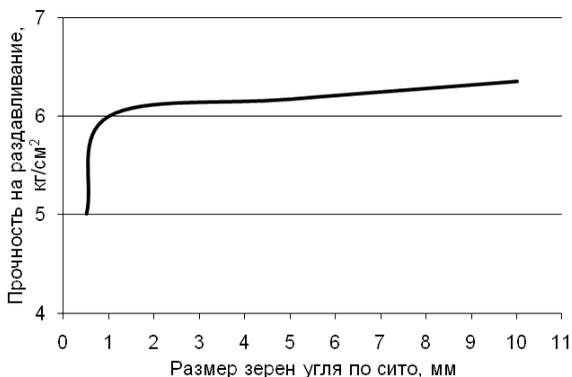


Рис.3. Зависимость прочности на раздавливание от размера зерен угля

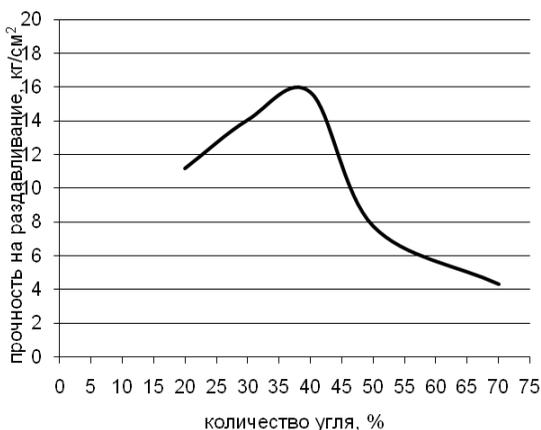


Рис.4. Зависимость прочности от количества угля

Исходя из представленных результатов исследования, можно дать рекомендации для получения формованного материала.

1. Выявлено, что наиболее прочные формовки получаются при трехкратной степени переработке смеси в диспергирующем устройстве.

2. Следует отметить, что кусковое топливо можно получать при добавке угля от 30 % до 70 %

3. Установлено, что при 80 % влажности исходного торфа наблюдается наибольшая прочность торфо-угольных материалов на сопротивление раздавливанию.

4. При измельчении угля под сито 10мм получается наиболее прочный кусковой материал.

Повышение ресурсоэффективности работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов производства ЛАБ

М.В. Киргина, И.М. Долганов, С.В. Семакин

*Научный руководитель — д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
IceFlame@sibmail.com*

Работа современного промышленного предприятия невозможна без широкого применения информационных технологии для различных целей, компьютерные моделирующие системы (КМС) осуществляют непрерывный мониторинг и автоматизированный контроль работы технологических установок. Математическое моделирование промышленных процессов открывает широкие возможности совершенствования существующих технологий без необходимости проведения дорогостоящих и трудоемких испытаний.

Одним из наиболее динамично развивающихся производств в мире является синтез линейных алкилбензолов (ЛАБ), основного сырья для производства бытовых и промышленных детергентов. Повышение ресурсоэффективности данного производства является крайне актуальным.

Промышленный комплекс для получения ЛАБ включает в себя три технологически связанных реакторных блока: дегидрирования парафинов до олефинов, гидрирования диолефинов, и алкилирования бензола олефинами с получением ЛАБ [1]. В процессе дегидрирования проектом принята сравнительно низкая конверсия парафинов — порядка 10 % [2]. Для более эффективного использования сырьевых ресурсов возможна организация рециркуляции непрореагировавших парафинов.

Для рассмотрения различных вариантов организации рецикла сырья был разработан дополнительный модуль расчета рециркуляции к разработанной на кафедре Химической Технологии Топлива КМС «ЛАВ-LABS». Созданный программный комплекс базируется на физико-химической сущности протекающих процессов, учитывает процессы дезактивации применяемых катализаторов и влияние различных технологических параметров.

С помощью разработанной КМС было установлено, что оптимальной долей потока отводимого на рецикл от основного потока — соотношение рециркуляции, является соотношение равное 0,3. При таком соотношении рециркуляции достигается увеличение выхода олефинов приблизительно на 40 кг на тонну сырья (на 45 %) при увеличении

выхода побочного продукта — диолефинов менее чем на 0,5 кг на тонну сырья (рис. 1).

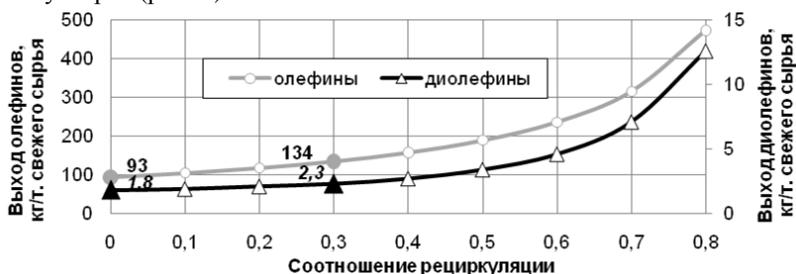


Рисунок 1. Влияние соотношения рециркуляции

Еще одним перспективным направлением повышения эффективности работы реакторного блока дегидрирования является включение резервного реактора в параллельную работу с действующим [3]. С помощью проведенных на программе расчетов было установлено что переход на двухреакторную схему позволяет увеличить выход олефинов более чем на 40 %.

Эффективность любого промышленного процесса в значительной степени зависит от используемого оборудования. Для решения проблемы недостаточного нагрева сырья процесса дегидрирования парафинов, вызванной тем, что кожухотрубчатый теплообменник не осуществляет расчетный теплообмен была разработана методика расчета теплообменного оборудования реакторного блока дегидрирования, включающего в себя теплообменный аппарат и трубчатую печь, и создан соответствующий программный модуль.

С помощью программы было установлено, что замена кожухотрубчатого теплообменника на аналогичный по характеристикам пластинчатый аппарат позволит увеличить максимальную температуру нагрева сырья на 70 °С, что позволит снизить избыточную тепловую нагрузку на трубчатую печь и даст возможность использовать имеющиеся ресурсы тепла для нагрева дополнительного количества сырья.

Таким образом, математическое моделирование является удобным инструментом для совершенствования промышленных технологий.

Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Костенко А.В., Юрьев Е.М., Бесков В.С. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. с. 41 — 46.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Зуев В.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 2.

Математическое моделирование реактора гидрообессеривания дизельной фракции нефти

В.А.Коченов

*Научный руководитель — к.т.н., ассистент, Н.И. Погадаева
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
x111xx@sibmail.com*

Повсеместное ужесточение требований к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей закономерно привело к необходимости введения новых спецификаций на моторные топлива¹. В связи с этим роль процессов гидроочистки значительно возросла и кардинально изменилась, что определяется двумя главными тенденциями: увеличением глубины переработки и ужесточением экологических норм при постоянном росте объёмов производства, а также улучшением качества продукции.

Первая тенденция из-за вовлечения в переработку и следовательно гидроочистку все более тяжёлого нефтяного сырья с большим содержанием серы, азота, металлов, смол и асфальтенов приводит к ужесточению технологического режима и требует создания более устойчивых катализаторов, вторая — превращает процессы гидроочистки в одни из ведущих, определяющих качество и потребительские свойства моторных топлив, поскольку актуальными становятся более тонкая очистка от серы и азота, частичное гидрирование ароматических соединений и легкий гидрокрекинг нормальных парафинов.

Из всех функциональных блоков установки гидроочистки дизельного топлива наиболее ответственным по технологии является реакторный блок². Внедрение реакторного оборудования ведется по двум направлениям — создание нового производства, либо реконструкция старых установок. В связи с этим возникает сложная проблема выбора из многообразия реакторных схем и катализаторов для конкретного завода.

Наиболее эффективно решить эту сложную многофакторную задачу можно методом математического моделирования, который позволяет проводить комплексный расчет данных без использования эксперимента, тем самым существенно облегчая задачу при проектировании и эксплуатации установки.

На основании выше изложенного можно утверждать, что задача разработки современной математической модели является актуальной и обоснованной. Её решение предполагает предварительное проведение анализа особенностей протекания отдельных процессов в реакторе, взаимосвязи технологических параметров и их влияния на характер

процесса гидроочистки, непосредственно разработку математической модели реактора и его программная реализация на ЭВМ.

Для повышения эффективности промышленных нефтехимических процессов с целью их реконструкции учитывается реакционная способность углеводородов перерабатываемого сырья и активность катализатора. Точность расчетов и получение достоверных результатов определяется правильностью формирования схемы механизма, агрегированием углеводородов и учетом нестационарности кинетических параметров³. Исходя из этого, была построена упрощенная схема процесса (рис.1).

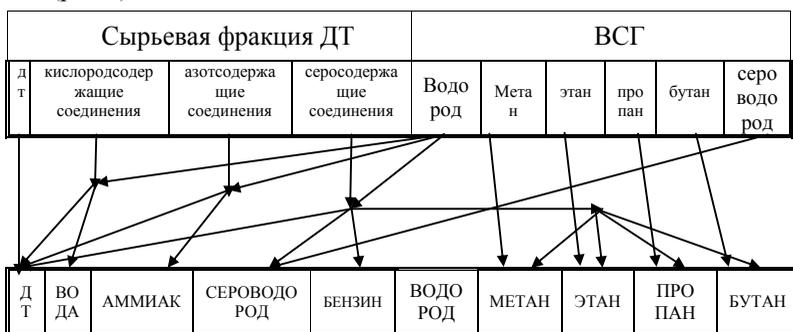


Рис.1. Формализованная схема процесса гидроочистки дизельного топлива.

Математическое описание реактора гидроочистки дизельного топлива состоит из уравнений материального баланса, теплового баланса и баланса кинетической энергии. Модель позволяет проводить исследования режимов работы в зависимости от фракционного состава исходного сырья, расхода ВСГ, давления и температуры в реакторе и ряда других факторов.

Список литературы

1. Карпов С.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 8. С.6–9.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 671 с.
3. Ткачёва С.М. Технология переработки нефти и газа. Процессы переработки нефти и нефтяных фракций: учебно-методический комплекс. Ч1. Новосибирск, 2006. 392 с.

Получение высокооктановых компонентов бензинов путем гидроизомеризации *n*-гептана на Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализаторах

Е. А. Кутихина, А. В. Казбанова

*Научный руководитель — д.х.н., профессор, П. Н. Кузнецов
Учреждение Российской академии наук Институт химии и
химической технологии Сибирского отделения РАН, 660049,
г. Красноярск, ул. К. Маркса, д. 42, lab9team@rambler.ru*

Рациональное использование ресурсов легкого углеводородного сырья, получаемого из нефтей и газовых конденсатов, является актуальной проблемой отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. Прямогонные бензиновые фракции содержат значительное количество *n*-алканов, имеющих низкие значения октанового числа. Одним из перспективных путей улучшения эксплуатационных характеристик низкосортных фракций прямогонных бензинов является процесс каталитической гидроизомеризации с получением смеси скелетных изомеров с повышенными октановыми числами.

Для изомеризации длинноцепных алканов всё больший интерес представляют катализаторы на основе диоксида циркония, модифицированного анионами WO₄²⁻ и MoO₄²⁻. Несмотря на значительный объем исследований, физико-химические закономерности их формирования изучены мало. Часто результаты исследований противоречивы, что во многом связано с метастабильностью каталитически активной формы диоксида циркония [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания вольфрамат-анионов на свойства Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализаторов в реакции гидроизомеризации *n*-гептана.

Катализаторы готовили методом пропитки аморфного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония. Термическую обработку проводили при температуре 700 °С. Платину наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты методом пропитки WO₄²⁻/ZrO₂.

Опыты по изомеризации *n*-гептана проводили на каталитической установке VI-CATflow 4.2(A) с проточным реактором при атмосферном давлении. Катализатор загружали в реактор в количестве 1 г и перед началом процесса его активировали в токе аргона и водорода. Реакцию проводили при температуре 170 °С.

Влияние содержания вольфрамат-анионов на каталитические свойства изучали на примере серии образцов, с содержанием WO₄²⁻ от 5,9 до 21,9 мол.%, содержащих 0,5 мас.% Pt, при объемной скорости пода-

чи сырья 1 ч^{-1} . Исследование показало, что, при малом содержании вольфрамат-анионов (5,9 мол.%) выход изомеров гептана составил всего 3,1 мас.% при селективности 86,3 мас.%. Увеличение содержания вольфрамат-анионов приводит к увеличению активности катализаторов, практически без изменения селективности. Максимальный выход изомеров гептана 62,8 мас.% при селективности 87,6 мас.% достигается при содержании WO_4^{2-} 17,6 мол.%. Дальнейшее увеличение концентрации WO_4^{2-} приводит к уменьшению активности (табл. 1).

В составе продуктов реакции, присутствуют в основном монометилзамещенные и диметилзамещенные изомеры гептана, с преобладанием монометилзамещенных изомеров. Октановое число изомеризата повышается от 0 (для гептана) до 45 пунктов (по исследовательскому методу).

Таблица 1 — Показатели процесса изомеризации н-гептана на катализаторе $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ при температуре 170°C и $V = 1 \text{ ч}^{-1}$

Образец	Pt/WO ₄ ²⁻ /ZrO ₂			
Концентрация анионов, мол.%	5,9	12,9	17,6	21,9
Конверсия н-гептана, мас.%	3,6	60,9	71,7	44,3
Селективность по изогептанам, мас.%	86,3	82,2	87,6	87,7
Выход изомеров гептана, мас.%	3,1	50,0	62,8	38,8
Соотношение C ₃ /C ₄ (мольное)	0,91	0,98	1,0	0,98
Октановое число	2	36	45	25

В результате проведенного исследования, установлено, что катализаторы $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ проявляют достаточно высокую активность в реакции изомеризации н-гептана при низкой температуре. При температуре 170°C достигнут наибольший выход изомеров гептана 62,8 мас.% при селективности 87,6 мас.% на катализаторе, содержащем 17,6 мол.% вольфрамат-анионов.

Список литературы

1. Miyaji A, Okuhara T. // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 43–49
2. Кузнецов П.Н, Кузнецова Л.И, Казбанова А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. №18. С. 299–311.

Применение программы расчета процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций для оптимизации производства

Л. О. Липатова

Научный руководитель ассистент И.М. Долганов

Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

Непрерывный рост потребности в бензинах и изменяющиеся требования, предъявляемые к их составу и качеству, во многом определяют научно-технический прогресс в технологии переработки нефти. [1]. Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая прямогонная бензиновая фракция, состоящая главным образом из углеводородов C_5-C_6 в основном нормального или слаборазветвленного строения, что обуславливает невысокое октановое число. Для повышения октанового числа фракцию подвергают процессу изомеризации. [1]

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики были созданы компьютерные моделирующие системы, позволяющие проводить расчеты процессов каталитического риформинга и изомеризации. На кафедре ХТТ ТПУ была создана компьютерная моделирующая система «Izom» в интегрированной среде Delphi, позволяющая рассчитывать процесс изомеризации. Данная программа включает в себя несколько функциональных модулей, связанных друг с другом комплексом прикладных программ, структуру которых можно представить схемой:

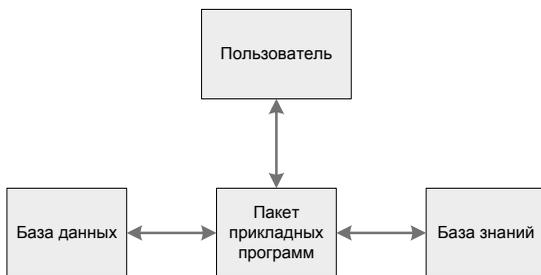


Рисунок 1 — Структура интеллектуальной системы

Пакет прикладных программ представляет собой программу расчет процесса изомеризации пентан-гексановой фракции углеводородов. В качестве базы данных используется экспериментальные данные о технологических параметрах процесса, составах сырья и продукта, типе загруженного катализатора, полученные с реально промышленной установки. База знаний — результат обработки и систематизации ин-

формации о данном процессе в виде опыта технического персонала промышленной установки, сведений о неполадках и аварийных ситуациях, возникающих в процессе эксплуатации, а также, данные технологического регламента производства. Izomet представляет собой программный пакет, предназначенный для моделирования в динамическом режиме процесса изомеризации, тестирования и выбора катализаторов, оптимизации параметров технологических режимов и внутренних устройств реактора, контроля производительности оборудования, повышения уровня квалификации персонала [2].

На рис. 2 представлено основное окно программы.

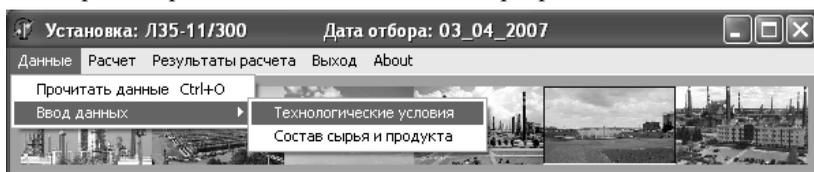


Рис. 2. — Основное окно программы

Встроенными функциями программы являются:

1. Исследования влияния состава сырья;
2. Исследование влияния технологического режима;
3. Вывод результатов производства текстовом виде;
4. Имеется модуль подключения к ETVD («Единая технологическая витрина данных» завода)

Разработанный на кафедре ХТТ ТПУ программный продукт «Izom» объединяет в себе удобный интерфейс и мощные средства для оптимизации процесса, что позволяет использовать программный пакет с максимальной эффективностью для действующего производства. Ключевыми особенностями являются:

Список литературы

1. Даминев Р. Р., Бикбулатов И. Х., Бахонина Е. И., Кусакин И. А., Шулаев Н.С. Изомеризация бутенов по действием микроволнового излучения // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — №7. — С. 29–31.
2. Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Мониторинг и прогнозирование работы промышленных установок изомеризации: Методические указания к лабораторной работе по курсу «Компьютерные моделирующие системы». Томск: изд-во ТПУ, 2008. — 16 с

Математическая модель химико-технологической системы процесса изомеризации пентан-гексановой фракции

Е. И. Литвак, Фан Фу

*Научный руководитель — к.т.н., доцент, Н. В. Чеканцев
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
litvak_egor@mail.ru*

Процесс каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции заключается в превращении низкооктановых нормальных парафинов в изоалканы — компоненты автомобильных бензинов, имеющие высокое октановое число. В связи с широким распространением процесса в промышленности возникает проблема повышения эффективности производства изомеризата.

Оптимизация сложных химико-технологических систем (ХТС) является многопараметрической и многокритериальной задачей, требует комплексного решения, поскольку возможна ситуация, когда повышение эффективности работы одного отдельно взятого участка и даже всех однотипных аппаратов приводит к ухудшению показателей работы других. Комплексная математическая модель ХТС позволяет оценить взаимное влияние отдельных аппаратов на конечный результат работы всей системы в целом.

ХТС — это совокупность физико-химических процессов, происходящих в системе, а также средств для их реализации. ХТС включает в себя собственно химический процесс, аппараты, в которых он проводится, средства для контроля и управления, а также связи между ними.

Математическая модель в общем случае состоит из двух групп уравнений:

1. Математическое описание элементов ХТС, то есть процессов в аппарате в виде функциональной зависимости

$$\vec{y}_k = F_k(\vec{x}_k, \vec{z}_k, \vec{u}_k)$$

Данная зависимость для расчета всех элементов ХТС представляет собой систему нелинейных алгебраических или дифференциальных уравнений.

F_k — некоторый функционал (алгебраический, дифференциальный или интегральный).

2. Описание технологических связей

$$\vec{\delta}_e = L_{l-k}(\vec{Y}_l)$$

где L_{l-k} принимает значение 1 в том случае, если существует технологическая связь между аппаратами под номерами l и k , а именно выходные параметры k -го аппарата являются входными параметрами в l -й

аппарат. $L_{i-k} = 0$ в том случае, если связь между этими аппаратами отсутствует.

Математические модели аппаратов объединяют в себе всю цепочку производства изомеризата: от выделения сырья (фракции н.к.–62 °С) до получения товарного продукта. Модель реакторного блока представляет собой систему уравнений материального и теплового баланса. Разработка моделей колонного и теплообменного оборудования проводится с целью оптимизации работы этих аппаратов. Необходимость создания моделей ректификационных колонн обусловлена тем, что существуют ограничения по составу сырья в реакторный блок. Так, высокое содержание бензола в сырье (более 1 %) нежелательно и приводит к сильному разогреву в слое катализатора, вследствие экзотермичности реакции гидрирования. Содержание в сырье углеводородов C_7 и выше приводит к снижению конверсии н-пентана и малоразветвленных гексанов, что негативно сказывается на октановом числе продукта. В случае моделирования процесса изомеризации с рециркуляцией непревращенных нормальных углеводородов необходимость включения в модель колонных аппаратов очевидна. Состав и октановое число изомеризата определяющим образом зависят от работы разделительного оборудования (рис. 1).

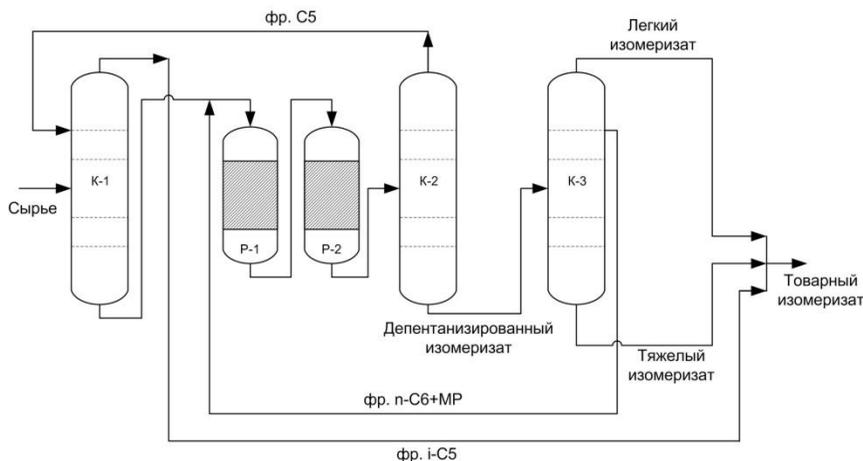


Рис. 1. Схема с предварительной деизопентанизацией сырья и рециркуляцией н-пентана, н-гексана и метилпентанов, где: К-1 — деизопентанизатор, Р-1 и Р-2 — реакторы изомеризации, К-2 — депентанизатор, К-3 — деизогексанизатор.

Расчетами на модели показано, что изменение состава сырья, технологических режимов работы реакторного блока и колонных аппаратов влияет на октановое число изомеризата, однако, при подборе оп-

тимального технологического режима удастся поддерживать октановое число продукта в допустимом интервале.

Оптимизация процесса гидрирования диенов на никельсодержащем катализаторе с применением математической модели

А. В. Лобах

*Научный руководитель — доцент, к.т.н. Е. Н. Ивашкина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

Производство линейного алкилбензола основано на использовании *n*-парафинов в качестве основного сырья и получении из них *n*-моноолефинов. Высокий спрос на линейные алкилбензолы и продукты, получаемые из него, обусловлен тем, что синтетические моющие средства из этих веществ характеризуется высоким соотношением «экологическое качество — моющая способность — цена». Большое количество нелинейных алкилбензолов и полиалкилбензолов в составе продуктов значительно снижают способность моющих средств разлагаться в водоемах под воздействием микроорганизмов. Моющие средства из такого сырья неприменимы в быту по современным экологическим требованиям.

Промышленная установка получения алкилбензолов включает в себя реактор гидрирования побочных продуктов. Его работа призвана повысить в потоке продуктов установки содержание *n*-моноолефинов и понизить содержание побочных продуктов, в первую очередь, диолефинов.

Таким образом, процесс гидрирования высших диолефинов существенным образом влияет на качество и количество товарных продуктов завода по производству компонентов моющих средств.

Для повышения эффективности работы промышленной установки в условиях постоянно меняющихся составов потоков необходимы достоверные и надежные математические модели, разработанные с учетом физико-химических закономерностей протекающих процессов химической технологии.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики разработана технологическая моделирующая система (ТМС), в основе которой лежат математические модели процессов: 1) дегидрирования *n*-парафинов C_{10} – C_{13} с учетом закоксовывания Pt-катализатора; 2) гидрирования диолефинов, учитывающая селективное отрав-

ление катализатора сернистыми соединениями; 3) алкилирования бензола *n*-моноолефинами.

С использованием данной ТМС нами были проведены исследования процесса гидрирования на никельсодержащем катализаторе и проведена оценка влияния различных технологических параметров на показатели процесса. Этот процесс проводится при искусственном осеребрении катализатора, необходимым для повышения селективности в отношениях между конкурирующими реакциями гидрирования диолефинов и олефинов. Необоснованно заниженный или завышенный расход серосодержащих соединений в реактор, а также его постоянное колебание, приводят к:

- ухудшению свойств катализатора;
- увеличению выхода побочных продуктов;
- ухудшению качества товарных продуктов (как целевого, так и побочного).

При этом теряется до 6,2 % олефинов от потенциального выхода, к концу цикла побочные продукты полиалкилбензолы становятся некондиционными, а селективность катализатора может уменьшаться до отрицательных значений. Поэтому целью настоящей работы является расчет оптимального расхода диметилдисульфида (ДМДС), подаваемого в реактор гидрирования в зависимости от технологических параметров, состава сырья и текущего состояния катализатора.

За исследуемый период работы промышленной установки (с 20 марта 2010 года по 6 февраля 2011 года) было установлено, что ДМДС в реактор гидрирования подавался не в оптимальном количестве. Так, на 1 декабря в реакторе гидрирования концентрация ДМДС в сырье составила 1,5 ppm. Расчеты на модели показали, что оптимальным являлось 1,73 ppm. Это позволило бы увеличить выход олефинов до 9,87 % масс. Вместо 9,78 % масс., а концентрацию диолефинов снизить с 0,2 % масс. до 0,11 % масс.

Аналогичные расчеты были проведены для всего цикла работы установки. Кроме того, было исследовано влияние T , мольного соотношения H_2 /диолефины на селективность процесса гидрирования при различном расходе ДМДС. Результаты расчета показали, что при увеличении концентрации диолефинов с 0,52 до 0,85 % масс. в сырье необходимо увеличивать подачу ДМДС с 1,16 ppm до 1,52 ppm при 180 °С, $l=1,1$. Также с повышением температуры с 180 °С до 200 °С для одного типа сырья подачу необходимо увеличить ДМДС с 1,21 ppm до 1,9 ppm при $l=1,2$. При увеличении мольного соотношения H_2 /диолефины с 1,1 до 1,4 подачу ДМДС необходимо увеличить с 1,43 ppm до 1,65 ppm при температуре 190 °С.

Таким образом, разработанная ТМС позволяет проводить оптимизацию процесса гидрирования диолефинов, в частности, определять оптимальное количество ДМДМ, подаваемого в реактор. Это позволяет повысить выход продукта в среднем на 2–5 %.

Разработка групповой модели процесса получения линейных алкилбензолов и исследование кинетики реакций процесса

А. Д. Мелешкин, В. А. Фетисова

*Научный руководитель — доцент, к.т.н. Е. Н. Ивашкина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

В настоящее время отмечается бурный рост потребления синтетических моющих средств (СМС), к качеству которых предъявляются высокие требования, в том числе и экологические [1].

Основным сырьём для производства СМС являются линейные алкилбензолы (ЛАБ) и их производные — линейные алкилбензосульфونات. Установлено, что именно строение ЛАБ определяющим образом влияет на биологическую разлагаемость, растворимость, моющие характеристики получаемых СМС [2].

В этой связи актуальной задачей является повышение эффективности процесса алкилирования бензола олефинами с использованием технологической моделирующей системы.

В связи с большими материальными затратами на исследование производственных объектов экспериментальным путем, разработка интеллектуальных систем моделирования нефтехимических процессов представляет одно из наиболее перспективных направлений развития отечественной науки.

В основе таких интеллектуальных систем лежат физико-химические закономерности процессов, протекающих в реакторе.

При поиске кинетических параметров методом решения обратной кинетической задачи использовались экспериментальные данные, которые были получены в ходе работы установки алкилирования ООО «КИНЕФ» за период с 10.01.2008 по 10.05.2008.

Математическая модель процесса алкилирования в общем случае включает уравнения теплового и материального баланса. Последний, включает кинетическую и гидродинамическую модель реактора.

На основании того, что катализатором в данном процессе является жидкий фтороводород, который постоянно циркулирует в системе и

постепенно заменяется на свежий, сделано допущение о неизменности активности катализатора во времени.

Предложенная математическая модель максимально учитывает особенности процесса (количественные и качественные показатели эффективности процесса) и в то же время ее математическое исполнение приемлемо для применения стандартных вычислительных методов. Для решения системы уравнений был использован метод Эйлера. Решение обратной кинетической задачи основывалось на сведениях к минимуму разницы между расчётными и экспериментальными данными по каждому из экспериментально определяемых параметров. В результате были получены наборы кинетических параметров для каждой даты (таблица 2):

Таблица 2 — Значения кинетических параметров

Дата	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹				
	k ₀₁	k ₀₂	k ₀₃	k ₀₄	k ₀₅
10.01.08	3,54×10 ⁶	0,95×10 ¹	8,99×10 ⁶	8,7×10 ¹	0,4×10 ³
07.03.08	3,12×10 ⁶	1,10×10 ¹	3,30×10 ⁴	4,90×10 ¹	1,0×10 ³
10.05.08	3,12×10 ⁶	2,70×10 ¹	2,50×10 ⁵	5,60×10 ¹	1,5×10 ³

В качестве показателей адекватности модели рассматривались отклонения расчетных значений от экспериментальных по таким параметрам как бромное число ТА и бромный индекс ЛАБ, выход ЛАБ и ТА, температура выходного потока (таблица 3).

Таблица 3 — Относительные погрешности определения основных параметров

Дата	Погрешность				
	Выход ЛАБ, % масс	Выход ТА, % масс	Температура, %	Бромный индекс ЛАБ, %	Бромное число ТА, %
10.01.08	0,07	0,97	0,01	0,75	0
07.03.08	0,45	0,51	0,01	0	2,63
10.05.08	0,35	1,55	0,01	1,6	0,87

Таким образом, положенная в основу модели схема превращений углеводородов в достаточной степени детализирована, то есть обеспечивает чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья, но, тем не менее, не усложняет расчетов. Так же модель обеспечивает достаточно хорошую сходимость расчётных и экспериментальных данных, что позволит использовать её для определения оптимальных условий проведения процесса и проводить прогнозные расчёты. Данная КМС позволит рассчитывать и уточнять материальный баланс блока, определять выход целевых и побочных продуктов, оценивать

качество ЛАБ по таким показателям как бромный индекс и оценивать качество ТА по его бромному числу.

Список литературы

1. Chenier Philips J. Survey of Industrial Chemistry. — New York: Kluwer Academic, 2002. — pp. 469–470.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 625 с.

Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса синтеза высокооктановых добавок

О.Е. Митянина, М.А. Самборская

*Научный руководитель — д.т.н., профессор А.В. Кравцов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
oet@tpu.ru*

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретают совмещенные реакционно-ректификационные процессы, которые используются в таких областях химической промышленности, как производство топливных добавок и присадок.

Основной особенностью математического описания подобных процессов является присутствие нелинейных членов в уравнениях математической модели, которое обусловлено нелинейной зависимостью констант фазового равновесия и скорости протекающей химической реакции от температуры и концентраций компонентов. Нелинейные члены математической модели могут привести к множественности решений системы уравнений и множественности стационарных состояний процесса.

Целью настоящей работы является формирование математической модели процесса, ее анализ и определение областей технологических параметров, гарантирующие существование единственного стационарного состояния.

Объектом исследования является колонна реакционно-ректификационного синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Для формирования модели колонны приняты допущения, опубликованные в [7]. Колонна состоит из пяти отдельных частей: укрепляющей и отгонной секций, тарелки питания, конденсатора и кипятильника.

Материальный баланс укрепляющей части колонны в стационарном режиме:

$$x_i = \frac{D}{G} \frac{L_0^0}{G^0 \cdot k_0^0} \cdot x_0 + \left[\frac{D}{G} \right] \cdot \frac{L_0^1}{G^1 \cdot k_0^1 k_1} \cdot x_0 + \left[\frac{D}{G} \right] \cdot \frac{L_0^2}{G^2 \cdot k_2 \cdot k_1 k_0^0} \cdot x_0 + \dots + \frac{L_0^i}{G^i \cdot \prod_{j=1}^M k_j} \cdot x_0, \quad (1)$$

где G, L, D — мольные расходы пара, жидкости и дистиллята соответственно, кмоль/ч; k_i — константа термодинамического равновесия на i -ой тарелке; x_i, x_0 — мольная доля жидкости на i -ой тарелке и в конденсаторе соответственно.

Для реакционной части колонны уравнение (2) необходимо дополнить кинетическим компонентом:

$$0 = \frac{1}{R+1} \left[\frac{R}{R+1} \right]^0 \frac{1}{k_0^0} + \frac{1}{R+1} \left[\frac{R}{R+1} \right]^1 \cdot \frac{1}{k_0^0 k_1} + \frac{1}{R+1} \left[\frac{R}{R+1} \right]^2 \cdot \frac{1}{k_2 \cdot k_1 k_0^0} + \dots + \left[\frac{R}{R+1} \right]^i \frac{1}{\prod_{j=1}^M k_j} + \sum_{\rho=1}^m v_{\rho} \cdot r_{i,\rho} - \frac{x_i}{x_0} \quad (2)$$

Здесь $v_{i,\rho}$ — стехиометрический коэффициент j -го вещества в реакции с номером ρ , $r_{i,\rho}$ — удельная скорость химической реакции с номером ρ на тарелке i , R — флегмовое число.

Для исчерпывающей части колонны:

$$0 = \frac{1}{P+1} \left[\frac{P}{P+1} \right]^0 \cdot k_0^0 + \frac{1}{P+1} \left[\frac{P}{P+1} \right]^1 \cdot k_0^0 k_1 + \frac{1}{P+1} \left[\frac{P}{P+1} \right]^2 \cdot k_2 \cdot k_1 k_0^0 + \dots + \left[\frac{P}{P+1} \right]^{N+1} \prod_{i=1}^{N+1} k_i - \frac{x_i}{x_0}. \quad (3)$$

Здесь P — паровое число, x_0 — концентрация компонента в кубе колонны.

Результаты расчета по уравнениям (1–3) находятся в хорошем соответствии с данными [2], следовательно, данная система адекватна и может использоваться для анализа процесса.

Главной ее особенностью является возможность расчета концентраций компонентов на любой ступени разделения через известные регулируемые параметры питания, кипятильника и конденсатора.

Уравнения (1–3) позволяют получить все возможные решения, которые и будут стационарными состояниями системы.

На основе проведенных исследований определены технологические критерии, гарантирующие работу в области существования единственного устойчивого стационарного состояния:

- Флегмовое число (R) не выше 4;
- Расход метанола не ниже соотношения метанол : изобутилен — 1.2:1.

Список литературы

1. Ciric A. R., Miao P. Steady State Multiplicities in an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2002. Vol. 33. P. 2738 — 2748;
2. Hauan S., Hertzberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1995. Vol. 34. № 3. P. 987 — 991.

Исследование процесса восстановления железа в торфо-рудных материалах

М. А. Наленов

*Научный руководитель — к.т.н., доцент, С. Г. Маслов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
nalenov@vtomske.ru*

Одним из основных условий устойчивого развития предприятия металлургического комплекса является наличие надежной, долговечной сырьевой базы, удовлетворяющей требованиям рыночной экономики. Эта проблема весьма актуальна для сибирской металлургии, испытывающей острый дефицит руды из собственных сырьевых источников и вынужденной завозить из других удаленных районов. Вместе с тем, в Сибири имеется ряд крупных железорудных месторождений, освоение которых позволило бы удовлетворить потребность в руде на длительную перспективу.

Таким месторождением с прогнозными запасами руды более 110 млрд т (в том числе около 40 млрд т для открытой добычи) является Бакcharское месторождение бурых железняков, расположенное на территории Томской области (150 км западнее Томска, 200 км севернее Новосибирска). Месторождение имеет простое строение и сложено преимущественно слабыми осадочными породами, не требующими буровзрывного рыхления. Руды — оолитового типа с содержанием железа 30–46 %, с примесью фосфора и ванадия [1].

Вследствие благоприятного сочетания неисчерпаемых запасов железных руд Бакcharского месторождения, уникальных по своему химическому составу, и расположенных в непосредственной близости от месторождения железной руды больших ресурсов торфа, появляется возможность организации метало-энерго-химического комбината, где торф будет служить металлургическим топливом, а побочные продукты комбината будут использоваться, как сырье для химического синте-

за, минеральных удобрений, ядохимикатов и т.д. Кроме того, газ может явиться источником энергии [2].

Известны многочисленные способы выделения железосодержащих компонентов из руды. Одним из наиболее перспективным является прямое восстановление железа. Для того чтобы оценить перспективность метода проводились исследования прочностных свойств торфо-рудных формовок и процессов восстановления в них железа.

Данная работа посвящена исследованию степени восстановления торфо-рудных материалов на основе торфа и руды.

Объектом исследования была руда Бакчарского железорудного месторождения, добытая методом гидродобычи. Руда измельчалась под сито 0,5 мм и хранилась в герметично закрываемой таре.

Для восстановления железа из руды использовались торфы с Васюганского месторождения осоково-сфагновый (397-М4) со степенью разложения 35 % и фускум (397-М5) со степенью разложения 5 %.

Изготавливались формовки с разным соотношением торфа и руды (с избытком торфа: руды 64 % — торфа 36 %, стехиометрическое соотношение: руды 70 % — торфа 30 %, с недостатком торфа: руды 85 % — торфа 15 %), которые высушивались до воздушно-сухого состояния и подвергались испытанию на прочность. Исследовалась кинетика восстановления в режиме нагрева с постоянной скоростью 5 град/мин в нейтральной атмосфере. Формовки нагревались до определенной температуры (500–1100 °С с шагом 100 °С), затем охлаждались в нейтральной атмосфере до комнатной температуры, испытывались на прочность. В охлажденных формовках определялось содержание общего железа.

В ходе данного исследования было установлено:

1. Оптимальное время сушки торфо-рудных формовок — 96 часов;
2. Наибольшая прочность наблюдается у воздушно-сухих формовок с избытком торфа, а наименьшая — у формовок с недостатком торфа;
3. Образцы осоково-сфагнового торфа оказались прочнее образцов фускумного торфа;
4. Формовки с соотношением 85 — 15 быстрее теряют прочность, чем формовки с соотношениями 70 — 30 и 64 — 36;
5. Исходя из уменьшения прочностных свойств торфо-рудных формовок в процессе нагрева их восстановление следует проводить в агрегатах, где требуется минимальная прочность формовок;
6. При повышении температуры до 700 °С количество двухвалентного железа постепенно растет, а при температурах выше 700 °С оно постепенно уменьшается;

7. Наиболее интенсивно протекает восстановление в интервале температур 700–1000 °С.

Список литературы

1. Белоус Н.Х., Барышников О.Ф. Геология месторождения // Перспективы освоения Бакcharского железорудного месторождения.– Новосибирск, 1971. — С.19–46.
2. Юсфин Ю.С., Гиммельфирб А.А., Пашков Н.Ф. Новые процессы получения металла. — М.: Металлургия, 1994. — 320 с.

Расчет показателя точки росы по воде для товарного газа

А.С. Нечаев

*Научный руководитель — к.т.н., доцент, Е.А. Кузьменко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,*

Одним из основных показателей качества товарного газа является температура точки росы по воде. Ранее нами проводились исследования корреляционной зависимости точки росы по воде от влагосодержания товарного газа для давлений 5–6 МПа [1] по экспериментальным данным, приведенным в [2].

Целью данной работы является исследование зависимости точки росы по воде от влагосодержания для различных диапазонов давления, характерных для проведения третьей ступени низкотемпературной сепарации (НТС).

По данным с промышленных установок подготовки газа выявлен диапазон возможных давлений третьей ступени НТС — от 3 до 5 МПа. Для получения корреляционных зависимостей температуры точки росы по воде от влагосодержания и давления нами выбраны более узкие интервалы этого диапазона: 2,5–3,5 МПа, 3–4 МПа, 3,5–4,5 МПа, 4–5 МПа. Вид принятой зависимости обоснован в [1]:

$$T_{т.р.} = b_0 + b_1 \cdot P + b_2 \cdot W + b_3 \cdot \ln(P) + b_4 \cdot \ln(W),$$

где:

$T_{т.р.}$ — температура точка росы;

b_i — Коэффициент в уравнении регрессии;

P — давление, кПа;

W — влагосодержание, г/м³.

В качестве экспериментальной информации для определения зависимости взяты данные электролитического и конденсационного методов определения точки росы по влаге [2]. Для выбранных диапазонов давлений, экспериментальные данные электролитического метода до-

полнены данными расчета влагосодержания по конденсационному методу.

При обработке расширенного набора данных с помощью функции «множественная регрессия» в электронных таблицах Excel, получены коэффициенты эмпирической зависимости для каждого из узких диапазонов (табл. 1). С использованием полученных эмпирических уравнений выполнены расчеты температуры точки росы в диапазоне от -40 до 0 °С. Так же определена эмпирическая зависимость и выполнен расчет температур точки росы для широкого диапазона давлений — от 2,5 до 6 МПа. Сравнение расчетных экспериментальных значений точки росы по воде показало, что при любом интервале давлений наибольшее отклонение соответствует концам интервала, то есть -40 и 0 °С.

Следует отметить, что максимальная погрешность результатов расчета по формуле для широкого диапазона давлений (Макс. ошибка*) значительно превышает максимальные погрешности соответствующие эмпирическим зависимостям для узких диапазонов давлений (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты эмпирической зависимости

Давление, МПа	Коэффициенты					Макс. ошибка в интервале Т т.р. по влаге от -40 до 0 °С	Макс. ошибка в интервале Т т.р. по влаге от -20 до -10 °С	Макс. ошибка*, °С
	b0	b1	b2	b3	b4			
2,5–3,5	-81,5916	19,50337	-0,00113	11,55949	12,46450	0,713	0,465	1,538
3–4	-80,2259	22,27225	-0,00100	11,66992	12,26764	0,647	0,467	1,155
3,5–4,5	-78,6902	24,79376	-0,00090	11,77655	12,05991	0,596	0,470	0,819
4–5	-77,0548	27,11989	-0,00082	11,87762	11,84732	0,558	0,474	0,632
4,5–5,5	-75,3640	29,28756	-0,00075	11,97261	11,63349	0,527	0,480	0,873
5–6	-73,6464	31,32374	-0,00068	12,06152	11,42071	0,502	0,485	1,096
2,5–6	-76,0713	18,43112	-0,00085	12,10760	11,89480	1,538		

Следовательно, можно сделать заключение, что для расчета точки росы по влаге для товарного газа лучше пользоваться зависимостями, соответствующими узкому диапазону давлений, включающему значение давления на третьей ступени НТС. Погрешность расчетных значений в диапазоне температур точки росы от -20 до -10 °С (соответствие качества товарного газа согласно ОСТ 51.40-93) наименьшая (табл. 1),

что позволяет рекомендовать вышеприведенные эмпирические формулы для расчета показателя товарного качества газа по температуре точки росы для моделирующих систем НТС.

Список литературы

1. Нечаев А.С. Исследование корреляционной зависимости точки росы по воде от влагосодержания товарного газа и давления в газопроводе //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов — Томск, ТПУ, 12–14 мая 2010. — Томск: Изд. ТПУ, 2010 — т. 2. — с. 86–88 (59786102)
 2. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги ГОСТ 20060-83.
-

Предупреждение гидратообразования в газопроводе

В.В. Норкина

*Научный руководитель — КХН, ассистент Е.В. Бешагина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
varvara@tambo.ru*

Природный газ, насыщенный парами воды, при высоком давлении и при определенной положительной температуре способен образовывать твердые соединения с водой — гидраты [1].

В результате образования гидратов в газопроводе влагосодержание газового потока над гидратами снижается соответственно снижению упругости паров воды, находящихся в равновесия с жидкой фазой и твердым гидратом. Если в результате образования первой гидратной пробки точка росы паров воды снижается ниже минимума кривой изменения температуры газа в газопроводе, то следующая гидратная пробка может и не образоваться. Если в результате образования гидратной пробки за счет разности упругостей паров воды над жидкой водой и над гидратами точка росы не снижается ниже минимальной температуры в газопроводе, то образуется следующая гидратная пробка — в точке пересечения линии влагосодержания с кривой изменения температуры в газопроводе.

Предупредить образование гидратов можно путем ввода ингибиторов и теплоизоляции шлейфов.

Для борьбы с образованием гидратов при исследовании скважин применяют способ, предотвращающий их прилипание к стенкам труб. С этой целью в поток газа вводят поверхностно — активные вещества (ПАВ), конденсат или нефтепродукты. При этом на стенках труб обра-

зуется гидрофобная пленка, и рыхлые гидраты легко транспортируются потоком газа. ПАВ, покрывая поверхность жидкостей и твердых веществ тончайшими слоями, способствует резкому изменению условий взаимодействия гидратов со стенкой трубы [2].

В настоящее время на действующих месторождениях Крайнего Севера России в качестве ингибитора гидратообразования используется практически только метанол. Метанол — широко распространенный антигидратный реагент, возникающих по каким-либо причинам гидратных отложений (неплотных гидратных пробок). Он также постоянно рекомендуется как ингибитор гидратообразования и на вновь проектируемых месторождениях [3].

Знать места возможного гидратообразования очень важно для своевременного их предупреждения.

Для правильного определения места образования гидратов необходимо знать состав газа, его плотность, изменения давления и температуры и влажность газа. Зная влажность и состав подаваемого газа, а также зависимость этих параметров от давления и температуры, можно определить время начала образования гидратов, место и скорость накопления их в газопроводе.

В результате многочисленных исследований установлено, что скорость гидратообразования в значительной степени зависит и от разности температур между средой, в которой происходит процесс гидратообразования, и равновесной температурой гидратообразования ΔT . С увеличением ΔT при прочих равных условиях, скорость гидратообразования возрастает. Значительно влияет на скорость роста гидратных образований перемешивание среды, в которой происходит формирование гидратов. За счет перемешивания постоянно поддерживается большая площадь контакта гидратообразователь — вода и осуществляется интенсивный отвод теплоты от формирующихся гидратов.

Проведенные нами экспериментальные исследования при различных температурах и давлениях показали, что с увеличением давления и понижением температуры повышается скорость образования гидратов. Однако при низких температурах повышение давления мало влияет на скорость процесса гидратообразования, а повышение температуры замедляет процесс.

Список литературы

1. Баталин О.Ю., Захаров М.Ю. Совершенствование методов расчета условий гидратообразования. М.: ВНИИЭГАЗпрома, 1988.
2. Перри А. Фишер Исследования газовых гидратов продолжаются // Нефтегазовые технологии, 2001. №2. с. 66–69.

3. Грунвальд А.В., Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. М.: ВНИИГАЗ/Газпром, //Журн. Нефтегазовое дело. 2007.

Взаимосвязь параметров состава и свойств нефти Крапивинского месторождения

Е.А.Осипенко

*Научный руководитель — доцент Е. А. Кузьменко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
sister290@mail.ru*

Определение свойств и состава нефти является важным этапом предпроектных исследований, необходимых для определения оптимальных технологий их переработки. Полное экспериментальное исследование состава и физико-химических свойств нефти требует больших финансовых и временных затрат. Поэтому целью данной исследовательской работы является проследить взаимосвязь этих параметров, и выявить эмпирические зависимости для расчета физико-химических свойств на примере нефти Крапивинского месторождения.

Нами выполнены лабораторные исследования по определению плотности, вязкости, а также содержания серы, асфальтенов, смол, и парафинов в нефти, по выборке из результатов которых построены зависимости плотности от содержания серы, парафинов, смол, асфальтенов и соотношения асфальтены/смолы, и вязкости от тех же параметров. А также рассмотрено влияние плотности на вязкость нефти.

Для определения тесноты связи параметров были рассчитаны коэффициенты парной корреляции, значения которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции

Параметры состава	Обозначения	Свойства нефти	
		Плотность	Вязкость
		ρ	μ
Сера	S	0,87	0,84
Асфальтены	As	0,74	0,83
Асф/см	As/Sm	0,5	0,56
Смолы	Sm	0,4	0,43
Парафины	Par	0,01	0,08

Ориентируясь на значения полученных коэффициентов, можно сделать вывод, что плотность нефти Крапивинского месторождения

значительно зависит от содержания серы в ней, коэффициент корреляции между этими параметрами равен 0,87. Наблюдается более слабая зависимость плотности от содержания асфальтенов, коэффициент корреляции между этими параметрами равен 0,74. Однако тесноты связи плотности со смолами и парафинами не наблюдается. Аналогично, для вязкости: корреляция между вязкостью и содержанием серы достаточно высокая, между вязкостью и содержанием асфальтенов слабее, а между вязкостью и содержанием смол и парафинов практически отсутствует. Тесная корреляция наблюдается между такими свойствами нефти, как плотность и вязкость. Коэффициент парной корреляции этих свойств соответствует 0,92.

Для параметров, между которыми наблюдается корреляционная связь, были построены зависимости (табл. 2).

Таблица 2. Эмпирические зависимости параметров состава и свойств нефти

Эмпирические зависимости	Величина достоверности аппроксимации
$p = 0,0592 \cdot S^2 + 0,0009 \cdot S + 0,8121$	0,7551
$p = -0,0009 \cdot As^2 + 0,0144 \cdot As + 0,8209$	0,6156
$\mu = 0,4425 \cdot e^{3,4389 \cdot S}$	0,7862
$\mu = 3,6967 \cdot As^{0,8043}$	0,6570
$\mu = 7129,1 \cdot p^2 - 11915 \cdot p + 4983,1$	0,9411

Таким образом, можно сделать выводы, что с увеличением содержания серы в нефти плотность ее возрастает по полиномиальной зависимости с достоверностью 0,7551. Зависимость плотности от содержания асфальтенов также описывается полиномом (достоверность 0,6156). Вязкость возрастает с увеличением содержания серы по экспоненциальной зависимости, при этом достоверность составляет 0,7862, а зависимость вязкости от содержания асфальтенов описывается лучше степенной функцией с достоверностью 0,657.

Влияние магнитной обработки на реологические свойства нефтей

Л.В. Пейсеник, Е.П. Кузнецова

*Научный руководитель — с.н.с., к.х.н. Ю.В. Лоскутова
Национальный исследовательский Томский государственный
университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30
Институт химии нефти Сибирское отделение РАН, 634021, Россия,
г. Томск, пр. Академический, 4,
sweetmouse777@mail.ru*

В настоящее время увеличивается добыча высокопарафинистых и высоковязких нефтей, характеризующиеся высокой температурой застывания и аномально высокой вязкостью. Такие нефти в процессе добычи, транспорта и хранения с понижением температуры значительно ухудшают свои реологические характеристики. Это приводит к повышенному износу оборудования, дополнительным материальным затратам и ухудшению экологической ситуации.

Для преодоления этих проблем в последние годы усилился интерес к малоэнергетическим воздействиям. Энергия магнитного поля является одной из самых эффективных, экономичных и доступных видов энергии, с помощью которой возможно регулирование структурно-реологических свойств нефтей и нефтепродуктов.

Основной целью работы является изучение влияния магнитной обработки и оксигидратов железа на реологические свойства нефтей с различным содержанием парафинов и смолисто-асфальтеновых компонентов (таблица 1).

Таблица 1.

№	Нефть	Т, °С	Мас. доля в нефти, %		
			асфальтенов	смол	парафинов
1	с.останинская	+16	1,6	2,1	16,0
2	таймурзинская	-30	3,4	19,4	2,4

Магнитная обработка (МО) осуществлялась с использованием магнитной системы устройства МАУТ (ПКФ «Экси-Кей», г. Томск), созданной на основе сплава Ne-Fe-B и обеспечивающей амплитуду магнитной индукции до 0,35 Т. Это позволяет создать неоднородное магнитное поле высокой плотности за счет конфигурации перпендикулярных и параллельных магнитных полей. В ходе работы исследуемые нефти по тефлоновой трубке диаметром 3,5 мм пропускались через

магнитную систему при 20 °С со скоростью 7,5 см³/мин. Измерение реологических характеристик проводили на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-II+Ultra при температуре 20 °С.

Оксигидроксиды железа (ОГЖ) были получены из минерального осадка, отобранного из отстойника с водозабора Томского академгородка, после 3-часовой термической обработке при температурах 25 и 250 °С (образцы ОГЖ-25 и ОГЖ-250).

В таблице 2 представлены результаты реологических исследований нефтей до и после магнитной обработки, где η — пластическая вязкость τ_0 — предельное напряжение сдвига.

Таблица 2

нефть	η , мПа·с				τ_0 , Па			
	№1	№2	№3	№4	№1	№2	№3	№4
таймурзинская	781	647	669	804	5,9	4,3	3,6	6,5
с.-останинская	79,5	9,2	134	77,2	2,1	1,2	0,6	0,8

№1 — исходная нефть; №2 — магнитообработанная нефть; №3 — нефть с добавлением 0,01 %мас. ОГЖ-25; №4 — нефть с добавлением 0,01 %мас. ОГЖ-250

Для высокосмолистой нефти Таймурзинского месторождения после МО наблюдается снижение вязкости η всего на 17 % (образец №2). Введение в нефть 0,01 % ОГЖ-25 (№3) ухудшает эффективность МО, при этом вязкость обработанной нефти увеличивается на 22 мПа·с. С добавлением 0,01 %мас. ОГЖ-250 (№4) вязкость нефти после МО превышает исходное значение на 19 %. После МО наблюдается снижение предельного напряжения сдвига τ_0 в 1,5 раза (№2), а при обработке нефти с добавлением ОГЖ-25 происходит максимальное снижение τ_0 в 3 раза.

МО высокопарафинистой нефти Северо-Останинского месторождения приводит к максимальному понижению вязкости — 8,6 раз. При введении в нефть 0,01 % ОГЖ-25 наблюдается значительное увеличение вязкости (на 68 % — №3). С добавлением 0,01 %мас. ОГЖ-250 (№4) эффект магнитного воздействия практически исчезает. После МО наблюдается снижение предельного напряжения сдвига τ_0 в 1,8 раза (№2), а введение оксигидроксида железа приводит к максимальному снижению τ_0 — в 3,5 раза.

Определение химического состава пластового газа

А.И. Петухова, А.Е. Скрыбина

*Научный руководитель — к.х.н. С.А. Арыстанбекова
ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и
газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ», 142717, Московская обл.,
Ленинский р-н, пос. Развилка, S_Arystanbekova@vniigaz.gazprom.ru*

Пластовый газ газоконденсатных месторождений (ГКМ) представляет собой природную ископаемую газожидкостную смесь, состоящую из углеводородов и неуглеводородных компонентов и находящуюся в пластовых условиях в газообразном состоянии. Данные о химическом составе пластового газа используют в расчетах материальных балансов, а также в технологических расчетах, выполняемых при проектировании разработки месторождений, систем транспорта и переработки добытого углеводородного сырья.

Ввиду сложности отбора представительных проб пластового газа и их последующего прямого анализа, на промысле отбирают пробы продуктов его промысловой подготовки — газа сепарации (ГС) и нестабильного газового конденсата (КГН). До недавнего времени анализ ГС, а также газа дегазации КГН проводили по методикам, предназначенным для анализа товарного газа, которые не всегда позволяют определять некоторые компоненты в концентрациях, характерных для сырьевых газов. Состав дегазированного конденсата определяли по методикам, предназначенным для анализа нефти, или нестандартизованными методами, обычно с определением тяжелых углеводородов в виде псевдокомпонента C_{5+} (C_{6+}).

В ООО «Газпром ВНИИГАЗ» разработана методика определения детального химического состава пластового газа, лишенная вышеперечисленных недостатков. В соответствии с данной методикой для расчета состава пластового газа используют данные по полному химическому составу ГС и КГН, полученные методом газовой хроматографии. Анализ КГН можно проводить двумя способами. Первый способ предусматривает предварительное разгазирование пробы КГН с получением газа дегазации и дегазированного конденсата. В соответствии со вторым способом, анализ КГН проводят без предварительного разгазирования — путем прямого ввода пробы в хроматограф под давлением. Индивидуальные углеводороды C_1 – C_5 и группы углеводородов C_6 , C_7 , C_{8+} в ГС определяют на насадочной колонке с полимерным адсорбентом с использованием детектора по теплопроводности (ДТП), пламенно-ионизационного детектора (ПИД), либо их комбинации. «Постоянные» газы в ГС определяют на насадочной колонке с молеку-

лярными ситами типа СаА или NaX с использованием ДТП. Индивидуальные углеводороды C_1-C_5 в КГН определяют на насадочной колонке с полимерным адсорбентом с использованием ПИД. Углеводороды C_6-C_{44} в КГН в виде группового (C_6-C_{12+}) либо фракционного (45–540 °С) состава определяют методом капиллярной газовой хроматографии с использованием ПИД. Индивидуальные серосодержащие соединения (сероводород, серооксид углерода, сероуглерод, индивидуальные меркаптаны C_1-C_4 , диметилсульфид, диметилдисульфид, диэтилсульфид, диэтилдисульфид, тетрагидротиофен и другие производные тиофена) в пробах ГС и КГН определяют на капиллярной колонке с использованием сероселективного пламенно-фотометрического детектора. Метанол в ГС и КГН определяют на насадочной колонке с полимерным адсорбентом с использованием ДТП. Описанные методики анализа ГС и КГН применимы для анализа как бессернистого, так и для высокосернистого углеводородного сырья.

Состав пластового газа рассчитывают методом материального баланса (рекомбинацией газовых и жидкостных потоков с учетом конденсатогазового фактора при условиях сепарации), расчет возможен тремя способами. Два способа расчета основаны на результатах анализа КГН с предварительным разгазированием пробы. В третьем способе расчета в качестве исходных данных используют результаты прямого определения состава КГН без разгазирования. Содержание воды в пластовом газе рассчитывают на основе данных газохроматографического анализа в предположении существования термодинамического равновесия между пластовым газом и водометанольным раствором. В соответствии с разработанной методикой проанализированы пробы ГС и КГН Астраханского, Оренбургского и Уренгойского ГКМ. На основе результатов химического анализа и промысловых данных рассчитаны детальные составы пластового газа указанных месторождений.

В настоящее время на территории РФ не существует единого нормативного документа, регламентирующего методы определения химического состава пластового газа. Оригинальные методики химического анализа и разработанные алгоритмы расчета положены в основу нормативных документов ОАО «Газпром». Их разработка и внедрение позволит унифицировать процедуру определения химического состава пластового газа, применимую к сырью любых российских ГКМ, при сохранении гибкого подхода к выбору методик анализа и способов расчета состава пластового газа.

Повышение эффективности процесса гидрирования высших алкадиенов в производстве синтетических моющих средств

М.С.Полонская

*Научный руководитель — доцент, к.т.н. Е.Н. Ивашкина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
etui@tpu.ru*

В настоящее время на территории России действует только один завод по производству линейных алкилбензосульфонов (ЛАБ). Вместе с тем, потребность в ЛАБ сегодня достаточно высока, т.к. алкилбензосульфонаты являются одним из основных компонентов современных жидких синтетических моющих средств.

Качество производимых алкилбензосульфонов и сырья для них — линейных алкилбензолов — сильно зависит от условий проведения процесса гидрирования высших алкадиенов. Технология этого процесса подразумевает селективное отравление никелевого катализатора сернистыми соединениями.

При подаче равновесного количества диметилдисульфида (ДМДС) со временем можно повысить селективность катализатора по олефинам. Постоянная подача ДМДС в реактор гидрирования должна быть скорректирована при изменении концентрации диолефинов, поступающих после реактора дегидрирования.

В качестве метода исследования и корректировки содержания серы в реакторе использовалась математическая модель процесса гидрирования, реализованная в виде компьютерной программы.

Так, например, с марта по декабрь 2010 г. переход на оптимальный расход серы, 1,2–2,0 ppm, по сравнению с фиксированным экспериментальным, 1,5 ppm, позволил бы снизить выход диолефинов до 0,07 % и повысить выход олефинов на 2–8 % от экспериментального в зависимости от состава сырья. Очевидно, что в данном случае необходимо учесть влияние углеводородного состава сырья, а именно концентрацию диолефинов, на подачу серы.

Подача равновесного количества ДМДС позволит увеличить выход моноолефинов, а значит, и увеличить выход ЛАБ, при сохранении качества продукта за счет поддержания низкого уровня побочных диолефинов.

Проведение процесса в оптимальном режиме по расходу серы позволит получать максимально возможный выход олефинов, а значит и максимальный выход ЛАБ. Кроме того снижение выхода диолефинов положительно влияет на качество получаемого ЛАБ в связи с тем, что снижается содержание продуктов разветвленного строения. Также

снижается бромное число получаемых продуктов вследствие уменьшения содержания в ней непредельных соединений.

Таким образом, использование математической модели технологии позволяет подобрать оптимизировать промышленные процессы гидрирования и прогнозировать их показатели на длительный срок.

Изучение поверхностного механизма реакций синтеза метанола на Zn–Cu–Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов анализа

Е.В. Попок, К.А. Грибанова

*Научный руководитель — Е.М. Юрьев, к.т.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
evgen-san@inbox.ru*

Метанол является одним из важнейших крупнотоннажных продуктов органического синтеза, на основе которого базируется производство целой гаммы химических соединений — формальдегида, уксусной кислоты, диметилтерефталата, метилметакрилата и других важных продуктов химической индустрии [1].

Целью данной работы было исследование поверхностного механизма синтеза метанола с помощью квантово-химических методов анализа и составление на основе этих данных адекватной математической модели процесса.

Существует несколько представлений о механизме синтеза метанола на Zn–Cu–Al-катализаторах. Авторами работ [2, 3] как наиболее точный и обоснованный был выбран механизм с образованием положительно заряженного хемосорбированного комплекса на поверхности слабовосстановленного катализатора и растворением водорода в приповерхностном слое катализаторной системы. В ходе последовательных стадий (1–4) происходит насыщение активным водородом связи Me–CO и отщепление конечного продукта — метанола.

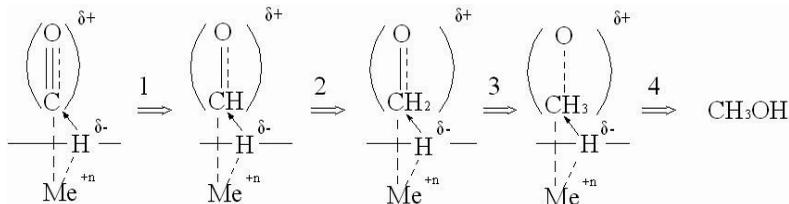


Рис. 1. Поверхностный механизм синтеза метанола по целевой реакции

Для выяснения структуры активного центра и возможности адсорбции молекулы CO на поверхности катализатора были проведены квантово-химические расчеты. Для расчетов были выбраны следующие вероятные структуры активного центра (рис. 2).

Основным критерием возможности существования активного центра заданного строения является энергия связи между адсорбированной молекулой CO и активным центром. В результате расчета с использованием метода DFT и базиса V3LYP/6-311G** были получены результаты, приведенные в таблице 1.

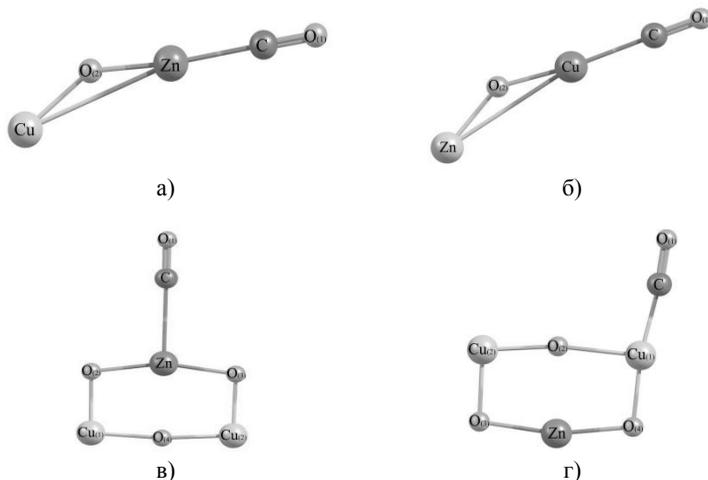


Рис. 2. Строение активного центра катализатора синтеза метанола

Таблица 1. Энергии связи адсорбированных молекул CO и центров катализатора

Вид активного центра	а	б	в	г
$E_{св}$ а.е.	0,10791	0,11747	0,00508	0,0442
$E_{св}$ кДж/моль	283,4	308,5	13,3	116,1

Исходя из полученных результатов было принято, что наиболее вероятным активным центром катализатора является трехатомная структура с адсорбцией молекулы CO на атоме меди (рис. 2, б).

Таким образом, в данной работе с помощью квантово-химических методов расчета был подтвержден механизм адсорбции CO на низкотемпературных цинк-медь-алюминиевых катализаторах, основанный на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса. Подтверждена структура активного кластера, состоящего из трех атомов. Установлено, что центром адсорбции на поверхности катализатора является медь.

Список литературы

1. Булкатов А.Н. Современные технологии производства метанола и проблемы экологической безопасности // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 6 — С. 28–32.
2. Плясова Л.М., Юрьева Т.М., Кригер Т.А., Макарова О.В., Зайковский В.И., Соловьева В.П., Шмаков А.Н. Формирование катализатора синтеза метанола // Кинетика и катализ. — 1995. — №3 — С. 464–472.
3. Кравцов А.В. О динамических особенностях механизма реакции гидрирования окиси углерода // Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник. — Иваново: изд. — 1980. — С. 33–40.

Анализ влияния технологических параметров на эффективность процесса HF-алкилирования бензола моноолефинами

В.И. Продан, В.А. Фетисова

*Научный руководитель — к.т.н. Е.Н. Ивашкина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
r.stine@mail.ru*

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета разработана технологическая моделирующая система, предназначенная для мониторинга, прогнозирования и оптимизации производства линейных алкилбензолов. Заключительной стадией этой технологии является HF-алкилирование бензола n-моноолефинами, полученными в процессе дегидрирования. От эффективности работы реактора алкилирования зависит выход и качество целевого продукта. Поэтому важным элементом исследований является оценка влияния технологических параметров (температуры, расхода бензола, расхода кислоты и др.) на показатели процесса [1–4], что и явилось целью настоящей работы.

Расчеты проводились и с использованием математической модели процесса алкилирования, учитывающей химизм процесса, а также кинетику и термодинамику реакций, протекающих в ходе него. Результаты расчета сравнились с экспериментальными данными, полученными с реально действующей промышленной установкой с целью проверки модели на адекватность. Погрешность расчета по целевому продукту (ЛАБ) в среднем составила 3 %, по побочному продукту (тяжелая ароматика) — 18 %.

Далее было исследовано влияние температуры на выход целевого (линейный алкилбензол) и побочного (диалкилбензол) продуктов, а

также влияние расхода бензола и HF-кислоты на выходы целевого и побочного продуктов. Так, при повышении температуры с 40°C до 50°C выход ЛАБ увеличивается с 165,41 т/сут до 165,65 т/сут, при дальнейшем увеличении температуры до 60°C выход уменьшается до 165,34 т/сут. Выход тяжелой ароматики с увеличением температуры от 40°C до 60°C увеличивается с 5,532 т/сут до 6,21 т/сут.

При увеличении расхода бензола с 328,8 т/сут до 376,8 т/сут выход целевого продукта увеличивается со 172,29 т/сут до 173,43 т/сут, при этом выход ГА уменьшался с 7,42 т/сут до 6,57 т/сут. При увеличении расхода кислоты с 4176 т/сут до 4260 т/сут уменьшается выход целевого продукта с 173,25 т/сут до 173,22 т/сут, также наблюдается уменьшение тяжелой ароматики с 6,724 т/сут до 6,721 т/сут.

Кроме того, была проведена сравнительная оценка показателей процесса алкилирования при работе различных катализаторов.

Так, в случае возможной замены катализатора на фосфорновольфрамовый, выход ЛАБ при повышении температуры с 40 °С до 60 °С увеличивается с 169,83 т/сут до 171,14 т/сут, выход ГА, в том же интервале температур, уменьшается с 9,954 т/сут до 8,835 т/сут.

Таким образом, в качестве оптимальных условий проведения процесса выбран следующий интервал технологических параметров:

- Т, °С — 45–60 °С;
- Расход бензола, т/сутки — 345–355 т/сутки;
- Соотношение бензол: олефины — 8:1.
- Соотношение HF:ЛАБ — 1–1,6.

Давление в колонне не оказывает влияния на процесс и выбирается с расчетом, чтобы реакция проходила в жидкой фазе. Влажность не оказывает влияния на выход и качество конечного продукта, но содержание воды в кислоте поддерживается на уровне — 0,3–0,5 % мас., это связано с тем, что кислота образует с водой азеотропную смесь [2].

Замена катализатора на фосфорновольфрамовый в данном случае не целесообразна. Это связано с тем, что:

1. Необходимо перестроить и перевести реактор процесса алкилирования на новый тип катализатора.
2. Фосфорновольфрамовый катализатор является более дорогим, чем применение в качестве катализатора HF-кислоту.
3. Отрегулировать технологический режим.

Список литературы

1. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. — М.: Химия, 1985. — 273 с
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 625 с.

3. Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. — Пер. с англ./под ред. В.Г. Липовича. — М.: Химия, 1982. — 336 с., ил.
4. Новый справочник химика и технолога. Ч.1. — С-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. — 988 с.

Исследование кинетики дегидрирования высших парафинов и ее связей со свойствами платиновых катализаторов дегидрирования

Р.В. Романовский, Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, И.М. Долганов

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, Э.Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
rvr@tpu.ru*

Дегидрирование высших парафинов используется в производстве синтетических моющих средств (СМС) на основе линейных алкилбензолов (ЛАБ) и имеет важное значение для нефтехимической промышленности. В мире доля СМС на основе ЛАБ составляет приблизительно 1/3. Процесс дегидрирования высших парафинов осуществляется в реакторе радиального типа при температуре 460–495 °С и давлении 0,2 МПа на содержащем платину катализаторе [1].

Характеристики процесса сильно зависят от типа используемого катализатора, поэтому выбор лучшего из них определяет эффективность производства в целом.

Проблема выбора и тестирования катализаторов решается методом математического моделирования. При этом возникает сложность с определением кинетических параметров реакций, входящих в уравнения математической модели: отсутствуют экспериментальные данные для определения k_0 и E_a предполагаемых реакций. Поэтому разработчики математических моделей промышленных каталитических процессов используют методы в которых путем сопоставления данных промышленной эксплуатации катализаторов и расчетных значений решается обратная кинетическая задача (ОКЗ) и определяются эффективные значения кинетических параметров [2].

В ходе решения ОКЗ для процесса дегидрирования парафинов для каждого конкретного катализатора определяются кинетические параметры реакций, включенных в математическую модель. Известно, что кинетические параметры реакций определяются химическим составом катализатора и набором физических свойств, таких как удельная по-

верхность, порозность и др. [3]. Поэтому данные параметры, определенные в ходе решения ОКЗ, можно подтвердить анализом соответствующих физических свойств образцов катализаторов. Установление связи между конкретными свойствами катализаторов и кинетическими параметрами реакций на их поверхности обеспечивает более высокий уровень подтверждения адекватности математической модели.

В работе проведена серия анализов образцов катализаторов, включая определение качественного и количественного элементного состава (с использованием оборудования Нано-Центра ТПУ — растрового электронного микроскопа JSM-7500FA), удельной поверхности образцов методом БЭТ, объема и размеров пор.

Полученные результаты количественного элементного анализа образцов катализатора предполагают соответствующие изменения каталитических свойств — активности, селективности и скорости дезактивации. Для решения ОКЗ, использована компьютерная моделирующая система [4], созданная специально для расчета параметров установок в производстве СМС на основе ЛАБ. Эта система учитывает различия в свойствах катализаторов через кинетические параметры, соответствующие каждому конкретному образцу.

Данные, полученные в результате решения ОКЗ, сравнены с результатами экспериментальных анализов образцов катализаторов. Выявлены взаимозависимости кинетических параметров реакций и свойств катализаторов. Влияние различных промотирующих добавок в соответствии с химической теорией катализа, а также удельной поверхности и пористой структуры катализаторов, прослеживается через кинетические и эксплуатационные характеристики катализаторов.

В результате выполненных исследований сформировались предпосылки для прогнозирования эксплуатационных свойств Pt-катализаторов дегидрирования в зависимости от химического состава и структурных характеристик.

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 625 с.
2. А.В. Кравцов и др., Системный анализ химико-технологических процессов, изд-во ТПУ, 2008. — 96 с.
3. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. — Новосибирск: Наука, 1987. — 537 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Зуев В.А., Козлов И.А., Милюшиников А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Анализ и прогноз эффективности работы реакторного блока процесса дегидрирования n-парафинов с применением математической модели // Нефтепереработка и нефтехимия, 2008. № 2. с. 16–22.

Исследование влияния режимов на основные технологические параметры установки изомеризации

А.А. Рыбкина

*Научный руководитель — Н.В. Чеканцев, к.т.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
med4edka@sibmail.com*

С принятием новых стандартов автомобильного топлива «Евро-3» и «Евро-4» появилась проблема уменьшения ароматических углеводородов в товарных бензинах. К одному из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик бензина относится процесс каталитической изомеризации. Поэтому данный процесс необходимо тщательно изучать.

Целью данной работы является изучение процесса изомеризации и нахождение оптимального технологического режима проведения процесса.

С помощью компьютерной моделирующей системы «Izom» [1] были проведены расчеты процесса изомеризации. Результаты расчетов приведены в таблицах 1–4.

Таблица 1. Влияние давления на октановое число

Давление, атм	Октановое число	Выход продукта, октанотонны
20	90,31	84,91849
23	89,27	84,29766
26	88,29	83,6636
28	87,67	83,24267
31	86,8	84,05712

Таблица 2. Влияние температуры на октановое число

Температура по реакторам, С			ОЧ(расч)	Выход продукта, октанотонны
Р-1	Р-2	Р-3		
120	130	140	81,83	80,51254
125	133	147	83,1	81,42969
136	147	157	88,29	83,6636
142	152	162	90,73	83,30829
148	158	168	93,79	79,29945

Таблица 3. Влияние расхода сырья на октановое число

Расход сырья, м3/час	Октановое число (расч)	Выход продукта, октанотонны
45	93,68	80,18071
47	92,66	81,71685

Расход сырья, м ³ /час	Октановое число (расч)	Выход продукта, октанотонны
49	91,96	82,45134
52	90,86	83,22776
55	89,44	83,64429
59	88,29	83,6636
62	87,61	83,55366
65	86,64	83,2957
69	85,93	83,04275
73	84,93	82,57744

Таблица 4. Влияние расхода ВСГ на октановое число

Расход ВСГ, м ³ /ч	Октановое число (расч)	Выход продукта, октанотонны
25000	85,44	83,00496
30000	86,46	83,34744
35000	87,41	83,56396
40000	88,29	83,6636
45000	89,1	83,64708
50000	89,86	83,54284
55000	90,55	83,36033

Оптимальным будет режим при котором выход продуктов будет максимальный и значение октанового числа удовлетворяет требованиям технического регламента. Исходя из таблиц 1–4 определили оптимальный режим проведения процесса низкотемпературной изомеризации.

Оптимальные технологические режимы:

Расход сырья 59 м³/час

Давление 26 атм

Температура по реакторам 136, 147, 157

Расход ВСГ 40000 м³/час.

Список литературы

1. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращения углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского Политехнического университета. 2008. Т. 312. №3. с. 34–37.

Очистка пропан-бутановой смеси от сероводорода в барьерном разряде

В.А. Саушкин

*Научный руководитель — к.х.н., с.н.с. С.В. Кудряшов
Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти
Сибирского отделения РАН
г. Томск, пр. Академический, 4, almanzor@ipc.tsc.ru*

Присутствие сероводорода в природном и попутном нефтяном газе значительно ухудшает его качество как сырья для различных технологических процессов и как технологического топлива, так как создает серьезную экологическую опасность, обладает повышенной коррозионной активностью, а также способностью отравлять катализаторы.

Традиционно применяемые в таких случаях методы подразумевают использование дорогостоящих реагентов (например, алканоломинов) или катализаторов (например, процесс Клауса). Технология очистки газа, основанная на плазмохимическом воздействии на сероводород, может иметь ряд преимуществ перед существующими технологиями, так как не требует применения специальных реагентов и катализаторов, и очистка осуществляется в одну стадию в плазмохимическом реакторе при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В настоящем сообщении представлены результаты по воздействию барьерного разряда на пропан-бутановую смесь (ПБС) и сероводород в присутствии воздуха и без него.

Для экспериментов использовался газоразрядный металлический реактор с одним диэлектрическим барьером, разряд в котором возбуждался высоковольтными импульсами напряжения, подаваемыми от генератора. Анализ продуктов реакции проведен методом газовой хроматографии. Объемная скорость подачи исходной смеси составляла 60 см³/мин. Величина амплитуды высоковольтных импульсов напряжения составила 9 кВ, частота повторения импульсов — 2000 Гц. Активную мощность разряда рассчитывали по методике [1], ее величина составила 8,7 Вт.

Показано, что при добавлении воздуха в исходную смесь (во всех случаях при заданном содержании воздуха и ПБС концентрация сероводорода была постоянной — 2 об. %) вплоть до его содержания 50 об. % конверсия сероводорода и ПБС изменяется незначительно и составляет почти 70 мас. % для сероводорода, для ПБС — до 7 мас. %. Однако далее величина конверсии сероводорода и в особенности ПБС резко возрастает. Так при содержании воздуха в смеси 80 об. % конверсия сероводорода достигает 97,7 мас. %, ПБС — 92,5 мас. %.

Интересно было исследовать влияние сероводорода на скорость окисления компонентов ПБС. Был проведен эксперимент по окислению ПБС воздухом в сравнимых условиях (без сероводорода), величина конверсии ПБС составила всего 21,2 мас. %. Это позволяет предположить, что, возможно, резкое увеличение конверсии ПБС в присутствии сероводорода вызвано его промотирующим действием.

В составе газообразных продуктов превращения ПБС отсутствует углекислый газ, образующийся при глубоком окислении углеводов, оксиды серы также не были обнаружены. По-видимому, основным продуктом превращения сероводорода являются высокомолекулярные сераорганические соединения, откладывающиеся на стенках реактора. В настоящее время эти соединения детальному анализу не подвергались.

Далее были проведены серии экспериментов по установлению зависимости конверсии сероводорода от его концентрации в исходной смеси при отсутствии воздуха. Показано, что вначале происходит рост конверсии сероводорода до максимума в точке с содержанием его в смеси 2 об. % (конверсия составляла 70 мас. %) и дальнейшее падение до 20 мас. % при концентрации 10 об. %.

Минимальные значения энергозатрат ($3,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) на удаление сероводорода из ПБС были получены при большом избытке воздуха (80 об. %). В интервале содержания воздуха в исходной смеси от 20 до 65 мас. % — наблюдается незначительный рост энергозатрат до $7,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. В его отсутствии энергозатраты составили $5,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$.

В результате проделанной работы, была показана возможность эффективного удаления сероводорода из ПБС в условиях плазмы барьерного разряда. Наиболее оптимальным представляется вариант очистки ПБС от сероводорода в отсутствие воздуха при содержании сероводорода в газовой смеси 2 об. % благодаря низкой конверсии ценных углеводов и эффективному удалению сероводорода.

Список литературы

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С., Савиных В.Ю., Суслов А.И. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. №1. С. 56–60.

Изменение состава и свойств нефти на одном из месторождений Томской области

О.В. Седельникова¹

*Научный руководитель — доцент, к.х.н. Н.В. Ушева¹;
профессор, д. г.-м. н, к.х.н., И.В.Гончаров²*

¹*Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30*
²*ОАО «Томский научно-исследовательский и проектный институт
нефти и газа», 634027, г. Томск, пр. Мира, 72
olesya_molod@mail.ru*

Знание компонентного состава нефтей и конденсатов необходимо как при выяснении их генезиса, так и при добыче и переработке, особенно, при создании новых, прогрессивных нефте- и биохимических производств.

Цель данной работы заключалась в исследовании закономерностей между содержанием ароматических соединений (изомеры аренов состава C_8) и физико-химическими параметрами нефти на одном из месторождений Томской области.

Для того чтобы проследить, как изменяются свойства нефти в пределах данного месторождения, были определены такие важные физико-химические показатели, как плотность, вязкость, содержание общей серы (рисунок).

Согласно представленным данным, большинство исследованных устьевых проб нефтей можно разделить на две большие группы. Первая группа характеризуется следующими параметрами: содержание серы от 0,002 до 0,04 % масс, плотность — 694,0–727,5 кг/м³ (при 20 °С), вязкость (кинемат.) 0,59–0,89 мм²/с (при 20 °С). Для второй группы — содержание серы 0,16–0,19 % масс, плотность 778,4–792,2 кг/м³ (при 20 °С), вязкость (кинемат.) 1,69–2,08 мм²/с (при 20 °С).

С целью определения содержания этилбензола (*ethB*) и изомеров ксилола (*o*-, *m*-, *p*-*Ks*) был выполнен газохроматографический анализ [1–2] с использованием ПИД (пламенно-ионизационный детектор) и ФИД (фотоионизационный детектор) на капиллярной колонке HP-FFAP (ПЭГ-20000, модифицированный 2-нитротерефталевой кислотой) в режиме программирования температур:

- начальная температура программирования, °С — 50
- конечная температура программирования, °С — 100
- скорость программирования температуры, °С/мин — 1
- температура детектора, °С — 170
- температура испарителя, °С — 150
- расход газа-носителя через колонку (гелий), см³/мин. — 1,5

Длина капиллярной колонки 25 м, диаметр 0,2 мм.

В результате проведенных анализов, были рассчитаны такие показатели как $(o+m+p)Ks/ethB$ и $(m+p)Ks/o-Ks$ [3].

Относительное содержание изомеров ксилола и этилбензола, также как и физико-химические параметры нефти, позволяет выделить две группы нефтей.

Кроме того, выделяются два образца, которые занимают промежуточное положение между двумя группами нефтей.

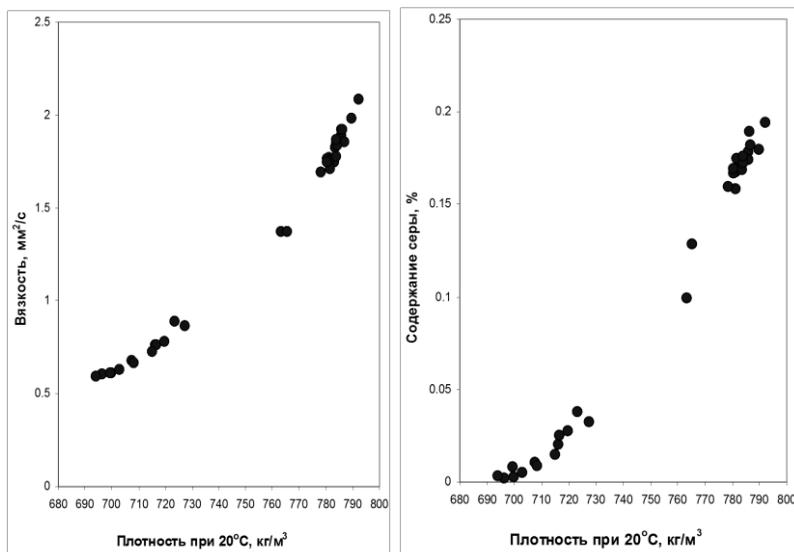


Рисунок — Зависимость физико-химических параметров нефти

Список литературы

1. Гольберт К. А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с
2. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. 256 с.
3. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 181 с.

Исследование процесса дегидрирования *n*-парафинов на катализаторе DEH-15

М. Н. Селезнева

Научный руководитель доцент Е. М. Юрьев

Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

В последнее время в мире резко возросли потребности в различных моющих веществах, которые используются для бытовых нужд и в промышленности. Потенциальная потребность отечественного рынка синтетических моющих средств (СМС) в сырьевой базе, которой являются линейные алкилбензолы (ЛАБ) — около 100 тыс. т в год. Между тем в России сегодня есть только один производитель ЛАБ — ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез». [1].

Комплекс по производству ЛАБ представлен на рис.1 и включает в себя ряд технологически связанных блоков [2]:

- предварительного фракционирования смеси *n*-парафинов с числом углеродных атомов в ней от 10 до 20.;
- дегидрирования фракции C₁₀–C₁₃ с применением процессов Rasol и Define, в результате чего получается смесь *n*-моноолефинов и *n*-алканов;
- фтористоводородного алкилирования бензола моноолефинами с получением линейных алкилбензолов с числом углеродных атомов в алкильной цепи от 10 до 14
- сульфирования полученных в процессе алкилирования ЛАБ серным ангидридом с получением алкилбензосульфоновой кислоты (АБСК) и линейных алкилбензосульфонов (ЛАБС).

На производстве ЛАБ сталкиваются с необходимостью постоянно поддержания высокого выхода целевых продуктов, поэтому требуются методы исследования процесса на предмет прогнозирования работы производства, повышения его эффективности, качества выпускаемых продуктов. Математическое моделирование в настоящее время используется как научный метод исследования промышленных каталитических процессов, как на молекулярном уровне, так и в масштабе промышленного реактора. Ниже приведены результаты проверки математической модели на адекватность и исследование содержания кокса на катализаторах дегидрирования Deh-11 и Deh-15

Из рис.1 и 2 видно, что для катализатора Deh-11 закоксовывание происходит быстрее, чем в случае катализатора Deh-15 что говорит о том, что использование катализатора Deh-15 способно увеличить время цикла без замены катализатора и соответственно эффективность процесса. Таким образом, моделирующая программа позволяет рассчи-

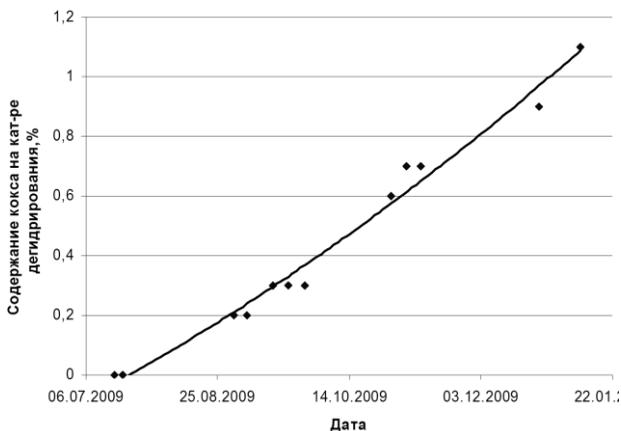


Рис. 1. Изменение содержания кокса на катализаторе Deh-11

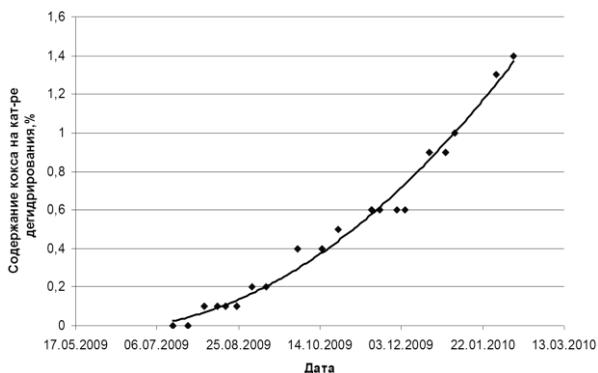


Рис. 2. Изменение содержания кокса на катализаторе Deh-15

тать содержание кокса как на конец цикла работы катализатора, так и в период его эксплуатации.

Список литературы

1. Кравцов А.В, Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Унгефукт В.К., Михайлова Е.Н. Разработка аналитических решений для процесса дегидрирования высших парафинов при производстве высших парафинов при производстве линейного алкилбензола в ООО «КИНЕФ» // Материалы 6-го Международного форума «ТЭК России: региональные аспекты», г. С.–Петербург, 11–13 апреля 2006. –С.126–129.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. 625 С.

Совершенствование работы теплообменного оборудования реакторного узла дегидрирования парафинов в производстве ЛАБ методом математического моделирования

С.В. Семакин, М.В. Киргина, И.М. Долганов, Ю.И. Афанасьева

*Научный руководитель — к.т.н., доцент Е.Н. Ивашкина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
semen-semakin@rambler.ru*

В последние десятилетие стремительное развитие промышленности синтетических моющих средств (СМС) привело к необходимости наращивания выпуска сырьевых продуктов для этой отрасли — линейных алкилбензолов (ЛАБ). Емкость рынка СМС нашей страны составляет около 1,2 млн. тонн в год, для производства таких объемов в России необходимо наличие в сырьевой базе 100–120 тыс. тонн ЛАБ, в то же время производственные мощности единственного в России производителя ЛАБ составляют не более 60 тыс. тонн в год [1].

Одной из основных концепций системного анализа для создания новых и повышения эффективности действующих производств является концепция оптимального использования оборудования [2].

Установка по производству ЛАБ ООО «КИНЕФ» находится в постоянной эксплуатации с 1996 года. После пуска в течение некоторого времени специалистами предприятия было установлено, что кожухотрубчатый теплообменник комбинированного сырья не осуществляет расчетный теплообмен и поэтому трубчатая печь подогрева сырья процесса дегидрирования парафинов, являющегося основной стадией производства ЛАБ, работает со значительно увеличенной тепловой нагрузкой, что приводит к превышению максимально допустимой температуры труб печи.

Таким образом, целью работы стала оптимизация процесса нагрева сырья дегидрирования до необходимой температуры реакции (480–510 °С). Использование метода математического моделирования позволит определить тепловые нагрузки на аппараты и оценить различные типы конструкции теплообменников без необходимости воплощения их в металл.

В теплообменнике происходит обмен теплом между жидким сырьевым потоком и газообразными продуктами дегидрирования. В ходе которого сырье нагревается и испаряется при температуре 175 °С, а продукты дегидрирования охлаждаются и конденсируются при температуре 163 °С [3].

Математическое описание теплообменника базируется на тепловом

балансе аппарата:

$$Q_{\text{принятое}} = Q_{\text{отданное}},$$

$$G_{\text{сырья}} C_p_{\text{сырья}} (T_{\text{исп}} - T_{\text{начал}}) + \varepsilon G_{\text{сырья}} r_{\text{исп}} + G_{\text{сырья}} C_p_{\text{г.сырья}} (T_{\text{конеч}} - t_{\text{исп}}) =$$

$$= G_{\text{прод}} C_p_{\text{г.прод}} (t_{\text{начал}} - t_{\text{конд}}) + \delta G_{\text{прод}} r_{\text{конд}} + G_{\text{прод}} C_p_{\text{прод}} (t_{\text{конд}} - t_{\text{конеч}}).$$

Математическая модель трубчатой печи базируется на определении полезной мощности печи:

$$Q_{\text{полез}} = \eta \cdot Q_T$$

где Q_T — мощность печи по паспорту, Вт; η — коэффициент полезного действия печи.

Температура сырья на выходе из печи рассчитывается на основании теплового баланса:

$$T_{\text{конечная}} = T_{\text{начальная}} \frac{Q_{\text{полез}}}{G_{\text{сырья}} \cdot C_p_{\text{г.сырья}}} \quad (3)$$

На основе разработанной методики моделирования аппаратов был создан соответствующий программный модуль расчета теплообменного оборудования реакторного блока дегидрирования.

С помощью разработанной программы было установлено, что замена кожухотрубчатого теплообменника на аналогичный по характеристикам пластинчатый аппарат позволит увеличить максимальную температуру нагрева сырья, относительно получаемых на сегодняшний день 355 °С, в среднем на 75 °С (табл. 1), что позволит снизить избыточную тепловую нагрузку на трубчатую печь.

Таблица 1 — Температуры нагрева сырья различного состава

Состав сырья	Температура нагрева, °С
Высоко парафинистое сырье	429,55
Низко парафинистое сырье	432,23
Высокое содержание цирк. ЛАБ	428,61
Низкое содержание цирк. ЛАБ	431,3

Кроме того, пластинчатые теплообменники обладают рядом неоспоримых преимуществ по сравнению с кожухотрубчатыми, являются более удобными в эксплуатации и имеют гораздо меньшие габариты. Имеющие ресурсы тепла могут быть использованы для нагрева дополнительного количества сырья, и тем самым повысить эффективность работы установки.

Список литературы

- Интернет ресурс: <http://www.newchemistry.ru>
- Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С. Системный анализ химико-технологических процессов. Томск: ТПУ, 2008. 95 с.
- Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001.

Разработка математической модели расчёта октановых чисел для процесса компаундирования товарных бензинов

А.А. Петрова, Ю.А. Смышляева

*Научный руководитель: д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
petrova-a@sibmail.com*

Октановое число является показателем, характеризующим детонационную стойкость топлива для двигателей внутреннего сгорания. Задачи оптимального управления процессом компаундирования приводят к необходимости отдельно оценивать детонационную стойкость его различных фракций. Оценка детонационной стойкости углеводородов на основе расчета энергии диссоциации молекул позволит разработать модель расчета октановых чисел для оптимизации процесса компаундирования с целью получения высококачественной продукции.

Величина октанового числа должна четко соответствовать государственным стандартам, следовательно, производители должны регулировать качество товарного бензина по октановому числу, а поскольку в настоящее время математические методики, используемые на НПЗ, дают большие погрешности, то разработка новой методики оценки октановых чисел является актуальной.

Согласно [1] стадия иницирования цепной реакции может протекать в двух направлениях, следовательно, мы рассчитывали энергии диссоциации по двум типам распада молекул, от которых зависит склонность к детонации углеводородов или устойчивость к ней:

1. Молекула распадается на радикал R^{\cdot} и H^{\cdot} : $R-H \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$;
2. Молекула распадается на два радикала R^{\cdot} : $R-R \rightarrow R^{\cdot} + R^{\cdot}$;

Реакция по типу 1 приводит к образованию пероксидов, они со взрывом окисляются и в результате этого происходит детонация, а реакция по типу два приводит к горению [1].

По энтальпии можно определить энергию диссоциации молекул, которая является показателем детонационной стойкости, а, следовательно, и качества бензина. В ходе данного исследования были рассчитаны энтальпии молекул атомов углеводородов, из которых состоит товарный бензин, при стандартных условиях, но при этом не наблюдалось четкой зависимости, следовательно, требовалось рассчитать значения энергии диссоциации при условиях сгорания топлива.

Т.о. для расчёта значений энтальпий реакций диссоциации по двум типам, была использована программы Gaussian и HyperChem.

По результатам заключили, что значения энтальпии реакций распада тип 1 для углеводородов отрицательны по сравнению с энтальпией реакций типа 2, следовательно, для нормальных алканов существует большая вероятность протекания реакции по 1му типу, следовательно у них низкое значение ОЧ.

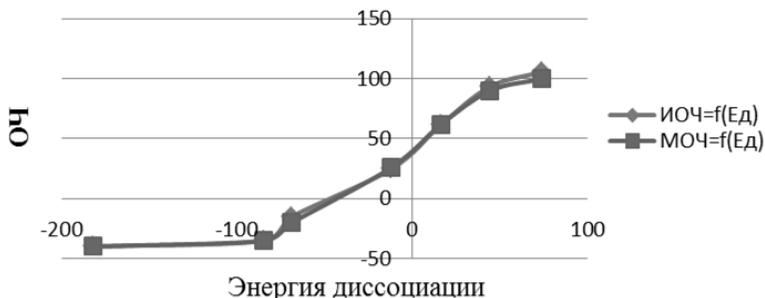


Рисунок 1 - Зависимость ОЧ от энергии диссоциации для n-алканов для 1го типа распада молекулы.

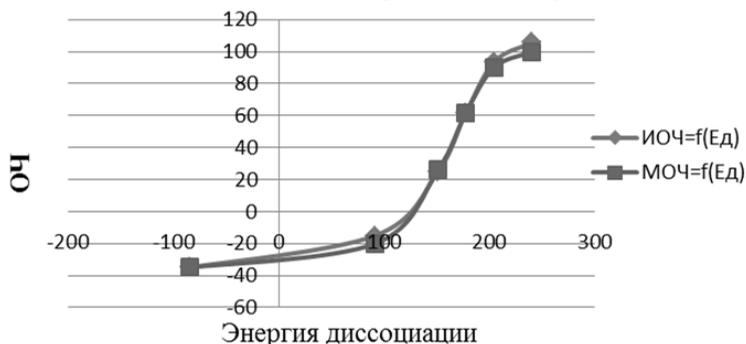


Рисунок 2 - Зависимость ОЧ от энергии диссоциации для n-алканов для 2го типа распада молекулы.

По данным зависимостям можно оценить величину детонации, т.е. чем легче разрывается молекула, тем меньше ОЧ, следовательно, углеводороды, имеющие наименьшие значения энергии диссоциации, обладают наименьшей детонационной стойкостью.

Список литературы

1. A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation / H. J. CURRAN, P. GAFFURI // COMBUSTION AND FLAME, 2002.
2. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. — М.: Наука.2001. — 304 с., ил.

Моделирование процесса дегидрирования высших парафинов

А. В. Трусов, Ю.И. Афанасьева

*Научный руководитель — к.т.н., доцент кафедры ХТТ, Е.Н. Ивашкина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
alexey.killjoy.trusov@gmail.com*

Процесс получения линейных алкилбензолов (сырья для производства синтетических моющих средств) включает в себя стадию дегидрирования парафинов C₉–C₁₄ нормального строения до олефинов с последующим алкилированием ими бензола [1]. Повысить его эффективность можно с помощью метода математического моделирования [2].

В ходе работы составлена формализованная схема процесса, разработана кинетическая и математическая модель. В качестве модели ректора использована модель идеального вытеснения на основании теплового и диффузионного критериев Пекле ($Pe_T=2494$, $Pe_D=2375-1663$). Решением обратной кинетической задачи определены основные параметры реакций (константы скоростей и энергии активации) для двух марок Pt катализатора, табл. 1.

Таблица 1. Константы скоростей целевых реакций для Pt контактов при 740 К и 0,2 МПа

Реагенты	Продукты	k, с ⁻¹	
		Марка-1	Марка-2
Алкан C ₉ –C ₁₄	Алкен-1 C ₉ –C ₁₄	0,45	0,59
Алкан C ₉ –C ₁₄	Алкен-2 C ₉ –C ₁₄	0,73	0,85

С использованием разработанной моделирующей системы (рис. 4) исследовано влияние температуры, расхода сырья и ВСГ на концентрацию целевых компонентов (рис. 1–3).

Так увеличение температуры ведет к увеличению концентрации конечных продуктов. Однако высокие температуры проведения процесса недопустимы из-за увеличения скорости реакции коксообразования. Следовательно, оптимальные является постепенное повышение температуры сырья от 741 К до 760 К по мере снижения селективности процесса и концентраций целевых компонентов. Увеличение расхода сырья и водородсодержащего газа приводит к снижению концентраций целевых продуктов. Это связано с уменьшением времени контакта сырья и катализатора. Поэтому оптимальным соотношением ВСГ : сырье=7 : 1.

При аналитическом сравнении различных марок Pt-катализаторов дегидрирования выявлены следующие закономерности:

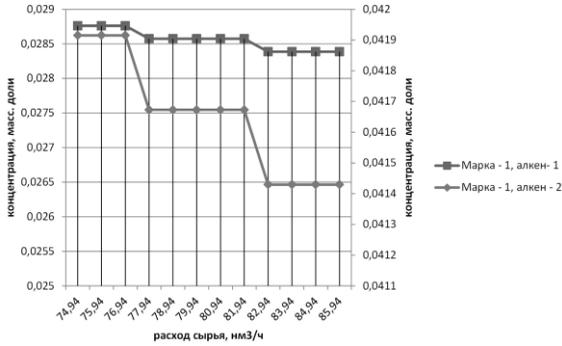


Рис. 1. Зависимость концентраций целевого компонента от расхода сырья

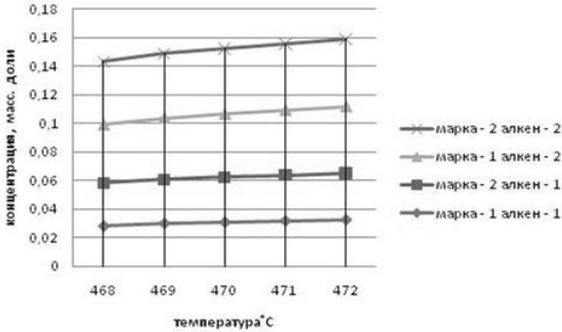


Рис. 2. Зависимость концентраций целевых компонентов от температуры

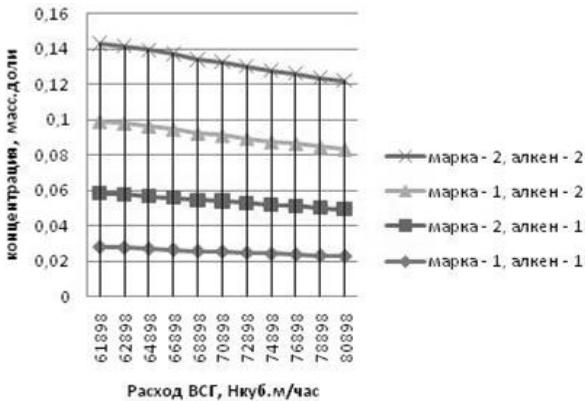


Рис. 3. Зависимость концентраций целевых компонентов от расхода ВСГ

- Марка-1: высокая селективность и стабильность, низкий уровень побочных продуктов, мягкий температурный режим, который позволил при высокой селективности процесса по моноолефинам эксплуатировать катализатор более длительное время (на 35 %).
- Марка-2: по сравнению с предыдущим выход целевого продукта больше на 25 %, низкая концентрация побочного продукта, мягкий температурный режим, обеспечивающий выработку ЛАБ 190 т/сут.

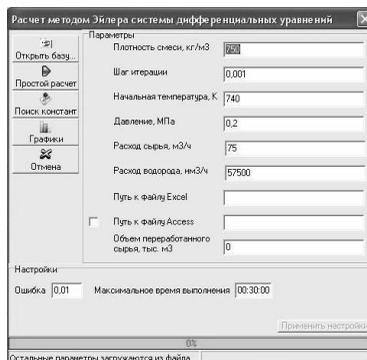


Рис. 4. Диалоговое окно КМС

Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 625 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Фетисова В.А., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М. Технология и математическое моделирование реакционных процессов переработки высших парафинов в линейные алкилбензолы. — Томск: Изд. ТПУ, 2010. — с. 297

Кинетика реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола высшими олефинами

Н.С. Белинская, В.А. Фетисова

*Научный руководитель — д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
ns_belinskaya@sibmail.com*

Одним из перспективных направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности является производство синтетических моющих средств, и, следовательно, линейных алкилбензолов (ЛАБ) как сырья для их производства [1]. Математическое моделирование процесса алкилирования бензола представляется наиболее актуальным, так как именно строение ЛАБ влияет как на биологическую разлагаемость получаемых СМС, так и на их растворимость, моющие характеристики. В связи с этим актуальной задачей является совершенствова-

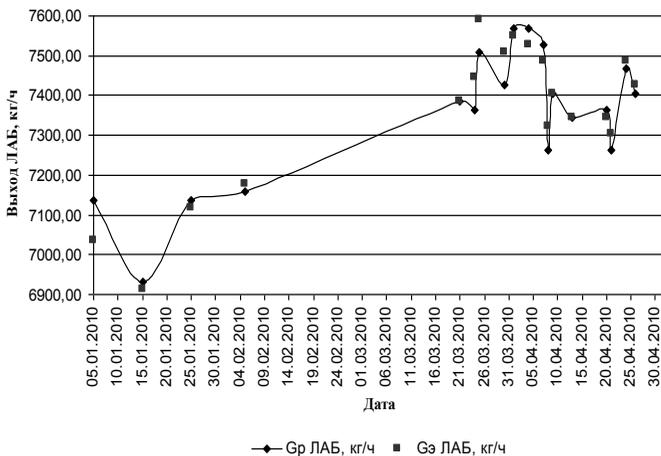


Рис. 1. Погрешность по выходу ЛАБ

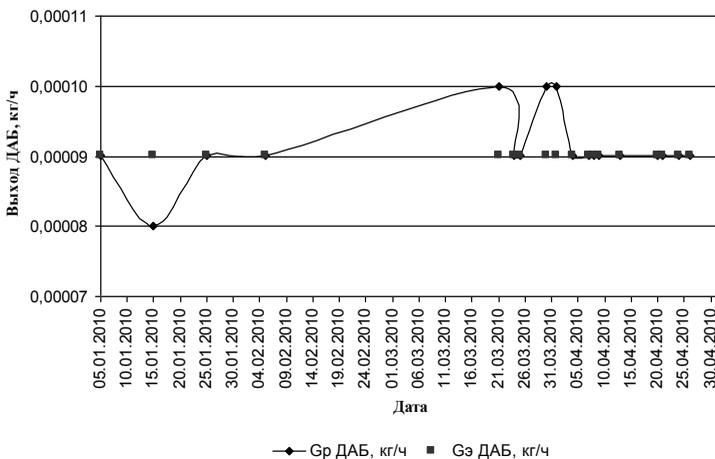


Рис. 2. Погрешность по выходу ДАБ

ние математической модели и построение математической модели, учитывающей кинетические закономерности протекания основных реакций.

В основе используемой для расчетов математической модели процесса алкилирования лежат следующие реакции:

1. Бензол+олефин-1=ЛАБ-2;

2. ПсевдоЛАБ+псевдоОлефин=ДАБ;
3. ПсевдоЛАБ+диолефин=ДАБнепр;
4. Бензол+Диолефин=ЛАБнепр;
5. Бензол+ЛАБнепр=ДФА.

Для определения кинетических параметров были использованы следующие данные: температура потока сырья на входе в реактор, состав сырья, расходы веществ на входе в реактор, характеристики реакций (энергия активации, изменение энергии Гиббса), молекулярная масса веществ, концентрации и расходы веществ на выходе из реактора, бромные индексы целевого продукта и бромные числа побочного продукта. Для анализа использовались экспериментальные данные, полученные в режиме нормальной эксплуатации установки алкилирования за период с 1 января 2010 г до 29 апреля 2010 г.

Проведя вычислительный эксперимент, нашли константы скорости для каждой из пяти реакций с различными исходными данными для каждой из дат. Для поиска общего набора использовали метод поиска по среднему арифметическому значению. При этом получили следующие значения: $k_1=4,60 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_2=2,57 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_3=1,51 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_4=3,31 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_5=1,00 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для проверки модели на адекватность была определена погрешность расчета по отношению к экспериментальным данным для выхода целевого продукта — ЛАБ и побочного — ДАБ, бромный индекс ЛАБ и бромное число тяжелого алкилата (ТА).

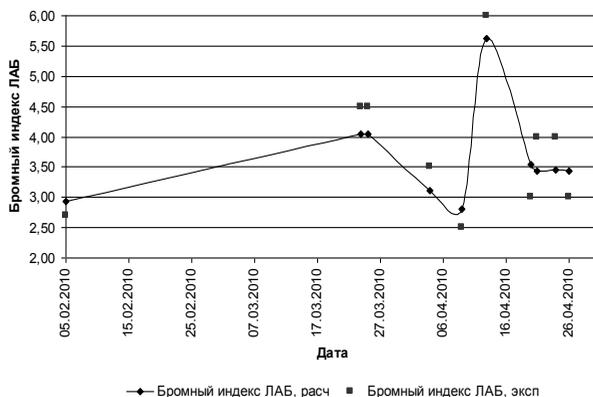


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные значения бромного индекса ЛАБ

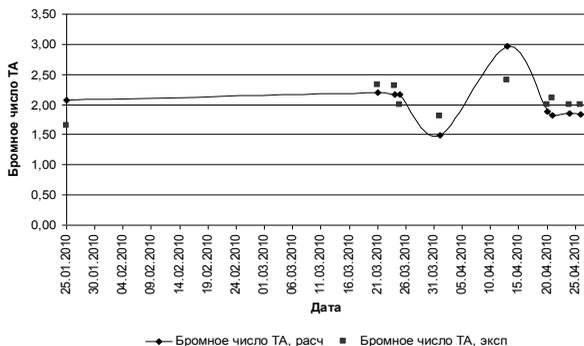


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные значения бромного числа ТА

Погрешность по расчету выхода ЛАБ составляет 2 %; по расчету выхода ДАБ — 2 %; по расчету бромного индекса ЛАБ и бромного числа ТА — 12 %.

Таким образом, результаты расчета показали, что модель обеспечивает достаточно хорошую сходимость расчётных и экспериментальных данных, что позволит использовать её для определения оптимальных условий проведения процесса и проводить прогнозные расчёты.

Список литературы

1. Шнидорова И.О., Фетисова В.А., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Функ А.А. Разработка кинетической модели процесса алкилирования бензола олефинами — Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 3

Разработка способа увеличения ресурсоэффективности работы катализатора дегидрирования высших парафинов

Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева

*Научный руководитель — д.т.н., профессор А.В. Кравцов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
evf86@sibmail.com*

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов входят в число самых крупнотоннажных процессов в мировой нефтехимической промышленности. Дегидрированием получают непредельные углеводороды, которые являются сырьем для производства полимеров, синтетического каучука, пластмасс, моющих средств и высокооктановых компонентов бензина. Ежегодное производство непредельных

углеводородов растет со скоростью 3,5 % для этилена, 5,5 % для пропилена, 6 % для п-ксилола и более 8 % для высших олефинов[1]. По этой причине во всем мире в последние 50 лет не ослабевает интерес к интенсификации методов их производства.

Целью данной работы стала разработка способа повышения ресурсоэффективности процесса дегидрирования высших парафинов C_9 – C_{14} и исследование работы реакторного блока при различных режимах подачи воды с использованием разработанной нестационарной математической модели.

Нестационарность процесса дегидрирования углеводородов обусловлена двумя факторами: постепенным закоксовыванием катализатора [2], приводящим к блокировке активных центров его поверхности и периодической подачей воды в реактор. Оба эти фактора учтены при составлении математической модели. Закоксовывание катализатора учтено путем введения в систему уравнений дополнительного множителя a , — коэффициента дезактивации, — характеризующего степень рабочей поверхности катализатора. Периодическая динамика подачи воды в реактор учитывается путем дополнительного расчета термодинамического равновесия реакции образования и гидрирования промежуточных коксогенных структур водой. В рамках данного исследования было сделано предположение, что промежуточные коксогенные структуры, образующиеся в ходе данного процесса, имеют аморфную природу и могут быть охарактеризованы соотношением атомов углерода к водороду равным 1:0,5 или $CH_{0,5}$.

Далее с использованием квантово-химических методов был проведен термодинамический анализ реакции конверсии коксогенной структуры водой по реакции: $C_{28}H_{14} + 28H_2O = 28CO + 35H_2$. Результаты анализа показали, что при увеличении рабочей температуры процесса конверсия аморфного кокса водой снижается, следовательно, скорость его накопления на поверхности катализатора увеличивается, что приводит к усилению процесса дезактивации. Для решения этой проблемы в ходе реакционного цикла было предложено повышать подачу воды, тем самым поддерживая конверсию аморфного кокса на максимально возможном уровне. На основе этого положения была предложена методика расчета оптимальной динамики подачи воды.

С использованием предложенной методики, которая была заложена в нестационарную модель процесса, была рассчитана оптимальная динамика подачи воды в реактор дегидрирования в зависимости от температуры процесса. Так в начальный период эксплуатации подача воды должна составлять 4л/час, а к концу рабочего цикла количество

подаваемой воды необходимо увеличивать до 9 л/час. Сделанные рекомендации апробированы на реальной установке.

Сравнительный анализ основных показателей работы реальной промышленной установки дегидрирования при различных режимах подачи воды показал, что при подаче воды увеличивающимися порциями длительность рабочего цикла возросла на 40 дней, а средний темп подъема температуры был на 2 °С ниже по сравнению с подачей воды постоянными количествами. При этом повысилась среднесуточная выработка ЛАБ с 177,45 до 178,40 тонн, что в пересчете на весь цикл позволило получить на 7402 тонны больше этого продукта.

Более плавный темп подъема температуры в реакторе при подаче воды увеличивающимися порциями свидетельствует об ослаблении процесса дезактивации активных центров катализатора коксом и подтверждает сделанное предположение о функции подаваемой воды, как реагента в реакции гидрирования промежуточных коксогенных структур. Следствием чего явилось увеличение длительности рабочего цикла катализатора на 15 %.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

Список литературы

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
2. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001. 334 с.

Исследование влияния рециркуляции нормальных углеводородов на эффективность процесса изомеризации

Н.В. Чеканцев, Е.О. Горда

Научный руководитель д.т.н. Э.Д. Иванчина

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
Domik86nik@mail.ru*

К одному из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик бензина относится процесс каталитической изомеризации *n*-парафинов в присутствии водорода с образованием смеси разветвленных насыщенных углеводородов с повышенным октановым числом [1].

Необходимым условием дальнейшего развития процесса изомеризации является применение рециклов непрореагировавших нормальных углеводородов вместе и деизопентанизацией поступающего сырья.

В связи с этим, в работе проведены расчеты на модели технологической схемы процесса изомеризации с рециркуляцией непрореагировавшего н-пентана деизопентанизацией поступающего сырья.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики были созданы компьютерные моделирующие системы, позволяющие проводить расчеты процесса каталитической изомеризации. Основу данной компьютерной моделирующей системы составляет математическая модель, которая базируется на физико-химической модели процессов превращения углеводородов на Pt-катализаторах, кроме того, максимально учитывает фактические данные по эксплуатации различных платиновых катализаторов на различных НПЗ России.

Данные компьютерные моделирующие системы позволяют вести мониторинг процессов каталитического риформинга и изомеризации бензинов. Благодаря накопленной базе данных по различным катализаторам, программы позволяют прогнозировать изменение текущей активности катализатора и качество получаемой продукции, прогнозировать и оптимизировать процессы переработки углеводородного сырья.

В таблице 1 приведены результаты расчета схемы изомеризации с рециклом н-пентана.

Таблица 1. Результаты схемы изомеризации с применением рецикла н-пентана

Дата отбора	О.Ч. изомеризата без рецикла пентана	О.Ч. изомеризата с рециклом пентана	Прирост октанового числа
01.10.2010	85	90,31	5,31
05.10.2010	84,82	87,15	2,33
23.09.2010	84,44	87,03	2,59
25.09.2010	84,88	87,16	2,28

Как видно из таблицы 1, применение рецикла по н-пентану дает увеличение октанового числа на 2,2-5,3 пункта в зависимости от состава сырья. Также было проведено исследование технологической схемы с деизопентанизацией

Таблица 2. Исследование схемы с деизопентанизацией

Дата	Октановое число по исследовательскому методу		
	Продукт (без деизопентанизации)	Продукт	Прирост
01.10.2010	85	89,2	4,2
05.10.2010	84,8	86,9	2,1
23.09.2010	84,4	86,8	2,4
25.09.2010	84,8	87	2,2

Как видно из таблицы 2, при деизопентанизации сырья октановое число увеличивается в пределах 2,2-4,2. Таким образом, применение

схем изомеризации с предварительной деизопентанизацией сырья и рецикла непрореагировавшего н-пентана позволяет повысить эффективность процесса изомеризации.

Таким образом, применение метода математического моделирования позволяет выбирать наиболее оптимальную схему изомеризации для различного типа сырья. Кроме того, данные расчеты могут быть проведены не только для данной установки, но и для любых установок изомеризации.

Список литературы

1. Рабинович Г.Л., Парпуц О.И., Жарков Б.Б. Технология получения высокооктановых бензинов, соответствующих европейским стандартам, на базе риформатов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, №7, 2007. — с.26–30.
2. Горда Е.О., Чеканцев Н.В. Исследование возможности увеличения глубины переработки сырья в процессах каталитического риформинга и изомеризации //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов — Томск, ТПУ, 13–15 мая 2009. — Томск: Изд. ТПУ, 2009. — С. 212–213.

Исследование влияния технологических параметров на процессы каплеобразования при промышленной подготовке нефти

К.А. Шакина

*Научный руководитель — к.т.н., доцент, О. Е. Мойзес
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
kнопка_sha@mail.ru*

Успешное решение проблемы подготовки нефти на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах тесно связано со многими аспектами разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, особенностями процессов перекачки нефти по магистральным трубопроводам и не может рассматриваться изолированно от них [1].

Каплеобразование — один из основных этапов процесса обезвоживания нефти: чем эффективнее прошел процесс каплеобразования, тем эффективнее будет разделение эмульсии на нефть и воду. Поэтому важно знать, способы интенсификации этого процесса, и эффективность влияния различных технологических параметров на процессы каплеобразования и отстаивания [2].

Целью данной работы является обработка и анализ экспериментальных данных по влиянию технологических параметров на процесс каплеобразования при движении эмульсии по трубопроводу и исследование процесса с использованием математической модели.

Были проанализированы экспериментальные данные [3] влияния на процесс каплеобразования следующих параметров: диаметра трубопровода ($D_{тр}$), расхода нефтяной эмульсии, поверхностного натяжения (σ) и длины трубопровода (табл. 1–3).

Таблица 1. Влияние поверхностного натяжения и расхода на диаметр трубопровода ($d_k=300$ мкм)

Расход, млн.т/год	Поверхностное натяжение, дин/см			
	5	10	20	30
	Диаметр трубопровода, м			
1	0,22	0,16	0,14	0,12
2	0,30	0,23	0,19	0,17
3	0,34	0,28	0,22	0,19
4	0,42	0,33	0,27	0,24

Таблица 2. Влияние расхода эмульсии и поверхностного натяжения на диаметр капли ($D_{тр} = 0,20$ м)

Расход, Расход млн.т/год	Поверхностное натяжение, дин/см			
	5	10	20	30
	Диаметр капли, мкм			
0,5	580	2000	5200	10000
1	300	800	2000	5500
2	45	130	340	670
3	20	55	180	330

Таблица 3. Влияние диаметра капли и расхода эмульсии на длину трубопровода. ($D_{тр} = 0,20$ м)

Расход, млн.т/год	Диаметр капли, мкм			
	100	200	300	400
	Длина трубопровода, м			
0,5	5	14	38	66
1	6	17	43	74
2	7	20	48	79
5	9	23	54	87

Одним из основных параметров, влияющих на процесс каплеобразования, является концентрация и тип деэмульгатора. Чем выше концентрация деэмульгатора, тем эффективнее происходит разрушение бронирующих оболочек и снижение поверхностного натяжения.

Анализ влияния поверхностного натяжения на диаметр капли (табл. 2) показал что, при снижении поверхностного натяжения от 30 до 5 дин/см диаметр капли уменьшился с 5500 до 300 мкм.

Исследование влияния расхода эмульсии на диаметр капли (табл. 2) показало, что с увеличением расхода эмульсии от 0,5 до 3 млн.т/г при $\sigma = 5$ дин/см размер капли уменьшается от 580 до 20 мкм.

Анализ влияния расхода эмульсии на диаметр трубопровода (табл. 1) показал, что при увеличении расхода эмульсии, например, от 1 до 4 млн.т/г для обеспечения капли размером 300 мкм, диаметр трубопровода должен увеличиться с 0,22 до 0,42 м.

Важным параметром при промышленной подготовке нефти является длина трубопровода, в котором протекает процесс коалесценции. Исследования показали (табл. 3), что для увеличения диаметра капли от 100 мкм до 400 мкм, при прочих равных условиях длина трубопровода должна возрасти с 7 до 79 м.

Список литературы

1. Хуторянский Ф.М., Потапочкина И.И., Антоненко Т.А., Воронина Н.А., Костина Г.В., Алексеев О.В., Сулягин Д.Н. Геркулес 1603. Новый нефтерастворимый деэмульгатор отечественного производства// Мир нефтепродуктов. —2003. — №3. — с. 11.
2. Шаймарданов В.Х., Масленников Е.П., Лоскутова Л.В. Некоторые особенности обработки нефти реагентами-деэмульгаторами и их влияние на качество сточной воды// Технология нефти и газа. — 2007. — №2.
3. Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. — Казань: ФЭН, 2000. — 416с.

Анализ стабильности Pt-катализатора риформинга с использованием компьютерной моделирующей системы

Е.С. Шарова, А.Г. Каракулов

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, Э. Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

Процесс каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора используется в мировой нефтепереработке более 50 лет. В мировой нефтепереработке мощности платформинга составляют 11,8 % от первичной перегонки нефти, а в России — 11,3 %.

Повышение уровня эксплуатации этого процесса влечет за собой снижение себестоимости продукции, выпускаемой на промышленных установках. Решение этой задачи осуществляется за счет разработки и

внедрения новых катализаторов, а также за счет совершенствования реакторных и теплообменных аппаратов, реконструкции существующих схем [1]. При этом остается проблема дезактивации катализаторов, которая может быть решена в основном за счет увеличения стабильности их работы при эксплуатации. Объективная оценка стабильности работы платинового контакта предполагает непрерывный мониторинг работы установки в период межрегенерационного цикла. В последние годы для решения поставленных задач используется метод математического моделирования. Программно-реализованная методика компьютерного мониторинга и прогнозирования работы установок каталитического риформинга позволяет провести исследования основных показателей работы установок с учетом типа сырья, марки используемого катализатора и технологических особенностей производства. Вместе с тем учитывается влияние «жесткости» проведения процесса риформинга на активность, селективность и стабильность работы эксплуатируемых катализаторов [2].

Установка каталитического риформинга Л-35-11/1000 является одним самых значимых объектов на Ачинском НПЗ. Стабильность работы данной установки определяет производительность установок изомеризации, гидроочистки дизельного топлива, ГФУ.

Нестационарная кинетическая модель, отражающая кинетические зависимости спекания, старения, закоксовывания и отравления катализатора позволяет учесть практически все факторы, влияющие на дезактивацию катализатора в нестационарных условиях промышленной эксплуатации.

Для оценки стабильности катализатора проведен анализ работы трех рабочих циклов установки Л-35-11/1000 Ачинского НПЗ, при сопоставимом объеме переработанного сырья.

Установка Л-35-11/1000 была запущена в эксплуатацию после регенерации катализатора в июне 2010 года (3 рабочий цикл). Начальная активность катализатора составила 0,97 отн.ед., что говорит о качественно проведенной регенерации катализатора с последующим оксихлорированием, восстановлением и осернением.

Катализатор в период трех рабочих циклов сохраняет достаточно высокую активность. Второй цикл работы является самым коротким (9 месяцев), это объясняется неудачно проведенной регенерацией катализатора в августе 2009 года. В данный период работы наблюдалось значительное уменьшение температурных перепадов по реакторам; снижение металлических и увеличение изомеризирующих функций катализатора за счет повышения подачи хлорорганических соединений в реакционную зону; повышенное коксообразование на поверхности

катализатора. Так же во втором цикле происходит падение селективности процесса до 81–82 % масс. (84–85 % масс. в первом и третьем рабочих циклах). Наиболее высокая активность характерна для третьего рабочего цикла. Поддержание высокой активности катализатора в третьем цикле работы катализатора добиваются за счет высокой температуры входа в реакторы. Низкое содержание водорода в циркулирующем газе не позволяет эксплуатировать каталитическую систему риформинга при пониженном давлении. В третьем рабочем цикле для частичного гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, являющихся предшественниками кокса, давление в системе поддерживается в интервале от 2,5 до 2,7 МПа при содержании водорода в ВСГ от 80 до 75 % об. Однако при повышенном давлении в третьем рабочем, катализатор обладает достаточно высокой селективностью. Исследование и анализ работы установки Л-35-11/1000 Ачинского НПЗ показали, что катализатор сохраняет высокую активность и селективность. Однако в третьем цикле сохранение высокой активности и селективности катализатора добиваются за счет повышенных температур и давления в реакторах, что является следствиями спекания и старения платинового контакта.

Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. — Томск: STT, 2000. — 92 с.
2. Костенко А.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ясюкевич О.М. Мониторинг установок ЛЧ-35-11/1000 с использованием компьютерной системы контроля работы катализаторов риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2007. — т. — № 4. — с. 13–16.

Мониторинг промышленной установки каталитического риформинга бензинов Л-35-11/450К Комсомольского НПЗ

Е. С. Шемерянкина, Е. С. Шарова

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, Э. Д. Иванчина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

Каталитический риформинг является одним из главнейших процессов в составе современного нефтеперерабатывающего завода, следовательно, необходимо тщательно подходить к вопросам мониторинга данного процесса, так как мониторинг позволяет не только контроли-

ровать параметры процессы, но и выявлять некоторые зависимости между параметрами, на основе которых можно произвести оптимизацию процесса.

Развитие любого технологического процесса, а в частности каталитического риформинга, зависит от оптимизации, так как выбор оптимальных параметров позволяет увеличить выход и качество риформата, а также длительность рабочего цикла катализатора.

Поэтому целью данной работы является мониторинг процесса каталитического риформинга прямогонной фракции НК-160 °С на установке Комсомольского НПЗ Л-35-11/450К с предварительной гидроочисткой с помощью компьютерной моделирующей системы «Активность».

До настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности катализаторов риформинга осуществлялась с применением лабораторных кинетических методов, сейчас же использование методики компьютерного моделирования позволяет повысить эффективность данного процесса за счет того, что математическая модель построена на физико-химических закономерностях процесса риформинга.

На кафедре химической технологии топлива была разработана компьютерная моделирующая система «Активность» для мониторинга и прогнозирования работы промышленных установок каталитического риформинга

С помощью данной компьютерной моделирующей системы был произведен расчет текущей и оптимальной активности катализатора, скорости дезактивации катализатора, а также было исследовано влияние состава сырья на активность катализатора. Расчеты были выполнены за 6 цикл работы платинового катализатора на установке каталитического риформинга Л-35-11/450К Комсомольского НПЗ, то есть с 07.04.2009 до 16.11.2010г.

Выполненный расчет показал, что изменение текущей активности носит колебательный характер, что может быть вызвано изменением состава и расхода сырья. Однако значения активности довольно высоки, что свидетельствует о качественно выполненной регенерации катализатора.

При сравнении текущей и оптимальной активности катализатора наблюдается то, что в целом значения текущей и оптимальной активности достаточно близки, следовательно, заданный режим ведения процесса каталитического риформинга способствует долгосрочной работе катализатора и увеличению межрегенерационного периода. Однако на протяжении изученного периода происходит снижение те-

кущей активности катализатора, что может быть вызвано дезактивацией блокировкой поверхности коксогенными структурами.

Изучив динамику коксонакопления на платиновом катализаторе, можно сделать вывод, что концентрация кокса стремительнее увеличивается при текущем режиме работы катализатора, чем при оптимальном, следовательно, более наиболее выгодно с точки зрения коксонакопления проводить процесс при оптимальной активности.

Работа при оптимальной активности обеспечит максимальную длину рабочего цикла для данного катализатора, а также обеспечит максимальную селективность процесса и увеличит суммарный выход продукта.

Таким образом, применение компьютерной моделирующей системы позволяет решать задачи мониторинга и оптимизации процесса риформинга, а также позволяет производить прогнозирующие расчеты на промышленных установках для повышения уровня их эксплуатации.

Список литературы

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

Влияние активности катализатора на процесс алкилирования бензола высшими олефинами

Ю.А. Щербакова, В.А. Фетисова

Научный руководитель — к.т.н. Е.Н. Ивашкина

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
ilyia.tomsk@mail.ru*

Одной из основных стадий производства синтетических мощных средств (СМС) является алкилирование бензола олефинами $C_{10}-C_{14}$. Задача повышения эффективности исследуемого процесса является актуальной в силу увеличения спроса на СМС с каждым годом.

Целью данной работы являлось выявление влияния изменения активности катализатора — HF на выход продуктов и показатели качества, анализ параметров, влияющих на изменение активности катализатора, совершенствование разработанной ранее стационарной модели реактора алкилирования.

На активность кислотных катализаторов, как известно, влияет наличие воды в сырье [2] и взаимодействие катализатора с побочными продуктами — тяжелыми кислоторастворимыми соединениями [2, 3].

Согласно разработанной ранее схеме превращений ([1], рис.1), смеси диолефинов в сырье приводят к образованию дизамещенных алкилбензолов с непредельной боковой цепью (ДАБ_{непредельный} по схеме) по аналогии с реакцией образования диалкилбензолов из олефинов:

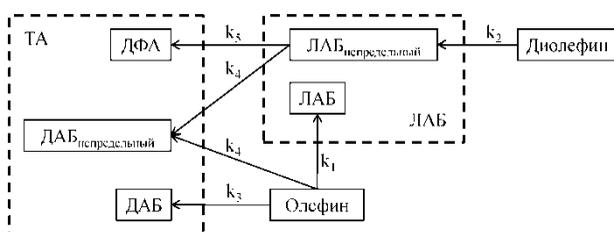


Рис. 1. Формализованная схема превращений в процессе алкилирования бензола высшими олефинами

Согласно проведенному анализу экспериментальных и литературных данных, растворение непредельных диалкилбензолов в HF снижает концентрацию чистого катализатора, также при этом происходит уменьшение бромных чисел продуктов за счет уменьшения содержания непредельных соединений в продуктах.

Таким образом, математическую модель алкилирования дополнили функциями, приведенными ниже.

Функция, описывающая скорость реакции алкилирования бензола олефинами в зависимости от концентрации чистого катализатора [4]:

$$W_1 = k_1 \cdot C_{\text{олефин}} \cdot C_{\text{бензол}} \cdot e^{-a \cdot C_{\text{HF}}}, \quad (1)$$

где W_1 — скорость химической реакции, моль/м³·с; k_1 — константа скорости реакции, м³/моль·с; $C_{\text{олефин}}$, $C_{\text{бензол}}$, C_{HF} — концентрации олефинов, бензола и чистого HF, соответственно, моль/м³; a — коэффициент, зависящий от катализатора и типа реакции.

Функцию скорости изменения концентрации непредельных дизамещенных алкилбензолов, можно представить как:

$$\frac{dC_{\text{ДАБ}_{\text{непр}}}}{d\tau} = k_4 \cdot C_{\text{ЛАБ}_{\text{непр}}} \cdot C_{\text{олефин}} - k_{-4} \cdot C_{\text{ДАБ}_{\text{непр}}} - b \cdot C_{\text{HF}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{ДАБ}_{\text{непр}}}$ — концентрация диалкилбензолов с непредельными боковыми цепями, моль/м³; b — коэффициент; τ — время контакта, с. Функцию, описывающую изменение концентрации чистого фтороводорода, можно представить в виде:

$$C_{HF} = C_{HF}^0 - \tau \cdot b \cdot C_{HF}, \quad (3)$$

где C_{HF}^0 — концентрация чистой кислоты на входе в реактор, моль/м³.

Математическая модель процесса алкилирования, учитывающая данные закономерности, позволит прогнозировать изменение активности HF в зависимости от концентрации непредельных диалкилбензолов, а также повысить точность расчета таких выходных показателей как бромные числа продуктов.

Список литературы

1. Fetisova V.A., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V. Mathematical model for the process of benzene alkylation by higher olefines // *Catalysis in Industry*. — 2010. — vol.2. — №1. — p. 55–61.
2. Новый справочник химика и технолога. Ч.1. — С-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. — 988 с.
3. П.Г. Баннов. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. — 625 с.
4. Isao Komasaawa, Teruhiko Inoue and Tsutao Otake. Alkylation of benzene with straight-chain olefins in the presence of sulfuric acid as a catalyst // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. — 1972. — vol.5. — №1. — p.34–39.

Секция V
Химическая технология редких элементов

Переработка металлических радиоактивных отходов

А. И. Аброськин, А. А. Чернышов, Д. Г. Рыжих

д.т.н., профессор В. В. Гузев

*Северский технический институт национального исследовательского
ядерного университета «МИФИ», 636036, Томская область,
г. Северск, пр. Коммунистический, 65, abroskin@list.ru*

За период почти семидесяти летней истории развития атомной промышленности наработано значительное количество радиоактивных отходов (РАО), и проблема их утилизации на данный момент встает все более остро. Сложность решения проблемы состоит в том, что отходы различны по типу, химическому составу и свойствам. Пожалуй, самой большой проблемой переработки РАО является чрезвычайная сложность и, как следствие, дороговизна предлагаемых технологических решений.

Одним из видов отходов являются металлические радиоактивные отходы (МРАО). Для очистки таких отходов, на большинстве предприятий Росатома, используется метод отмывки поверхности. Суть процесса заключается в том, что загрязненная деталь обрабатывается различными активными агентами, такими как кислоты, щелочи, ПАВ [3]. Дополнительно так же используют активацию поверхности за счет механического воздействия абразивными приспособлениями и многие другие [1, 2].

К настоящему моменту на предприятиях накоплен значительный опыт в проведении процесса отмывки, однако остается нерешенным ряд проблем:

- данный процесс практически очень сложен при наличии МРАО больших габаритных размеров, различных форм металлолома.
- процесс малопроизводителен, а так же показывает довольно низкие коэффициенты очистки.
- в случае достижения низких показателей по активности, позволяющих использовать полученный металл в народном хозяйстве без

ограничений [5], остается необходимой дополнительной стадия переплавки для повторного использования.

— образуются значительные количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

Предлагаемый способ переработки МРАО методом переплава не только избавлен от вышеописанных недостатков, но так же позволяет значительно увеличить технико-экономические показатели процесса утилизации путем повторного использования свыше 90 % очищаемого металлолома.

Металлический лом различной формы предварительно фрагментируется, а затем загружается в индукционную печь, где расплавляется.

Активность лома составляет: по альфа активности до 100 частиц/см², по бета активности до 20000 частиц/см².

Суть технологического процесса заключается в перераспределении веществ, ответственных за радиоактивное загрязнение, и их переходе из объема расплавленного металла к поверхности. Таким образом, радиоактивные компоненты переходят в верхнюю зону.

Далее шлак отделяется от расплавленного металла, а металл кристаллизуется с получением готовых изделий. В ходе практической реализации процесса все полученные слитки имели следующие показатели: по альфа активности менее 1 частицы/см², по бета активности менее 20 частиц/см². Объемная активность не превышала 300 Бк/кг.

При исследовании шлака были получены следующие показатели активности: до 1500–2000 частиц/см²·мин, объемная до 35–60 кБк/кг.

Полученные результаты подтверждают переход, веществ ответственных за радиоактивное загрязнение, в состав шлака. За время работы установки отклонений по показателям выявлено не было, все полученные слитки соответствовали требуемым нормам, а значит, полученный металл является годным для применения в народном хозяйстве без ограничений [4].

Список литературы

1. Способ электролитической дезактивации сталей в растворах хлоридов щелочных металлов. Патент Японии № 57-76500 МПК G 21F 9/28. Заявл. 10.10.80 № 151411
2. Способ удаления радиоактивных отложений. Патент Великобритании GB № 1142776.
3. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. 448с.
4. Нормы радиационной безопасности. НРБ-99/2009. Санитарные правила и нормативы. СанПиН 2.6.1.2523-09.
5. В.С. Емельянов, А. И. Евстюхин. Металлургия ядерного горючего. М., Атомиздат, 1968, 484 стр.

Сорбция урана углеродным сорбентом

А.Б. Абулкасимов

к.х.н., доцент, Н.Б. Егоров

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
abaianeka@sibmail.com*

Одним, из наследия ядерной эры, когда необходимо было создать ядерное оружие любой ценой, являются радиоактивные отходы (РАО), представляющие потенциальную угрозу для человечества и природы на сотни и тысячи лет. К этой проблеме теперь добавилась проблема конверсии ядерно-космического комплекса. В настоящее время проблема РАО является «ахиллесовой пятой» всей атомной энергетики.

Проблема переработки, дезактивации и захоронения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является исключительно актуальной. Поиск новых, более эффективных сорбентов, производство которых не было бы лимитировано сырьевой базой (количеством и сезонностью) и было бы свободно от недостатков, присущих неорганическим сорбентам, является актуальнейшей задачей для всех ядерных держав.

В данной работе исследовалась сорбционная способность углеродного сорбента. Исследование сорбции проводили в динамических и статических условиях.

Концентрацию $UO_2(NO_3)_2$ определяли спектрофотометрическим методом с ферроцианидом калия ($K_4[Fe(CN)_6]$). Для построения калибровочного графика из раствора с содержанием урана 3 г/л отбирали пробы 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл в мерные колбы на 50 мл. Приливали по 1 мл 3 %-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, добавляли дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивали и оставляли стоять в течение 5 минут. На спектрофотометре Evolution 600 получали спектр и измеряли оптическую плотность при 400 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Для определения динамической емкости раствор с содержанием 3 г/л $UO_2(NO_3)_2$ пропускали через неподвижный слой углеродного сорбента объемом $V=2\text{см}^3$. Отбирали из каждых 25 мл пропускаемого раствора по 1 мл. К нему добавляли 1 мл 3 % $K_4[Fe(CN)_6]$ и доводили водой до метки 50 мл. Сорбцию проводили при комнатной температуре. Концентрацию $UO_2(NO_3)_2$ определяли по уравнению градуировочной прямой $D = 189,14C + 0,004$.

Для определения статической емкости 50 мл раствора с содержанием 3 г/л $UO_2(NO_3)_2$ перемешивали с различной массой сорбента в течение часа. Сорбцию проводили при комнатной температуре и скоростью перемешивания 260 об/мин.

Результаты сорбции UO_2^{2+} при различных значениях pH в динамических условиях представлены на рис. 1.

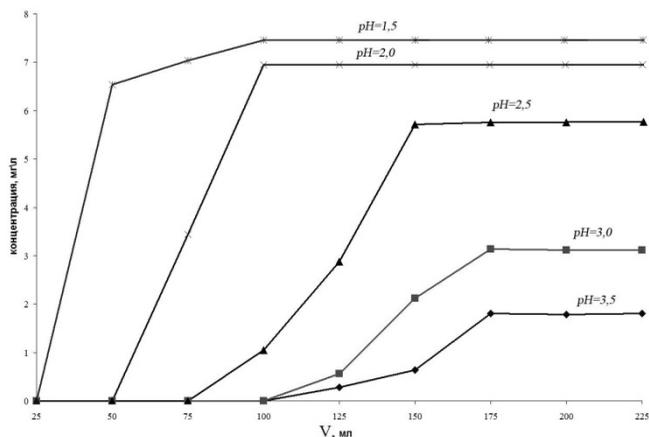


Рис. 1. Кривые сорбции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при различном pH раствора

Как видно из рисунка с уменьшением pH раствора количество сорбируемого иона UO_2^{2+} уменьшается. Динамическая емкость при pH в интервале 3–3,5 составляет 205 мг UO_2^{2+} /1 г сорбента.

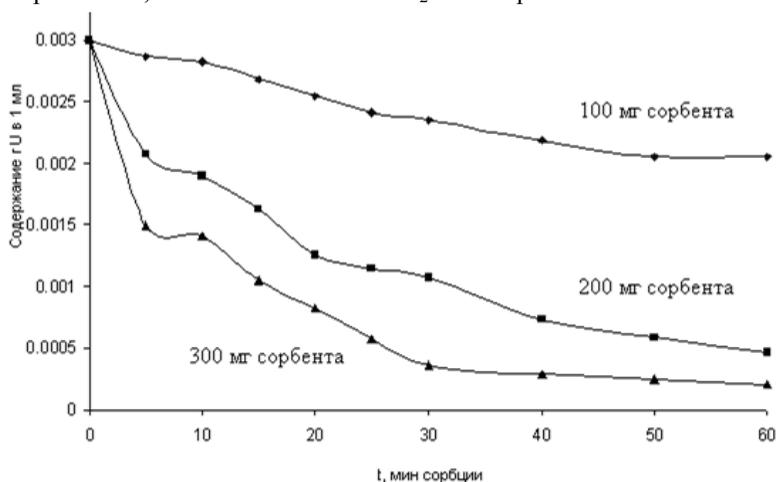


Рис. 2. Кривые сорбции $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ различным количеством сорбента

В статических условиях емкость составляет 500 мг UO_2^{2+} /1 г сорбента (рис. 2).

Таким образом, в работе исследована сорбция UO_2^{2+} углеродным

сорбентом. Изучено влияние pH растворов, получены изотермы сорбции урана, оценены кинетика сорбции и обменная емкость углеводородного сорбента. На примере U(VI), исследована сорбция в динамических условиях.

Разработка низкочастотной технологии дообогащения моноизотопов, не имеющих летучих фторидов

Д.В. Акимов

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Н.Б. Егоров
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
tpr_akimov@sibmail.com*

В настоящее время возрос интерес к изотопночистым материалам свойства которых отличаются от свойств материалов, имеющих природный изотопный состав. Так, например, максимальные значения теплопроводности кристаллов кремния, германия и алмаза существенно возрастают с уменьшением изотопического беспорядка [1,2]. Это существенно увеличивает стабильность работы микропроцессоров и значительно увеличивает плотность элементов в микросхемах за счет более быстрого отвода тепла. Кроме исследований изотопных свойств монокристаллических полупроводников, проводятся исследования свойств монокристаллических полиатомных полупроводниковых материалов — PbS [3], ZnO [4], CdS [5], что в первую очередь связано с их практическим использованием [6].

Однако, несмотря на то, что в настоящее время, технологии разделения стабильных изотопов достаточно хорошо отработаны и позволяют получать высокочистые материалы практически со 100 %-ным однородным по различным изотопам составом интерес к изотопночистым материалам носит пока больше исследовательский характер. Это в первую очередь связано с высокой стоимостью конечного высокообогащенного продукта, что определяется высоким энергопотреблением используемых для его разделения способов.

В настоящее время существует множество способов разделения изотопов: газодиффузионный, центробежный, электромагнитный, оптический, лазерный и т.д. Каждый из них хорошо зарекомендовал себя в плане разделения своего определенного класса соединений. Так, например, элементы, имеющие летучие соединения могут быть получены с помощью газовых центрифуг. На сегодняшний день, да и в перспективе для таких элементов нет более эффективного метода разде-

ления. Однако, несмотря на все достижения в разделении изотопов с помощью газовых центрифуг, в этом методе есть свои недостатки.

Кроме использования сложного, дорогого и технически не безопасного оборудования для разделения изотопов требуется колоссальный расход энергии, который увеличивается, в случае если для получения товарного изотопа необходимо несколько стадий.

Такая необходимость возникает, если при разделении изотопов используется рабочее вещество, для которого характерно присутствие, кроме полиизотопии основного элемента, полиизотопия других элементов, входящих в состав рабочего вещества. Полиизотопия элементов, входящих в состав рабочего вещества, приводит к изотопным перекрытиям изотопов, которые при традиционном разделении на каскаде центрифуг ограничивают максимально достижимые концентрации целевых изотопов за одну стадию центрифугирования на уровне 70–90 %.

Для достижения обогащения более 98–99 % требуемых заказчику необходимо последовательно неоднократно повторять операции центробежного разделения и статистического перераспределения метильных групп в рабочем веществе. Число таких повторений может достигать пяти в зависимости от изотопа, что приводит к высокому энергопотреблению и соответственно к увеличению стоимости товарного изотопа. Так, например, стоимость 1 грамма ^{208}Pb после обогащения до 95–96 % составляет не более половины его конечной стоимости от моноизотопа с изотопной чистотой 99 %.

Чтобы избежать последующих стадий центрифугирования для повышения концентрации целевого изотопа в данной работе предлагается использовать процесс зонной перекристаллизации при котором зона плавления служит местом, где с одной стороны постоянно накапливается изотопное обогащение, а с другой стороны фронтом кристаллизации фиксируется достигнутое при данном числе проходов обогащение материала. Данный метод дообогащения может быть использован для металлов, при центрифужном разделении которых используются их металлоорганические соединения — $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Данные металлы являются прекурсорами металлических, оксидных и халькогенидных полупроводниковых материалов.

Список литературы

1. Steger M., Yang A. // Physical review. B. 2009. V. 79. P. 205210.
2. Zhang J.M., Giehler M. // Physical review. B. 1998. V. 57. № 3. P. 1348.
3. Lian H.J., Yang A. et al. // Physical review. B. 2006. V. 73. P. 233202.
4. Serrano J., Kremer R.K. // Physical review. B. 2006. V. 73. P. 094303.
5. Meyer T.A., Thewalt M. // Physical review. B. 2004. V. 69. P. 115214.
6. Плеханов В.Г. // Успехи физических наук. 2000. V. 170. С. 1245.

Фотолиз $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ в водно-изопропиловой среде

Д.А. Булатов

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Н.Б. Егоров
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
bulacom@sibmail.com*

В работах [1, 2] показано, что при фотолизе водных растворов тиосульфатов кадмия возможно получение наночастиц сульфида кадмия (CdS). В настоящей работе представлены результаты фотолиза тритиосульфатокадмата калия ($K_4[Cd(S_2O_3)_3]$) в водно-изопропиловой среде.

Для синтеза $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ использовали $K_2S_2O_3$ (Aldrich) и CdCl₂ (чда). Для фотолиза использовали водно-изопропиловые смеси с объемным соотношением от 24:1 до 1:1, содержащие 10^{-2} моль/л $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$. Увеличение содержания изопропилового спирта в смеси выше объемного соотношения 1:1 приводило к высаливанию $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$.

В качестве источника УФ-излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-350. Интенсивность активного для $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ потока излучения, определенная с помощью ферриоксалатного актинометра, составляла $1,38 \cdot 10^{17}$ см⁻²·мин⁻¹. Фотолиз и запись электронных спектров проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Запись проводили на спектрофотометре EVOLUTION UV600 в области от 190–900 нм.

На рисунке представлены электронные спектры CdS, образующегося при фотолизе водных и водно-изопропиловых растворов $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$. Как видно из рисунка добавка изопропилового спирта приводит к заметному увеличению оптической плотности фотолита, что указывает на большую светочувствительность $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ в присутствии спирта. При этом светочувствительность нарастает с повышением концентрации изопропилового спирта в смеси. Также стоит отметить, что в отсутствии изопропилового спирта или в присутствии его небольших количеств максимумы и края полос поглощений остаются прежними, а в присутствии значительных количеств изопропилового спирта наблюдается их батохромное смещение. Это указывает, что с увеличением концентрации изопропилового спирта в водно-изопропиловой смеси фотолиз $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ приводит к образованию более крупных частиц CdS.

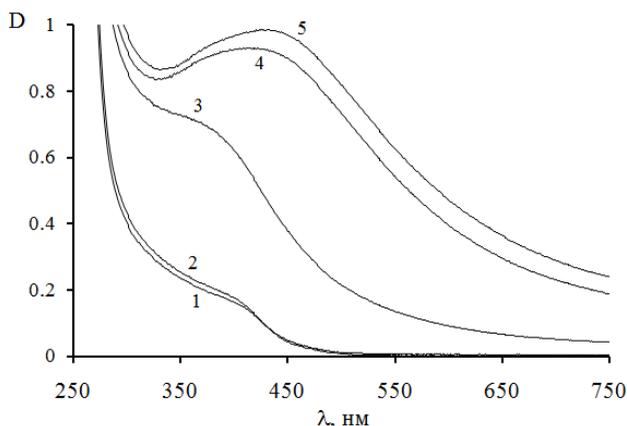


Рис. Электронные спектры CdS, образующегося при фотолизе 10^{-2} моль/л водных и водно-изопропиловых растворов $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ в течение 2 мин: 1 — без изопропилового спирта; 2 — 7,3:1; 3 — 4:1; 4 — 2:1; 5 — 1:1

Для оценки размеров образующихся при фотолизе частиц CdS использовали зависимость между их диаметром d (нм) и максимумом поглощения λ (нм), полученную в работе [3].

$$D = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda + 13,29$$

Результаты расчетов размеров частиц CdS представлены в таблице.

Таблица. Рассчитанные размеры частиц CdS

Объемное отношение вода:изопропиловый спирт	Максимум поглощения, нм	Диаметр частиц, нм
от 24:1 до 4:1	350	2,07
от 2:1 до 1:1	430	$\geq 4,45$

Таким образом, в работе обнаружено влияние изопропилового спирта на выход и размер CdS, образующегося при фотохимической реакции разложения $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$.

Список литературы

1. Строюк А.Л., Швалагин В.В., Раевская А.Е., Крюков А.И., Кучмий С.Я. // Теорет. и эксперим. химия. 2008. Т. 44. № 4. С. 199.
2. Егоров Н.Б., Ерёмин Л.П., Ларионов А.М., Усов В.Ф., Фитерер И.П. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2008. № 12. С. 2433.
3. Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2854.

Масс-спектрометрический анализ газовых продуктов вскрытия шлифотходов РЗПМ

В.А. Воевода, П.В. Сокин

*Научный руководитель — ассистент каф. ХТПЭ, А.Н. Страшко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
kruger61@sibmail.com*

Предприятия в России все больше нуждаются в продуктах, производимых из редких элементов, в том числе жестких дисков и сверхмагнитов. На сегодняшний день в России имеется более десяти таких предприятий, которые выпускают редкоземельные постоянные магниты. При производстве магнитов, значительная часть неодима (до 40 %) уходит в отходы. Основные компоненты шлифотходов: органическая фаза, части магнитных заготовок, содержащих Nb, Fe, В, частицы шлифовального камня, а также смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ) состоящая из минеральных масел и воды.

В работе [1, 2] приводится способ малоотходной гидрометаллургической переработки данного вида отходов, основной стадией которого, является кислотное разложение.

В работе сделано предположение о разложении СОЖ с выделением различных углеродных соединений в кислых средах, вследствие чего возникла проблема изучения данного процесса.

Целью данной работы являлось масс-спектрометрическое изучение газообразных продуктов взаимодействия шлифотходов в различных минеральных кислотах.

С помощью квадрупольного масс-спектрометра ProLAB, изучены газообразные продукты взаимодействия шлифотходов с сильными минеральными кислотами. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Продукты взаимодействия шлифотходов с различными минеральными кислотами.

Кислота	Продукты разложения
H ₂ SO ₄	H ₂ , CO ₂ , CO
HNO ₃	H ₂ , CO ₂ , NO ₂ , NO, N ₂ O
HCl	H ₂ , CO ₂

Из таблицы видно, что основным продуктом выделения является водород и углекислый газ. Монооксид углерода выделяется только при взаимодействии шлифотходов с серной кислотой. Определено, что степень окисления СОЖ в серной кислоте при 20 °С равна 10 %.

Исследовано влияние температуры на степень окисления СОЖ, серной кислотой. Результаты показаны на рисунке 1.

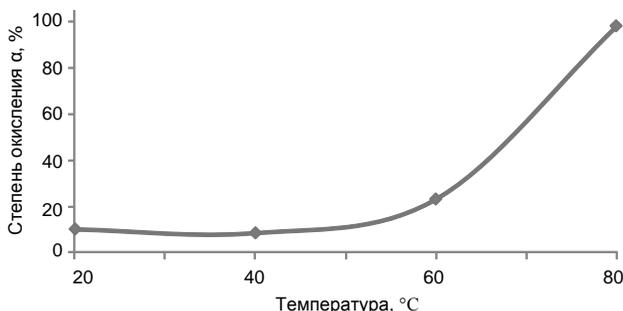


Рисунок 1. Зависимость степени окисления СОЖ от температуры при вскрытии шлифотходов H_2SO_4 .

Из рисунка видно, что при повышении температуры происходит интенсификация разложения органической составляющей СОЖ. При температуре 80 °C степень окисления СОЖ достигает 98 %.

В результате работы установлено, что в процессе разложения шлифотходов серной кислотой, СОЖ окисляется до СО и СО₂. Повышение температуры приводит к увеличению степени окисления СОЖ. При температуре 80 °C степень окисления СОЖ достигает 98 %.

Список литературы

1. Водянкин А.Ю., Страшко А.Н. Извлечение неодима из шлифотходов производства постоянных магнитов // Сб. тезисов VII всероссийской студенческой НПК «Химия и химическая технология в 21 веке» Томск: Изд-во ТПУ, 2006. 48 с.
2. Водянкин А.Ю., Жерин И.И., Страшко А.Н. Осаждение оксалата неодима из серно-кислых растворов // Химическая технология. 2010. №7. 437–443 с.

Исследование возможности извлечения ценных компонентов и олова из сульфидных хвостов Новосибирского оловянного комбината

М.Ю. Войтенко

*Научный руководитель — ассистент, В.А. Борисов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
borisovtiger86@mail.ru*

В настоящее время проблема дефицита минерального сырья делает актуальным поиск его дополнительных источников. Большие перспективы в решении этой проблемы кроются в возможности вовлечения в

разработку техногенных месторождений — скоплений минеральных веществ на поверхности Земли. К настоящему времени на земной поверхности накоплены триллионы кубических метров техногенных отходов. В России из недр извлечено и находится в отвалах и хвостохранилищах около 80 миллиардов тонн горных пород и отходов переработки полезных ископаемых.

Объектом наших исследований являлись сульфидные хвосты Новосибирского оловянного комбината (таблица 1).

Таблица 1. Состав сульфидных хвостов Новосибирского оловянного комбината, в масс. %:

Sn	Cu	Sb	Fe	Pb	As	S	Al	Zn	CaO	SiO ₂	WO ₃	H ₂ O
0,74	1,03	0,01	28,2	1,4	10,7	22,4	1,2	1,21	1,07	11	0,093	10

При вскрытии в оптимальных, для других руд условиях: 385 °С, 40 минут, избыток хлорида аммония 20 % от стехиометрического — масса остатка составила 41 %. Для более эффективного вскрытия руды было изучено влияние на массу не прореагировавшего остатка времени обработки и температуры с помощью ортогонального центрального композиционного плана (ОЦКП). Уровни варьирования факторов представлены в таблице 2. Масса хлорида аммония была постоянной 10 г на 10 г руды, что соответствовало избытку равному 20 % от стехиометрического.

Таблица 2. Уровни варьирования факторов.

	X ₁ , время, мин	X ₂ , t, °С
Центр плана	50	395
Интервалы варьирования	10	10
Уровень X = +1	60	405
Уровень X = -1	40	385
Звёздная точка α = +1,215	37,84	407
Звёздная точка α = -1,215	62,16	383

Матрица планирования и результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. ОЦКП 2² для исследования влияния на массу не прореагировавшего остатка времени обработки и температуры.

№	X ₁	X ₂	m, %
1	–	–	34,6
2	+	–	34,8
3	–	+	33,6
4	+	+	33,6
5	-1,215	0	34,5
6	+1,215	0	34,1

№	X ₁	X ₂	m, %
7	0	-1,215	37,1
8	0	+1,215	35,5
9	0	0	36,5
10	0	0	37
11	0	0	37
12	0	0	35,5

Как видно из таблицы лучший результат был достигнут при массе хлорида аммония 10 г, температуре 395 °С и времени обработки 50 минут. Исходя из экспериментальных данных рассчитываем уравнение регрессии:

$$m, \% = 36,8 - 0,6 \cdot X_2 - 1,9 \cdot X_1^2 - 0,54 \cdot X_2^2$$

Не большие коэффициенты уравнения позволяют предположить, что дальнейшее уменьшение массы не прореагировавшего остатка варьированием только температуры и времени не эффективно. Для уменьшения массы не прореагировавшего остатка проверили влияние степени измельчения руды и толщины слоя. При использовании той же фракции, что и раньше (меньше 0,16 мм), но уменьшении насыпного слоя с 2 см до 0,5 см масса не прореагировавшего остатка уменьшилась до 30 %. При толщине насыпного слоя 0,5 см и использовании фракции меньше 0,04 мм удалось уменьшить массу не прореагировавшего остатка до 20 %. Содержание олова возрастает до 3,5 %.

Были выделены железно-свинцовый и медно-цинковый концентрат. Из 80 г сульфидного хвоста Новосибирского оловянного комбината удалось выделить 25 г железно-свинцового концентрата, с содержанием Fe — 60 %, Pb — 2,7 %, Zn — 2 % и 1,5 г медно-цинкового концентрата, с содержанием Cu — 42,6 %, Zn — 13 %. Олово извлекается из хвоста Новосибирского оловянного комбината на 90 % и концентрируется в железно-свинцовом концентрате. Масса не прореагировавшего остатка составила 31 г.

Получение марганецсодержащих продуктов из марганецсодержащей руды при хлораммонийной переработке

С.И. Ефремов

*Научный руководитель — ассистент, В.А. Борисов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
borisovtiger86@mail.ru*

Марганец является важным легирующим элементом, определяющим качество конструкционных сталей. Диоксид марганца является одним из ключевых материалов современных высоких технологий. На его основе производятся химические источники тока различного назначения, в том числе мощные литиевые батареи, использующиеся в военной и космической технике. В металлургии и для производства химических источников тока используют диоксид марганца, оксид марганца (III).

Производство диоксида марганца в Российской Федерации отсутствует, соответственно нет важнейшего компонента для производства катода марганцево-цинковых химических источников тока.

Отсутствие промышленного освоения месторождений марганцевых руд на территории России ставит в зависимость отечественные предприятия ряда отраслей промышленности от зарубежных поставок марганцевого сырья и продуктов на основе марганца. В связи с изложенным, организация отечественного производства марганцевых соединений, в том числе диоксида марганца и оксида марганца (III), является актуальной задачей.

При отсутствии запасов высокосортных окисных руд, являющихся основным сырьем в мировой практике производства диоксида марганца и оксида марганца (III), большую роль в России и Уральском Регионе, в частности, приобретают бедные труднообогатимые окисно-карбонатные и карбонатные марганцевые руды. Для малотоннажных производств диоксида марганца и оксида марганца (III) целесообразно использовать марганцевые руды небольших Уральских месторождений.

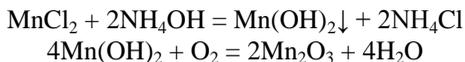
Перспективным является хлораммонийный способ переработки труднообогатимых марганцевых руд. Хлораммонийный способ заключается в хлорировании руды при 260 °С хлоридом аммония с дальнейшим водным выщелачиванием хлорида марганца, аммиачный гидролиз с дальнейшим фильтрационным отделением гидроксида марганца (маточный раствор выпаривается для получения хлорирующего агента

NH_4Cl); прокаливание гидроксида марганца для получения диоксида марганца или оксида марганца (III).

Целью работы являлось получение диоксида марганца или оксида марганца (III). Этого можно добиться методами электролиза раствора хлорида марганца (II) и методом прокаливания гидроксида марганца (II) на воздухе. Ознакомление с электрохимическим процессом получения ЭДМ и с влиянием условий электролиза на выход продукта по току и удельный расход электроэнергии. Условия электролиза задаются преподавателем.

Электролитическое получение диоксида марганца проводили из раствора хлорида марганца в установке, состоящей из стеклянного стакана, графитового анода, катода из меди и гальваностатического источника тока. Условия были подобраны в соответствии с условиями для процесса электрохимического получения диоксида марганца из раствора сульфата марганца (Напряжение 3–4 В, анодная плотность тока 100–175 А/м², катодная плотность тока 300–1000 А/м², площадь катода 0,002 м², сила тока на катоде 0,6 А) [1]. Из раствора хлорида марганца получить диоксид марганца не удалось.

Получение диоксида марганца или оксида марганца (III) проводили методом окислительного обжига при 700 °С в воздушной среде. Из раствора хлорида марганца аммиаком осадили гидроксид марганца (II), осадок отфильтровали, промыли и прокалили в печи при 700 °С в течение 3 часов. Провели ИК спектроскопический и рентгенофазовый анализ пробы. Данные полученные с помощью ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа хорошо согласованы — единственным продуктом является Mn_2O_3 . Процесс можно описать следующими уравнениями реакций:



Таким образом получить Mn_2O_3 можно из раствора, содержащего хлорид марганца (II), осаждая гидроксид марганца (II) и прокаливая его в воздушной среде при 700 °С в течение 3 часов.

Список литературы

1. S.C. Rao // Journal of Electrochemical Science (India), 1966, 15, № 4, p. 105.

Исследование термической устойчивости тетрафтороброматов щелочных металлов

С. И. Ивлев

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Р. В. Оствальд
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
ivlev@tpu.ru*

Тetraфтороброматы щелочных металлов являются весьма перспективными фторокислителями в технологии редких и благородных металлов. Так, Шарп и Эмелеус ещё в 1948 году получили соединение KBrF_4 [1], которое многими авторами рассматривалось как прекрасный высокотемпературный фторирующий агент [2]. Остальные металлы первой группы (кроме лития) также способны образовывать соединения состава MeBrF_4 , проявляющие сильные окислительные свойства при термическом разложении. Поэтому для принятия оптимального решения о возможности применения того или иного тетрафторобромата в технологии, одним из первостепенных вопросов является изучение их термической устойчивости.

В данной работе синтез NaBrF_4 , KBrF_4 , RbBrF_4 и CsBrF_4 проводился по методике, описанной в [3]. В качестве исходных веществ применялись фториды NaF , KF и хлориды RbCl и CsCl соответственно, предварительно прокаленные при $200\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления сорбированной влаги. По окончании реакции для достижения равновесия полученные тетрафтороброматы выдерживались под слоем фреона в течение суток.

Состав продуктов определялся с помощью рентгенофазового анализа и последующего сравнения полученных рентгенограмм со стандартами из Международного Центра Дифракционных Данных (ICDD). По результатам анализа было установлено, что полученные продукты состояли преимущественно из тетрафторобромата соответствующего металла и непрореагировавшего фторида. Следует отметить, что в случае рубидия и цезия в рентгенограммах продуктов пики RbCl и CsCl обнаружены не были.

Навески полученных тетрафтороброматов были подвергнуты термогравиметрическому анализу, результаты которого для соединений рубидия и цезия представлены на рисунке 1. Дериватограммы NaBrF_4 и KBrF_4 были опубликованы ранее [4].

По наличию тепловых эффектов на кривых разности температур и по визуальному контролю состояния навесок были определены температуры плавления тетрафтороброматов. Так, они закономерно убывают при переходе от калия к цезию: $317\text{ }^\circ\text{C}$ (KBrF_4), $219\text{ }^\circ\text{C}$ (RbBrF_4) и

207 °С (CsBrF_4). Тетрафторобромат натрия полностью разлагается ещё до плавления.

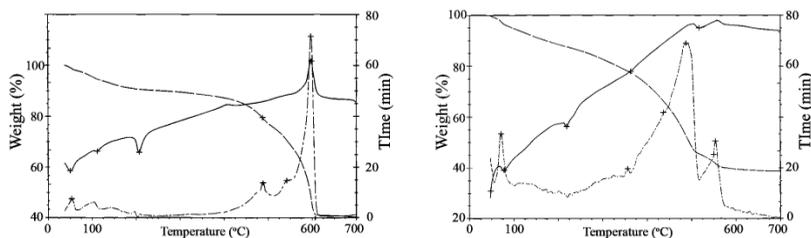


Рис. 1. Дериватограммы разложения RbBrF_4 (слева) и CsBrF_4 (справа)

——— Кривая разности температур

----- Кривая потери массы

- · - · - Кривая дифференциала температуры по массе

Также из дериватограмм были определены температуры начала разложения навесок, представляющие собой обратную зависимость от температуры плавления: KBrF_4 разлагается при инконгруэнтном плавлении, RbBrF_4 начинает интенсивно разлагаться при 363 °С, а CsBrF_4 как наиболее термически устойчивый, начинает разлагаться при 410 °С.

Таким образом, из полученных результатов можно сделать предположение об оптимальных температурах проведения окислительного фторирования с применением соответствующего тетрафторобромата. Эти данные являются исходными параметрами для сравнительного анализа тетрафтороброматов щелочных металлов, что будет сделано авторами в последующих работах.

Список литературы

1. Sharpe A. G., Emeleus H. J. // J. Chem. Soc. 1948. — p. 2135.
2. Митькин В. Н. // ЖАХ. 2001. — Т. 56. — №2. — с. 118–142.
3. Шагалов В. В. Дисс. «Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия» канд. хим. наук. Томск: ТПУ, 2010. 156 с.
4. Оствальд Р. В., Шагалов В. В. Комплексные соединения трифторида брома с фторидами щелочных металлов // Третий Международный сибирский семинар INTERSIBFLUORINE — г. Владивосток, 2008 г.

Исследование сорбции рения ионитом Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана

А.Ю. Калинин, Г.Г. Андреев

д.т.н., профессор каф.ХТРЭ, Г.Г. Андреев

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
atpiko@mail.ru*

Благодаря присутствию рения в месторождениях урана Шу-Сарысуйской, Сырдарьинской рудоносных провинций, в растворах подземного сернокислотного выщелачивания урана, добываемых на данных месторождениях, содержатся значительные количества рения. В процессе подземного выщелачивания урана, рений переходит в раствор в виде перренат аниона [1], концентрация этого металла в полученных продуктивных растворах низкая, но учитывая огромные объемы перерабатываемого материала (десятки миллионов кубометров в год) данный источник считают перспективным для получения рения [1].

Переработку вышеупомянутых месторождений ведет крупнейший в мире оператор добычи урана НАК «Казатомпром», который более 30 % продукта получает применяя, для ведения сорбции урана, сильноосновный ионит марки Ambersep 920U. Рений находится в продуктивном растворе в виде перренат аниона, он сорбируется ионитом совместно с ураном, обладая высоким сродством к сильноосновным анионитам [2]. При десорбции урана, рений слабо элюируется с сорбента и накапливается в оборотных растворах.

Нами был проведен сравнительный анализ содержания рения в продуктивных растворах и на сорбенте на некоторых предприятиях НАК «Казатомпром» (табл. 1).

Таблица 1. Содержание рения в растворах и в ионите на предприятиях Шу-Сарысуйской и Сырдарьинской урановорудных провинций.

Месторождение	Содержание Re в растворах ПВ, мг/л	Содержание Re в ионите, г/т	
		Насыщенный	Регенерированный
Хорасан-1	0,1	16	7
Западный Мынкудук	0,3	77	39
Центральный Мынкудук	1,9	295	290
Южный Инкай	0,8	183	168

Для изучения сорбции рения ионитом из его разбавленных растворов $(2,7-20,3) \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³ были проведены исследования в статических и динамических условиях.

Изотермы ионного обмена перренат аниона в присутствии сульфатных комплексов уранила получали из сернокислотных растворов с рН 2, в области равновесных концентраций рения в растворе $(1,6-16,9) \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³. Установлено, что увеличение содержания урана в растворе до 0,5 ммоль/дм³ практически не оказывает влияния на емкость ионита, при содержании рения в растворе $1,6 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³, значение емкости составило $6,4 \cdot 10^{-1}$ ммоль/г. Статическая обменная емкость ионита в растворах с концентрацией рения 1,55 ммоль/дм³ и серной кислоты рН 2 составила 2,3 ммоль/г.

Изучено влияние концентрации серной кислоты (рН 0,5–5) и сульфат-ионов (5–40 г/л) на сорбцию рения из растворов с его содержанием $2,6 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³. Установлено, что при увеличении концентрации серной кислоты, начиная с рН 2,5, коэффициент распределения рения понижается. Максимальное значение $(6,4-8,3) \cdot 10^3$ см³/г он имеет в интервале значений рН 3–5, статическая обменная емкость по рению составила 0,8 ммоль/г. При сорбции рения из сернокислого раствора с рН 2, повышение концентрации сульфат-ионов с 5 до 40 г/л привело к понижению коэффициента распределения в 2,5 раза.

Исследованы динамические характеристики ионита Ambersep 920U при сорбции рения из растворов с концентрацией рения $3,1 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³ и серной кислоты рН 2 при различных скоростях потока, получены выходные кривые сорбции. При скорости пропускания раствора 10 см³/мин через колонку (Ø 0,8 см, h — 6,5см) полная динамическая обменная емкость по рению составила 1,28 ммоль/г.

По результатам полученных данных, можно заключить о значительных сорбционных способностях ионита Ambersep 920U для извлечения рения. В дальнейшем планируется провести исследования по десорбции рения с данного ионита с последующей экстракцией полученных элюатов и выделение рения в виде соли-перрената высокого качества.

Список литературы

1. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во Акад. горн. наук, 1998. 446 с.
2. Кобжасов А.А., Палант А.А. Металлургия рения: Учебник для вузов. Алма-Ата, 1992. 161 с.

Переработка отвалного гексафторида урана

И.С. Кантаев

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Р.И. Крайденко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
Kantaev@tpu.ru*

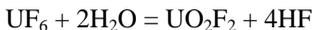
Гексафторид урана является отходом производства получения топлива для атомных станций. Из-за невозможности широкого коммерческого применения отвалного гексафторида урана (ОГФУ) существует необходимость его складирования. Например, в США накоплено 740 тысяч тонн ОГФУ [1], в России общее количество ОГФУ исчисляется сотнями тысяч тонн [2]. Объемы отвалного гексафторида урана постоянно растут.

До сих пор в мире не разработана промышленная схема полной утилизации отвалного гексафторида урана. С точки зрения экологической безопасности необходим перевод ОГФУ в форму более удобную для длительного хранения, например, закись-окись урана; при этом регенерируется фтор-ион.

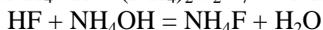
Существуют следующие способы переработки отвалного UF_6 : 1) восстановление ОГФУ водородом с получением безводного фтороводорода и тетрафторида урана (ОАО «АЭХК», установка «Кедр»), недостатком способа является неполное извлечение фтор-иона; 2) восстановление ОГФУ в водяной низкотемпературной плазме с получением безводного фтороводорода и оксидов урана (ОАО «ЭХЗ», установка «W-ЭХЗ»), недостатком способа является образование слабокислых растворов; 3) восстановление ОГФУ органическими соединениями с получением фторорганических соединений (озонобезопасные фреоны) и тетрафторид урана (ЗАО «Центр передачи технологий»), недостатком способа является высокая стоимость вспомогательных реагентов.

Предлагаем рассмотреть способ переработки отвалного гексафторида урана с получением в качестве товарной опции фторида аммония и U_3O_8 обедненного по 235 изотопу урана.

Суть способа заключается в растворении UF_6 в воде с получением раствора HF и UO_2F_2 :



Раствор обрабатывается аммиачной водой с получением твердого $(NH_4)_2U_2O_7$ и раствора NH_4F .



Полиурат аммония отделяется от раствора фторида аммония фильтрацией и прокаливается до закиси-окиси урана. Далее раствор

упаривается до получения твердого фторида аммония. Схема переработки ОГФУ представлена на рис. 1.

Расчетное энергопотребление переработки 1 т UF_6 , с получением 0,63 т NH_4F (в пересчете на F_2 0,63 \$/кг) и 0,797 т U_3O_8 , составило 1250 кВт. В качестве вспомогательного реагента используется аммиачная вода.

Список литературы

1. "Costs and Risks of Depleted Uranium from Proposed Enrichment Facility" Science for Democratic Action, volume 13, #2, June 2005.
2. Копия письма Министра Российской Федерации по атомной энергии №01-4114 от 25.07.2003.

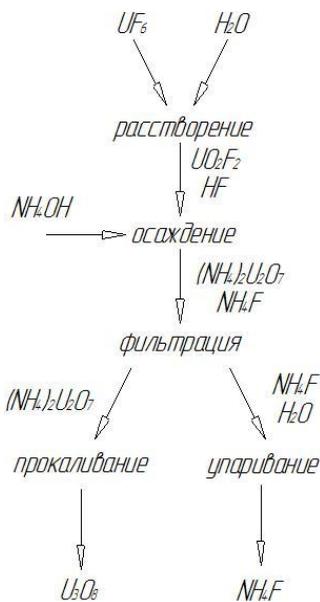


Рисунок 1.

Способ получения трифторида калия

А. Д. Киселёв

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, А. Н. Дьяченко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
hassem@mail.ru*

Известно, что получение фтора в промышленности осуществляют посредством электролитического разложения трифторида калия при температуре 70–100 °С. Получение исходного трифторида калия является достаточно сложной задачей.

В промышленности для получения фторидов калия используют технология смешивания металлического калия с раствором фторидов аммония [1]. Производство чистого металлического калия электролизом из расплава хлорида калия сопряжено с высокими энергетическими затратами, что является главным недостатком данного способа. Также известен способ получения трифторида калия методом барбо-

тажного насыщения фторида калия газообразным фтористым водородом [2]. Недостаток этого способа заключается в необходимости использования фтористого водорода, который является газообразным высокотоксичным соединением.

Наиболее перспективным направлением в производстве фтора является разработка технологии получения трифторид калия без использования фтористого водорода.

В настоящей работе предложена и исследована конкурентоспособная инновационная технология производства трифторида калия по новой ресурсосберегающей технологии с использованием доступного сырья.

В основе технологии лежит схема фторирования калийсодержащего сырья в расплаве фторида или гидрофторида аммония. Исходное калийсодержащее сырье и фториды аммония смешивают в стехиометрической пропорции и полученную смесь нагревают в интервале температур 75–240 °С.

Известно, что температура плавления фторида аммония — 126 °С. С повышением температуры расплав фторида аммония теряет аммиак и при температуре 240 °С превращается в гидродифторид аммония. При дальнейшем повышении температуры гидродифторид аммония испаряется с разложением на аммиак и фтористый водород.

При взаимодействии фторидов аммония с соединениями калия (например гидроксидом калия) происходит их фторирование и получение фторида калия по реакции:



При температуре выше 100 °С вода и аммиак испаряются, остается чистый фторид калия. Если фториды аммония взяты с избытком, то полученный фторид калия будет растворяться в расплаве фторида аммония с образованием легкоплавкой эвтектики $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ по реакции:



Таким образом, можно записать суммарную реакцию образования трифторида калия из гидроксида калия и фторида аммония:



Следовательно, способ включает операции получения фторида калия и насыщения его избыточным фтороводородом. С технологической стороны удобство заключается в способе насыщения, поскольку используемые в настоящее время в промышленности способы насыщения предполагают использование газообразного фтористого водорода, что сопряжено с рядом технических трудностей.

Использование трифторида калия в качестве электролита для получения фтора предъявляет к нему жесткие требования по примесям. Не

допускается избыточное содержание фторида аммония в электролите, поскольку это приводит к загрязнению фтора трифторидом азота. Фториды аммония необходимо вносить в калийсодержащее вещество с некоторым недостатком. В процессе электролиза трифторид калия постепенно теряет фтороводород и превращается в дифторид калия и фторид калия. Истощенный по фториду водорода фторид калия возможно регенерировать, добавляя в него новые порции фторида аммония.

Список литературы

1. Рысс И.Г., Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956, 718 с.
2. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968, 188 с.

Исследование поверхности титана при химическом травлении во фторсодержащих средах

А.С. Крикуненко, Л.А. Леонова

*Научный руководитель — д.т.н. профессор Т.И. Гузеева
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
krikunenko_anna@mail.ru*

Титан и его сплавы широко используются в медицинской технике благодаря своей высокой механической прочности, коррозионной стойкости, низкой плотности и прочим полезным свойствам, в частности, в восстановительной медицине — в качестве имплантируемого материала, длительного работающего в живом организме.

Формирование и жизнедеятельность тканей организма на границе раздела с инородным материалом зависит от ряда факторов, в том числе и от поверхности имплантируемого материала [1].

Объектом нашего исследования являлась поверхность образцов из титана ВТ1-0 применяемого в медицине. Целью работы является изучение процесса химического травления титана, и исследование селективных травителей с невысокой скоростью травления, позволяющих регулировать толщину стравленного слоя и формировать рельеф на поверхности титана с требуемыми свойствами.

Для чего анализировались параметры травления, микрорельеф поверхности после химической обработки и состав поверхностного слоя после травления. Для достижения поставленной цели были выбраны травители на основе минеральных (серной, соляной и фосфорной) кислот и фторида аммония.

Предварительный качественный и количественный анализ поверхности образцов технически чистого титана показали, что количество примесей не превышает десятых–сотых долей процента, основные примеси алюминий ($< 0,7\%$), кремний ($< 0,1\%$) и железо ($< 0,18\%$), которые не должны оказывать существенного воздействия на процесс травления металла.

Параметры травления (скорость, степень травления, съём металла) исследовали гравиметрическим методом по потере массы образца до, и после травления. Экспериментально была определена степень травления титана в различных кислотных травителях в зависимости от их концентраций и концентрации NH_4F . С увеличением концентрации кислот (не зависимо от её активности), максимальное значения растворения сдвигается в сторону больших концентраций NH_4F . Наибольшее травления, очевидно, приходится на момент полного вытеснения плавиковой кислоты из фторида аммония. Падение скорости растворения после максимума можно объяснить наличием избытка соли титана в растворе, а возможно, и образованием солевой пленки продуктов реакции.

В области низких концентраций фторида аммония в растворах минеральных кислот наблюдается линейная зависимость скорости растворения (травления) титана от концентрации NH_4F . В данном случае концентрации кислот 8 моль/л являются оптимальными для травильных растворов, и с увеличением концентрации NH_4F степень травления титана линейно возрастает до предельного значения.

С помощью микроанализа установлено, что глубина ямок травления титана в используемых смесях (с NH_4F) варьируется от 4 до 6 мкм. Однако размеры (диаметры) ямок травления в зависимости от основного компонента травителя (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl) разнятся и достигают 20–40 мкм. Так же существенное отличие наблюдается в съёме металла по массе, которое установили гравиметрическим методом и с использованием количественного атомно-эмиссионного анализа. Отмечается значительное стравливание титана в соляной и серной кислотах: по массе — на порядок больше, чем в фосфорной, хотя по глубине травления проявляется небольшое отличие.

С помощью полученных кинетических закономерностей установлено, что при температуре до $30\text{ }^\circ\text{C}$ титан травится в фосфорнокислотном растворе селективно, а с увеличением температуры (более $30\text{ }^\circ\text{C}$) происходит смена механизма химической реакции — она смещается в диффузионную область реагирования и травление при этом полирующее. В травителях на основе соляной и серной кислот скорость химической реакции высока и они являются полирующими, т.е. действуя на выпуклости, сглаживают рельеф.

В результате исследований с использованием Оже-спектроскопии был подтвержден тот факт, что на поверхности металла после его травления присутствуют функциональные группы веществ, входящих в состав травителя. Так на поверхности ВТ1-0 после травления в растворе на основе H_2SO_4 обнаружено присутствие серы, а в растворе на основе H_3PO_4 — фосфора, однако в HCl , в силу растворимости хлоридов титана в водном растворе, хлора не найдено.

Травящая смесь состава $NH_4F : H_3PO_4=8:0,4$ моль/л позволяет создавать микрорельеф и остаточный фосфатный слой на поверхности титановых изделий, способствующий средству с кальций-фосфатным покрытием, и лучшей интеграции в костную ткань.

Список литературы

1. Усов В.В., Плотникова Т.Н., Кушакевич С.А. Травление титана и его сплавов. — М.: Металлургия, 1984. — 128 с.

Термодинамические исследования процессов удаления фтора из комплексного берилл-бертрандит-фенакит-флюоритового сырья.

И. И. Литвинов, А. С. Толстикова, С. Ю. Толстиков

Научный руководитель — д.х.н., профессор И. И. Жерин

Бериллий занимает важное место в современной промышленности. Благодаря своим уникальным свойствам, он нашел применение в ядерной, космической и авиационной технике, в производстве керамики и специальных сплавов.

Присутствие фтора при осаждении гидроксида бериллия обуславливает высокие потери бериллия с маточными растворами в виде прочных хорошо растворимых бериллий-фторидных комплексов, в связи с чем важной задачей является удаление фтора из данных концентратов до осаждения гидроксида бериллия.

Наиболее перспективными методами удаления фтора представляются методы, основанные на удалении летучих соединений фтора (SiF_4 , HF), которые в дальнейшем могут быть переработаны до NH_4F для последующего получения $(NH_4F)_2BeF_4$ и металлического бериллия.

Целью данной работы является термодинамический анализ возможных равновесных состояний систем, образующихся при гидрOMETаллургической переработке комплексного берилл-бертрандит-фенакит-флюоритового сырья, с целью оценки поведения фтора в гидрOMETаллургии бериллия.

Для рассмотренных реакций были проведены расчеты изменения энергии Гиббса и $\lg K_p$ реакций при следующих температурах: 298; 333; 353; 373; 423; 473; 523 и 573 К. Для расчетов был применен метод Улиха [1], основанный на втором приближении энтропийного метода. При этом полагают, что $c_p = \text{const}$, а $c_{p,T} = c_{p,298}$, тогда

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - c_{p,298}^0 T \left[\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right]$$

В качестве исходных значений были использованы значения энтальпий, энтропий и теплоемкости веществ, взятые из справочной литературы [2, 3]. Для веществ, энтропия или теплоемкость которых неизвестна, значения были рассчитаны аддитивным методом. В случаях, когда значения энтальпии образования вещества не были доступны в справочной литературе, они рассчитывались суммированием соответствующих значений для ионов, составляющих данные соединения.

По результатам расчетов были составлены схемы и графики изменений энергии Гиббса и логарифма K_p для более чем 200 реакций силикатов, оксидов и фторидов натрия, кальция, железа, алюминия и бериллия с серной кислотой.

Традиционное сернокислотное вскрытие, протекающее при температурах до 373К, не позволяет удалить фтор, поскольку в присутствии воды он связывается в виде прочных фторидных и фторидно-сульфатных комплексов алюминия и бериллия. Дальнейшее прокаливание образовавшихся соединений приведет лишь к частичному удалению фтора из раствора, но не в газовую фазу, а в твердую в форме кремнефторидов алюминия и частично — бериллия.

Проведение процесса вскрытия в режиме сульфатизации при более высоких температурах (до 523К) приводит к образованию газообразных продуктов: SiF_4 , HF, HSO_3F . При этом определяющим аспектом является отсутствие воды в жидком состоянии, т.е. предотвращение образования плавиковой и кремнефтористоводородной кислот.

SiF_4 может образовываться в результате реакций взаимодействия фторидов металлов, содержащихся в системе, с H_2SO_4 и SiO_2 . Он будет покидать зону реакции вместе с непрореагировавшим фтороводородом. Образование HSO_3F возможно в результате взаимодействия серной кислоты и фтороводорода, а так же в результате взаимодействия серного ангидрида с фтороводородом. Однако поведение HSO_3F должно быть изучено отдельно.

Следовательно, удаление фтора будет происходить в виде газообразных SiF_4 , HF и, возможно, HSO_3F .

Схемы превращений соединений бериллия и алюминия, учитывающие направление реакций, показывает, что в состоянии равновесия

оба элемента будут стабилизироваться в виде кислых сульфатов $\text{Be}(\text{HSO}_4)_2$ и $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$, т.е. не будут увязывать фтор.

Термодинамический анализ возможных состояний системы показал, что наиболее полное удаление фтора возможно в случае применения сульфатизации, что требует экспериментальной проверки.

Список литературы

1. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд. — 2-е изд., перераб. и доп. / — М.: Металлургия, 1993. — 304 с.
2. Yokokawa Marumi Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // The National Chemical Laboratory for Industry. — 1989
3. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свифт Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. — Л.: Химия, 1977. — 392 с.

Определение содержания бора на разных стадиях технологии переработки отходов высокоэнергетических магнитов

Е. С. Ляпунова

*Научный руководитель — ассистент каф. ХТРЭ, А. Н. Страшко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
e-lyapunova@yandex.ru.*

В технологии производства двигателей постоянного тока, генераторов, сепараторов и других изделий важное значение имеют постоянные магниты, среди которых все большее предпочтение отдается магнитным системам на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

При производстве магнитов до 40 % магнитного материала теряется с отходами, значительную часть которых составляют шлифотходы, содержащие до 25 % неодима. В настоящее время отходы производства магнитов на основе неодима в России не перерабатываются, что приводит к их ежегодному накоплению. Разработка технологии переработки шлифотходов позволит решить проблему утилизации техногенных отходов, сократить затраты на приобретение дорогостоящего импортного сырья и вернуть значительную его часть в производство. Следует учесть, что политика Китая, основного поставщика РЗЭ, ориентирована на увеличение мировых цен на РЗЭ продукты. В связи с этим проблема переработки шлифотходов, богатых неодимом, приобретает все большую актуальность.

В работах [1–3] был предложен способ малоотходной гидрометаллургической переработки шлифотходов, включающий раздельное выведение неодима и железа. Методы удаления бора из системы изучены не были.

Целью данной работы являлось изучение распределения бора по стадиям процесса переработки шлифотходов и определение возможности его удаления из системы.

Методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой определено содержание бора на различных стадиях технологического процесса. Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Табл.1. Содержание В и Fe на начальных стадиях процесса.

№ п/п		Шлифотходы, мг/кг	Немагнитная фракция, мг/кг	Раствор после выщелачивания, г/л
1	В	7375	203,29	0,65
2	Fe	57821,81	13973,64	52,25

Из таблицы 1 видно, что на стадии магнитной сепарации бор переходит в магнитную фракцию, так как содержание бора в абразиве (немагнитной части) не превышает 203,29 мг/кг. В немагнитной фракции и осадке после оксалатного осаждения бор присутствует в качестве микропримеси.

Табл.2. Содержание В и Fe на отдельных стадиях процесса после оксалатного осаждения.

№ п/п		Осадок после оксалатного осаждения, мг/кг	Раствор после оксалатного осаждения, г/л	Осажденное железо, мг/кг
1	В	97,95	0,34	2129,10
2	Fe	1144,02	24,61	130590,2

Анализ осажденного оксалата неодима свидетельствует о практически полном отсутствии в нем бора.

Показано, что основное количество бора содержится в сильноокислых растворах, образующихся на стадии оксалатного осаждения.

Определено, что бор выводится из системы с осажденным железом.

Полученные результаты позволяют усовершенствовать технологию переработки шлифотходов за счет соосаждения бора с гидроксидом железа.

Список литературы

1. Водянкин А. Ю., Жерин И. И., Страшко А. Н., Осаждение оксалата неодима из серно-кислых растворов, Химическая технология. — 2010.— №7. — С. 437–443.
2. Блинов А. Е., Цхе М. В., Выбор методов переработки шлифотходов магнитного производства, Сб. тезисов IX всероссийской студенческой НПК «Химия и химическая технология в 21 веке» Томск: Изд-во ТПУ, 2008. — с.83.
3. Водянкин А. Ю., Гидрометаллургическая переработка шлифотходов производства неодимсодержащих магнитов, Сб. тезисов IV международной НПК «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» Томск: Изд-во ТПУ, 2007. — с.110.

Использование хлорида аммония для вскрытия сульфидных хвостов Новосибирского оловянного комбината

Л.Н. Малютин

*Научный руководитель — ассистент, В.А. Борисов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
borisovtiger86@mail.ru*

В последнее время очень остро стоит вопрос об утилизации отбросов, шлаков, переработанной руды, остающихся после извлечения ценных элементов в химической промышленности. Актуальность этой проблемы обусловлена несколькими аспектами. Во-первых, хвосты, остающиеся в ходе производства различных материалов, не редко содержат большое количество полезных включений, соединений металлов, которые можно вторично использовать в производстве материалов, что снижает затраты на добывание руды, ее первичную обработку, измельчение и обогащение, а также делает возможным более эффективно использовать сырьевые запасы. Во-вторых, большая часть отработанной руды всех химических производств складывается на открытой местности или зарывается в землю. В большинстве случаев шлаки содержат вещества, которые являются ядами для растительного, животного мира и человека.

Объектом наших исследований являлись сульфидные хвосты Новосибирского оловянного комбината. Состав данных концентратов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав сульфидных хвостов Новосибирского оловянного комбината, в масс. %:

Sn	Cu	Sb	Fe	Pb	As	S	Al	Zn	CaO	SiO ₂	WO ₃	H ₂ O
0,74	1,03	0,01	28,2	1,4	10,7	22,4	1,2	1,21	1,07	11	0,093	10

Целью исследований являлось вскрытие руды с заданным составом хлораммонийным способом и извлечение из руды следующих элементов: Fe, Pb, Cu, Zn, W.

Задачи исследований: 1) разработать методику выделения концентратов указанных элементов из руды с заданным составом хлораммонийным способом и апробировать ее в лабораторных условиях; 2) предложить оптимальные условия вскрытия руды (установить оптимальный температурный режим для вскрытия руды хлоридом аммония; установить время, необходимое для наиболее полного извлечения указанных элементов из руды при оптимальном температурном режиме спекания ее с хлоридом аммония).

Хлораммонийный метод вскрытия руды состоит в следующем: руда спекается с хлоридом аммония при определенной температуре (происходит хлорирование компонентов руды), затем образующаяся масса промывается подкисленной соляной кислотой водой, фильтруется, остаток высушивается при температуре 150 °С. По массе остатка, образующегося после выщелачивания, анализируется полнота извлечения полезных элементов из руды. Элементы, извлечение которых необходимо произвести, находятся в руде в виде оксидов и сульфидов. Следовательно, их взаимодействие с хлоридом аммония будет идти по уравнениям:



Раствор, содержащий хлориды Fe, Pb, Cu, Zn, W обрабатывали аммиачной водой и выделяли концентрат, содержащий Fe, Pb и W и концентрат, содержащий Cu и Zn.

Методом рентгенофазового анализа были исследованы исходная руда и остаток после выщелачивания прохлорированной руды. Анализ рентгенограммы исходной руды показал, что исходная руда в основном состоит из пирита, мышьяка, оксида мышьяка (III) и диоксида кремния.

Анализ рентгенограммы остатка после выщелачивания прохлорированной руды получившегося после хлораммонийной обработки ис-

ходной руды при 395 °С и продолжительности спекания 50 минут показал, что концентрат состоит в основном из оксида железа (III), и диоксида кремния.

В ходе исследования с помощью хлораммонийного способа вскрытия руды были выделены железно-свинцовый и медно-цинковый концентрат. В ходе спекания образуются газообразные продукты: аммиак, сероводород и хлорид мышьяка, которые улавливаются поглотителем (гидроксидом аммония). Из 80 г сульфидного хвоста Новосибирского оловянного комбината удалось выделить 25 г железно-свинцового концентрата, с содержанием Fe — 68 %, Pb — 2,7 % и 1,5 г медно-цинкового концентрата, с содержанием Cu — 47 %, Zn — 33 %. Масса не прореагировавшего остатка составила 31 г.

Вывод: таким образом была разработана методика вскрытия хвостов Новосибирского оловянного комбината хлораммонийным способом с выделением железно-свинцового и медно-цинкового концентратов; были установлены оптимальные условия вскрытия хвостов: температура — 395 °С, время прокаливания составило 50 мин.

Гидроксипатит как неорганический сорбент урана

Н.А. Никитеева, А.В. Пасынкова, Л.А. Леонова, О.А. Лелюк

*Научный руководитель — к.т.н., ассистент Л.А. Леонова
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
nadianik77@gmail.com*

В настоящее время разработка эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных растворов актуальна в связи с важностью радиозкологических проблем, вызванных накоплением и захоронением жидких отходов урановых производств. Для извлечения жидких, радиоактивных отходов, в том числе урана и трансурановых элементов в основном используются различные органические и неорганические сорбенты: алюмосиликаты, фосфориты, цеолиты, на основе хитозана, целлюлозосодержащие, на основе гидратированного диоксида титана и циркония [1].

Представленные сорбенты имеют ряд недостатков: невысокая избирательность, особенно при высоком содержании солей других элементов; низкая механическая прочность; низкая пористость; повышенная селективность в отношении лишь низкоактивных водных фаз; многие из сорбентов — дорогостоящие; сложны в получении, регенерации и хранении [1].

В литературе встречаются работы по использованию синтетического гидроксипатита (ГА) в качестве неорганического сорбента для извлечения или связывания радионуклидов [2]. ГА $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, основной фосфат кальция, имеющий способность к изоморфному замещению и обладающий сорбционными свойствами к целому ряду катионов и анионов, в том числе к тяжелым металлам и радионуклидам представляет научный интерес, имеющий хорошие перспективы для промышленного использования и решения экологических проблем. Поэтому исследования в области синтеза ГА и разработки технологии получения сорбентов на его основе, являются актуальными задачами.

Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств ГА по отношению к урану и выявление возможности использования его в качестве сорбента.

Было проведено исследование сорбционных свойств ГА в статических условиях по отношению к урану. Для изучения процесса сорбции урана к суспензии ГА (после экспресс-синтеза ГА [3]) добавляли нитратные растворы, содержащие U(VI). Смесь перемешивали и выдерживали при комнатной температуре до установления ионообменного равновесия, далее жидкую фазу отделяли от ионита центрифугированием и анализировали поэлементный состав с использованием атомно-эмиссионного анализа и с помощью стандартной методики на содержание уранил-ионов. Количественный анализ жидкой фазы, после проведения процесса сорбции, показывает, что содержание Ca^{2+} увеличивается, по сравнению с начальным содержанием ионов кальция в растворе. Твердую фазу на содержание кальция/урана после обмена ионами с нитратом уранила исследовали электронно-микроскопическим анализом с энергодисперсионной приставкой.

Для определения фракционного (гранулометрического) состава ГА до и после сорбции урана был осуществлен седиментационный анализ. На основании данных седиментации установлено, что до сорбции уранил-ионов осадки ГА полидисперсны. Основную массу осаждаемого ГА составляют частицы диаметром до 0,6 мкм, то есть представляет собой наногидроксипатит. После сорбции ионов уранила на ГА — происходит закономерное увеличение частиц, что было показано путем построения интегральных кривых распределения размеров частиц. Основную массу ГА с сорбированным ураном составляют частицы диаметром до 1,2 мкм.

Эксперименты по исследованию процесса сорбции уранил-ионов на гидроксипатите позволили сделать вывод об изоморфном замещении Ca^{2+} на UO_2^{2+} . Установлено, что процесс сорбции лучше всего происходит на нано-ГА. Рост частиц в данном случае осуществляется

за счет внедрения UO_2^{2+} в молекулу гидроксиапатита, о чем свидетельствуют данные седиментационного анализа после сорбции. Наногидроксиапатит обладает повышенной сорбционной емкостью по отношению к извлекаемым из нитратных растворов ионов уранила в диапазоне концентраций 1–3 г/л и может использоваться в качестве компонента противомиграционных барьеров в местах захоронения радиоактивных отходов.

Список литературы

1. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. — т. L. — № 5.
2. Хрестенко Р.В., Рудин В.Н., Калмыков С.Н., Мелихов И.В. Взаимодействие наногидроксиапатита кальция с уранил-ионом // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. — 2008. — № 5. — С. 52–57.
3. Гузеева Т.И., Гузеев В.В., Леонова Л.А. и др. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза. // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 3. Химия. — С. 47–50.

Синтез композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и диоксида титана

Д.С. Пахомов

*Научный руководитель — ассистент А.С. Кантаев
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
pakhomov@tpu.ru*

Фторполимеры (фторопласты) — уникальные синтетические продукты. Высокая прочность связи атомов фтора и углерода в макромолекулах обуславливают сочетание ценных свойств, отличающих их от всех других полимеров. Уникальные свойства фторполимеров выдвинули их в число ведущих полимерных материалов. Производство и потребление фторсодержащих полимеров и изделий на их основе постоянно расширяются в связи с возрастанием потребности в этих материалах в технике, науке и быту. По улучшению свойств фторопластов, проводится большое количество исследований, но важной проблемой остается создание композиционных фторполимерных материалов на основе дисперсного наполнителя.

Объектом исследований является разработка метода количественного внедрения диоксида титана в полимерную матрицу из ПТФЭ и технология получения молекулярного композита ПТФЭ и TiO_2 .

Предварительно проведенные исследования показывают, что смесь порошкообразных ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ количественно перегоняется с образованием фторполимерного порошка. Методом ИК спектроскопии в синтезированном порошке обнаружены связи Ti–F при обработке аммиачной водой проявляются связи Ti–O [1].

Опыты по перекомденсации ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ осуществлялись в трубчатой печи, внутрь которой помещена никелевая реторта, соединённая с герметичной емкостью, в нижней части которой находился раствор аммиака.

Внутрь реторты помещались отходы ПТФЭ, представляющие собой стружку и частицы размером 3–7 мм и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Навеска ПТФЭ с постоянной массой 200 г, шихтовалась с определенной добавкой $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и варьировалась в зависимости от условий эксперимента. Внутрь емкости наливается 1600 мл дистиллированной воды и 400 мл раствора аммиака 25 % масс. В раствор интенсивно перемешивается. Емкость герметизируется крышкой. Реактор нагревается от комнатной температуры, до 575 °С. Время эксперимента — 270 мин.

За время эксперимента 270 мин, смесь ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ количественно перегоняется в емкость с аммиачной водой. ПТФЭ не взаимодействует, а $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ количественно переходит в TiO_2 .

Композит состоящий из ПТФЭ и TiO_2 отжимался на фильтре, сушился и подвергался исследованиям методом термического анализа и РФА- и ИК спектроскопией.

Серию опытов по термодеструкции ПТФЭ проводили при различных концентрациях гексафтортитаната аммония (1, 5, 10, 15, 20, 30 %) масс. Следствием проведенного эксперимента является зависимость выхода от концентрации вводимого $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. (рис. 1).

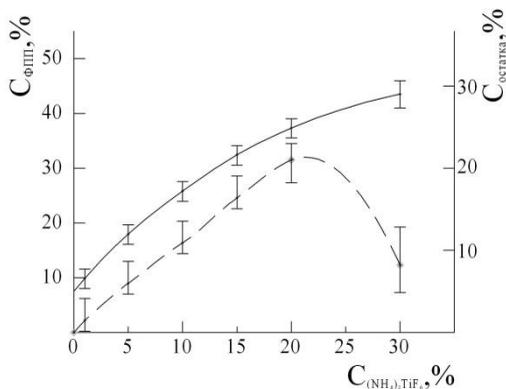


Рис. 1 Зависимость выхода ФОП от концентрации гексафтортитаната аммония

С увеличением концентрации вводимого гексафторотитаната аммония с 1 % до 30 % увеличивается выход фторполимерного порошка (ФПП) с 10 % до 44 %, при этом масса твердого остатка уменьшается с 12 % до 10 %, по сравнению с содержанием твердого остатка в одно процентном ФПП. Оптимальным количеством добавляемого гексафторотитаната аммония выбрано введение его в количестве 30 % масс. При этом выход ФПП составляет 44 %, твердый остаток в реакторе составляет 10 %, потери в окружающую среду составили 46 % в указанных режимах синтеза.

Дальнейшим объектом наших исследований является изготовление из синтезированного продукта различных изделий прессованием с помощью пресс форм и гидравлического пресса.

Список литературы

1. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 536 с.

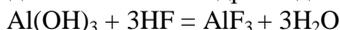
Способ получения фторида алюминия с использованием гексафторкремниевой кислоты

И. В. Петлин

*Научный руководитель — д.т.н., зав. кафедрой ХТРЭ, А. Н. Дьяченко
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
ilya-petlin@yandex.ru*

Фторид алюминия используется как компонент электролита при электролизном получении алюминия [1].

Производство фторида алюминия осуществляется по так называемой «мокрой» схеме, основанной на взаимодействии 24–27 % технической фтористоводородной кислоты с гидроксидом алюминия [2]:



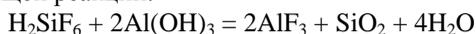
Технологический цикл производства фторида алюминия включает следующие основные стадии:

1. Сернокислотное разложение флюоритового концентрата.
2. Абсорбция продуцируемых газов с образованием технической фтористоводородной кислоты.
3. Очистка фтористоводородной кислоты от примеси гексафторкремниевой кислоты.
4. Процесс получения кристаллов фторида алюминия.
5. Фильтрация, сушка и прокаливание кристаллов фторида алюминия до AlF_3 .

Качество используемого флюоритового концентрата не позволяет получить фтористоводородную кислоту необходимой чистоты, которая загрязняется примесью гексафторкремниевой кислоты.

Основной проблемой технологии является необходимость очистки фтористоводородной кислоты от гексафторкремниевой кислоты.

Целью данной работы являлась разработка способа получения фторида алюминия с использованием гексафторкремниевой кислоты, на основе следующей реакции:



Данный способ основан на свойстве фторида алюминия образовывать устойчивые пересыщенные растворы. В водных растворах фторид алюминия образует метастабильные гидраты. Это позволяет успешно разделять фторид алюминия и кремнегель (SiO_2) путем фильтрации образующейся суспензии и дальнейшей промывки осадка кремнегеля водой [3].

Принципиальная схема процесса получения фторида алюминия с использованием гексафторкремниевой кислоты представлена на рис. 1.

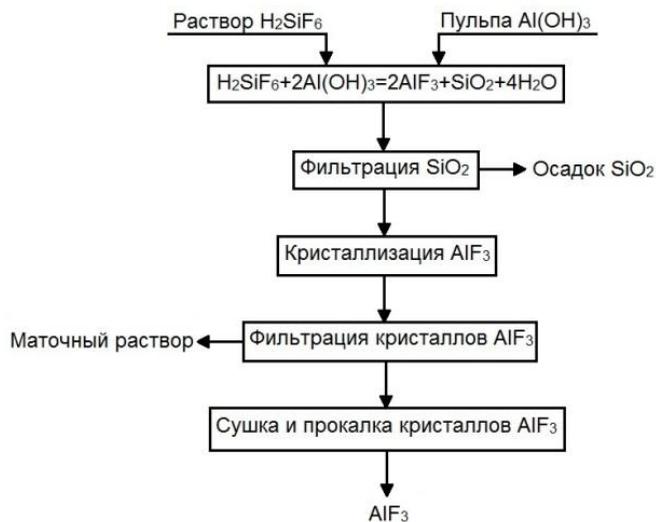


Рис.1. Принципиальная схема получения AlF_3 с использованием гексафторкремниевой кислоты

Предлагаемый способ получения фторида алюминия позволит отказаться от стадии очистки фтористоводородной кислоты от гексафторкремниевой кислоты, что делает себестоимость фторида алюминия независимой от качества используемого флюоритового концентрата.

Список литературы

1. Раков Э. Г. Химия и технология неорганических фторидов. — М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. — 162 с.
2. Гузь С. Ю. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия. — М.: Metallurgy, 1964. — 238 с.
3. Зайцев В. А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. — М.: Химия, 1986. — 298 с.

Сравнение кинетических закономерностей растворения золота

Е.В. Савочкина, Л.С. Маслова

*Научный руководитель — В.В. Шагалов, ассистент каф. ХТРЭ ФТИ
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
Ekaterina_89@mail.com*

Одним из первых драгоценных металлов, известных человеку с древних времен было золото, которое и по сей день золото находит самое широкое применение.

Основным свойством благородных металлов, в том числе и золота, является их химическая инертность, особенно в отношении образования кислородных соединений. Тем не менее во многих источниках мы можем найти информацию по растворению золота. Целью нашей работы является сравнение кинетических закономерностей растворения золота в царской водке и в растворе тетрафторбората калия.

Одним из первых методов, который поколебал уверенность в инертности золота, был метод растворения в царской водке.

Для исследований использовалась «царская водка», представляющая собой смесь концентрированных кислот — соляной HCl и азотной HNO₃ (3: 1 по объёму). Жидкость жёлтого цвета, пахнущая хлором и окислами азота.

Смесь кислот HCl и HNO₃ достаточно быстро и без особых усилий растворяет золото. Процесс растворения протекает по следующей химической реакции:



Окислителем в этой системе является хлор со стандартным потенциалом 1,36 В, т.е. его потенциал меньше, чем потенциал золота. Но в силу образования комплекса снижается активность золота, поэтому происходит его окисление.

Для растворения использовались гранулы золота сферической формы, массой до 1 грамма.

При проведении опытов золото помешал в царскую водку и измеряли скорость его растворения в зависимости от температуры. Для исследований был выбран температурный интервал от 20 до 60 °С и время проведения эксперимента до 30 минут.

Математическая обработка полученных данных с целью определения лимитирующей стадии реакции проводили по сокращающейся сферы $1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$.

После чего определяли энергию активации, для чего использовали уравнение Аррениуса: $\ln K_t = \ln K_0 - E_a/RT$;

Было получено значение энергии активации равное 60,8 кДж. Данное значение входит в область химической реакции, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является стадия химической реакции.

Как альтернативу методу растворения в царской водке мы предлагаем метод растворения золота в растворе тетрафторбромата калия. Он является твердым и сравнительно безопасным в аналитической практике реагентом, проявляющим сильные окислительные свойства. Тетрафторбромат калия наиболее подходит для одновременного количественного окислительного фторидного разложения всех благородных металлов в любых оксидных или сульфидных матрицах в геологических и технологических образцов.

Для проведения экспериментов использовали пластинки золота массой 0,01 г; раствор тетрафторбромата калия в трифтриде брома.

Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 20 до 80 °С.

По аналогии с методом растворения в царской водке нашли величину энергии активации, значение которой составило 46,1 кДж. Процесс протекает в кинетической области реагирования, т.е. лимитируется химической реакцией. Для интенсификации процесса окислительного фторирования золота предпочтительно повышение температуры.

Выводы:

В работе были определены кинетические особенности процесса растворения золота в царской водке и в растворе тетрафторбромата калия. Установлено, что лимитирующими стадиями процессов является стадия химической реакции. При сравнении полученных данных обоих методов было установлено, что скорость растворения золота в растворе $KBrF_4$ в среднем в 7 раз больше.

Список литературы

1. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2 / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. — М.: Академия, 2007. —400 с.

2. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М.: Мир, 1976.— 399 с.
3. В.Н.Митькин/Фтор окислители в аналитической химии/ журнал аналитической химии, том 56, №2, 2001

Синтез тетрафторброматов щелочноземельных металлов

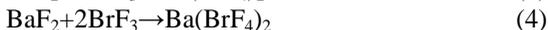
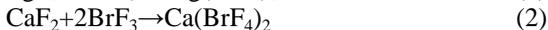
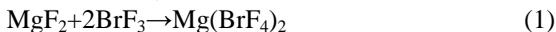
В.И. Соболев

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Р.В. Оствальд
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
sobolev1989@gmail.com*

Одним из наиболее широко применяющихся методов вскрытия руд технологических материалов в атомной промышленности является окислительное фторирование. Особое место среди окислительных фторирующих агентов занимает фторид брома (III) как один из наиболее удобных в применении, что объясняется его меньшей активностью, а также тем, что при нормальных условиях BrF_3 находится в виде жидкости. Этим объясняется, например, его применение в урановой промышленности, где он используется для фторирования как урана, так и сопутствующих ему редкоземельных элементов [1]. Однако, не во всех случаях возможно его применение, ввиду высокой коррозионной активности и взрывоопасности.

Целью данной работы являлось апробирование жидкофазного метода синтеза тетрафторброматов щелочноземельных металлов, с применением жидкого BrF_3 . По аналогии с комплексными соединениями щелочных металлов [2], изучались тетрафторброматы магния $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$, кальция $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$ и бария $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$. Так же была проведена аналитическая диагностика продуктов реакций синтеза.

Для синтеза вышеперечисленных соединений использовался жидкофазный метод синтеза, с применением жидкого трифторида брома и порошков фторидов металлов. Реакции синтеза показаны ниже:



Методика проведения эксперимента состояла в следующем: навеска фторида металла прокаливалась в печи при 150°C для удаления остаточной влаги в течение 30 минут, затем высыпалась в пробирку и заливалась инертной жидкостью для предотвращения выбросов вещества при дальнейшем добавлении трифторида брома. Все вещества

участвующие в химической реакции добавлялись строго в стехиометрических количествах для предотвращения образования третьей фазы остаточного количества BrF_3 . Все полученные соединения, с целью первичного визуального анализа, были рассмотрены на цифровом микроскопе, результаты исследования представлены на рис.1. В рамках проведенного исследований был проведен также термогравиметрический анализ, а так же исследование продуктов реакции с применением рентгенофазового анализа.

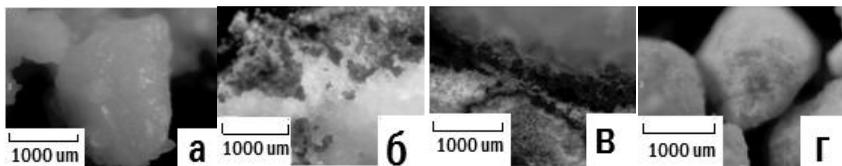


Рис. 1. Микрофотографии образцов. (а) — $\text{Mg}(\text{BrF}_4)_2$; (б) — $\text{Ca}(\text{BrF}_4)_2$; (в) — $\text{Sr}(\text{BrF}_4)_2$; (г) — $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

В ходе проведенных экспериментов было замечено, что реакции (1) и (4) протекают с бурным выделением тепла, сопровождающимся кипением реакционной массы, остальные же реакции проходят без каких-либо выраженных эффектов.

Так же интересно отметить реакцию (4), в ходе которой почти мгновенно образуются крупные кристаллы $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$, чего не наблюдается в ходе остальных реакций. Образование крупных агломератов видно из микрофотографии на рис.1. Образцы, полученные по реакциям (1) и (3) проявляют гораздо более слабую склонность в агрегатобразованию, присутствует третья фаза непрореагировавшего BrF_3 . Образование первых агломератов проявляется на 7-е сутки контакта MgF_2 и SrF_2 с BrF_3 . Образец, полученный по реакции (2), в течение семи суток не проявил склонности к образованию агломератов, отмечено присутствие фазы непрореагировавшего трифторида брома.

Таким образом, можно предположить, что наиболее полно протекает реакция с участием фторида бария, тогда как остальные процессы протекают гораздо более медленно.

Список литературы

1. Митькин В.Н, Шавинский Б.М., Камелин А.И. Извлечение примесей редкоземельных элементов из оксида урана с помощью трифторида брома для их концентрирования и аналитического определения. // Журнал аналитической химии. 2000. т. 55. № 3. С. 286–288.
2. Шагалов В.В. Дисс. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия. канд.хим.наук. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2010. 148 с.

Возможности использования газогидратной технологии для улавливания радона (Rn)

М.Н.Соколов

*Научный руководитель — д.т.н., заведующий кафедрой В.В. Гузеев
Северский технологический институт «Национальный
исследовательский ядерный университет «МИФИ» 636036, Россия,
Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический, 65,
boneslord@mail.ru*

Соединяясь с водой при определенных термодинамических условиях, газы и легколетучие жидкости образуют так называемые газовые гидраты, вещества, напоминающие лед. Многие физические свойства газовых гидратов близки к соответствующим характеристикам льда. С газогидратами исследователи познакомились в 1811 году, когда Гэмфри Дэви открыл новое соединение — гидрат хлора.

Радон — элемент главной подгруппы восьмой группы, шестого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 86. Простое вещество радон в нормальных условиях — бесцветный инертный газ; радиоактивен, может представлять опасность для здоровья и жизни. При комнатной температуре является одним из самых тяжелых газов. Наиболее стабильный изотоп (^{222}Rn) имеет период полураспада 3,8 суток.

Задачей исследования является возможность образования газовых гидратов инертных газов.

Предлагается изучить образование газовых гидратов для улавливания радона с целью его иммобилизации на урановых, угольных и другого рода месторождениях. Его улавливание может сыграть немаловажную роль для здоровья персонала, работающего в шахтах и выработках.

При периоде полураспада в 8,6 суток радон представляет опасность продуктами своего распада. Конечным продуктом распада является радиоактивный свинец. При иммобилизации радона газогидратным методом появляется возможность концентрировать и захоранивать радиоактивные элементы. И тем самым контролировать выбросы в окружающую среду. При этом выбросы радиоактивных элементов влияющих на радиационный фон можно будет существенно снизить.

ЭДТА для неорганического синтеза

С. В. Чеботарёва, И. А. Калыгина

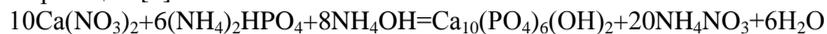
*Научный руководитель — к.т.н., ассистент, Л. А. Леонова
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
sfedorova@freemail.ru*

В практике неорганического анализа уже многие годы ведущая роль принадлежит этилендиаминтетраацетату натрия (ЭДТА, трилон Б), применяемому более чем в 95 % всех случаев комплексонометрического титрования. Начиная с 50-ых годов прошлого века ЭДТА используется в технике, медицине, пищевой и химической промышленности. ЭДТА хорошо зарекомендовал себя в технологии редких, рассеянных, радиоактивных элементов [1], благодаря свойству образовывать очень устойчивые комплексные соединения с большинством катионов [2], делая нерастворимые соли металлов растворимыми. Схема действия его основана на извлечении ионов металла из нерастворимых солей металлов и замещения их на ионы натрия, почти все соли которого растворимы в воде причем независимо от валентности металла 1 молекула трилона Б реагирует с 1 молекулой металла. Это ценное свойство нашло огромное применение в аналитике [1].

В Европейском Союзе в течение многих лет проводились исследования [1], целью которых была оценка степени риска, связанного с использованием ЭДТА. По результатам этих исследований был сделан вывод о том, что ЭДТА не представляет для окружающей среды абсолютно никакой угрозы. Кроме того, это вещество безопасно для людей и животных [1]. Перечисленные достоинства трилона Б позволили использовать его для синтеза химически чистого материала медицинского назначения.

Целью данной работы являлось исследование возможности применения ЭДТА для неорганического синтеза гидроксиапатита кальция (ГА), используемого в медицине.

Известен способ получения гидроксиапатита из водных растворов, использующий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в качестве источника кальция и основанный на реакции [3]:

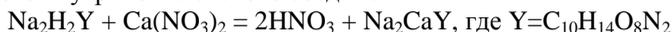


По данному методу образуются аморфизированные труднофильтруемые осадки гидроксиапатита, которые в процессе сушки агломерируются, спекаются и, как следствие, требуют дополнительного измельчения.

Для устранения данных недостатков был использован метод гомогенного осаждения ГА из растворов с введением комплексобразова-

теля [3] и разложением хелатного комплекса кальция. Методы гомогенного осаждения применяют для направленного формирования осадков определенной морфологии [4–5]. Особенность этих методов заключается в том, что осадитель не приливают к раствору, содержащему осаждаемые ионы, а он образуется непосредственно в ходе процесса, за счет разложения нейтрального вещества, комплексного соединения, медленной окислительно-восстановительной реакции или замены растворителя. Гомогенное осаждение позволяет избегать локальных пересыщений раствора, возникающих в местах ввода одного из реагентов и обеспечивает дозированное поступление одного из компонентов в раствор.

В ходе экспериментов по титриметрическому определению кальция с трилоном Б в присутствии мурексида, были установлены оптимальные концентрации растворов соли кальция и ЭДТА для образования прочного внутрикомплексного соединения:



При определенных условиях (температура, pH) комплекс разлагается, и кальций дозированно поступает в раствор, и при наличии осадителя, при соблюдении стехиометрии, происходит образование гидроксиапатита:



Таким образом, в результате исследований установлено, что применение ЭДТА при синтезе приводит к образованию микрокристаллического ГА с лучшими технологическими свойствами.

Список литературы

1. Палей П. Н. Аналитическая химия урана. М.: Академия наук СССР, 1962. 365с.
2. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т.2. 572с.
3. Гузеева Т.И., Гузеев В.В., Леонова Л.А., Лелюк О.А., Крикуненко А.С., Шатохина Ю.В. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. Вып.3. С. 47–50.
4. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208с.
5. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М: Химия, 1979. 624с.

Электролитическое восстановление гексафтортитаната аммония

А. А. Шахов, Д. С. Пахомов

*Научный руководитель — к. т. н, доцент, А. А. Андреев
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
antshakv@gmail.com*

Титан по распространенности в земной коре занимает 10 место. Благодаря своим уникальным свойствам этот металл нашел применение в авиационной и ракетной технике, медицине для изготовления приборов и имплантатов, химической и электронной промышленности [1].

В настоящее время существуют различные способы получения титана. Высокие затраты, связанные с производством титана, являются основной причиной, влияющей на его стоимость. Поэтому существует необходимость в разработке более экономичного способа получения титана.

На кафедре ХТРЭ Томского Политехнического университета разрабатывается метод получения металлического титана из фторидов [2]. В настоящее время проводятся исследования по получению трифторида титана из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ процессом электролиза.

Исследования заключаются в растворении $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ с концентрацией 150 г на 1300 мл. После чего из раствора отбирают 100 мл для определения количества титана в растворе, остальную часть раствора направляют в электролизер.

Определение титана в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, заключается в осаждении аммиаком до образования осадка. Получившийся осадок фильтруют, и прокаливают при температуре 700 °С. В результате получают диоксид титана массой 1,62 г., при пересчете на металлический титан 0,972 г., коэффициент пересчета 0,6.

Электролизер представляет собой емкость, разделенную ионообменной мембранной, заполненной раствором NH_4Cl , с концентрацией 70 г на 400мл. Электролиз осуществляется при постоянном токе 1 А, длится в течении 3...6 часов.

Электролиз проводится в электролизере объемом 2 литра, объем анолитной камеры 400 мл, в процессе используется графитовый катод, размеры которого 15×6×2,5см его площадь 285 см² и свинцовый анод, размеры которого 17×9×0,1см и площадь 311,2 см.

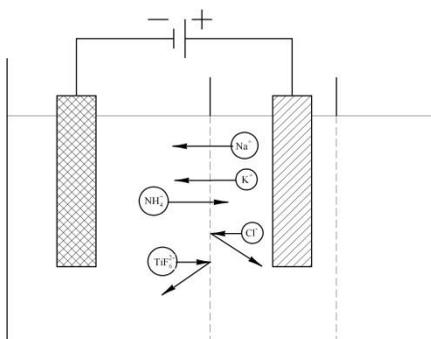
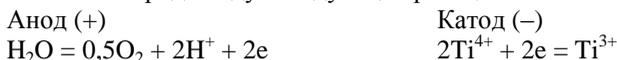
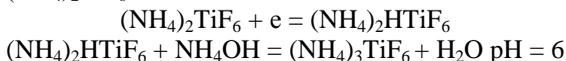


Рисунок 1 — Электролизер, используемый в процессе электролиза $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

В электролизере (рисунок 1) применяется анионообменная мембрана. На электродах идут следующие реакции:



Результатом этих реакций является получение $(\text{NH}_4)_2\text{HTiF}_6$ восстановлением $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$.



При осаждении $(\text{NH}_4)_2\text{HTiF}_6$ аммиаком, после фильтрации получается фиолетовый осадок, который просушивается. В результате получается черно-синий порошок.

Раствор после электролизера проверяют на количество восстановленного титана титрованием KMnO_4 .

Таким образом, на данном этапе работы было обнаружено, что восстановление титана происходит на 65,27 %. Восстановление происходит при $\text{pH}=1$ и силой тока 1 А. Количество титана в 1000 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ составляет 9,72 г.

Список литературы

1. <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/02/080211090311.htm>
2. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Химическая промышленность сегодня. 2007. Вып.9. С. 13–17.

Секция VI
Охрана окружающей среды
и экология *Homo Sapiens*

**Исследования по созданию технологии разделения
бутанольно-толуольной смеси в производстве
кремнийорганических эмалей**

А.Н. Балобанова, М.Н. Клейменова, Ю.С. Лазуткина

*Научный руководитель — д.т.н., профессор, Л.Ф. Комарова
Алтайский государственный технический университет
им. И.И.Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, каф. ХТИЭ,
tarnica@list.ru*

Промышленный прогресс является основой экономического развития и подъема социально-экономического уровня жизни общества. Рост средств и масштабов влияния на природу вызывает стремительную деградацию природной среды за счет возрастания воздействия химических веществ, применения экологически грязных технологий, устаревшего оборудования и др.

На одной из стадий производства кремнийорганических эмалей происходит отгонка смеси растворителей, получившей в производстве наименование бутанольно-толуольная смесь (БСТ). В ее состав входит пять компонентов (масс. %): этанол — 72,4; вода — 6,6; толуол — 6,8; бутанол — 9,7; хлорбензол — 4,5. В настоящее время такие смеси на предприятиях обезвреживаются путем термической деструкции. Однако при сжигании хлорорганических растворителей на открытом воздухе выделяются дымовые газы, содержащие хлористый водород, хлор, а при определенных условиях (температура выше 1200 °С, коэффициент избытка воздуха более 1,5) и фосген — высокотоксичный хлороксид углерода, или хлорангидрид угольной кислоты (COCl₂). Опасная для жизни концентрация этого вещества составляет всего 450 мг на 1 м³ воздуха [1].

Целью нашей работы является разработка малоотходной, экологически безопасной технологии разделения смеси БСТ, которая позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду, вернуть в производство дополнительные количества сырьевых веществ и получить экономическую прибыль.

Основным способом разделения таких многокомпонентных органических смесей является процесс ректификации. Анализ литературных данных показал, что в исходной пятикомпонентной системе образуются 7 бинарных и 5 тройных азеотропов [2]. Они существенно усложняют процесс разделения БСТ на индивидуальные компоненты. Отсутствующие данные по азеотропии для систем этанол–хлорбензол, толуол–хлорбензол, этанол–бутанол–толуол и этанол–толуол–хлорбензол находили экспериментально в циркуляционном приборе Джилеспи. Проведенный эксперимент показал, что рассматриваемые системы зеотропны, и их разделение не представляет затруднений [3].

Для разработки возможных вариантов разделения исследуемой смеси было изучено распределение компонентов по фракциям, для чего проводили ректификационный анализ на лабораторной насадочной колонне периодического действия с числом теоретических тарелок 30 по смеси бензол–дихлорэтан. Аналитический контроль получаемых фракций осуществляли на хроматографе «Хроматон ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором и использованием в качестве неподвижной фазы CHROMATON N-AW с добавкой 15 % по весу FFAP, газ-носитель — водород со скоростью 30 м³/с. Температуру в колонке изменяли от 70 °С до 130 °С. В дистиллате получали в качестве первой фракции азеотроп этанол–толуол–вода, а далее смесь азеотропов, кипящих с разницей в температурах всего от 0,3 °С до 1,5 °С, в кубе колонны оставался бутанол.

Таким образом, на данном этапе исследований предлагается принципиальная технологическая схема разделения смеси БСТ на чистые компоненты на комплексе ректификационных колонн и фазоразделителей. На первой колонне в дистиллат, согласно разгонке по ИТК, выделяется азеотроп этанол–толуол–вода, который затем расслаивается с получением чистого толуола. В кубе остается смесь этанол–вода–бутанол–хлорбензол, которая далее направляется во вторую колонну для отделения бутанола в качестве кубового продукта. В дистиллат при этом выделяется смесь этанол–вода–хлорбензол. Разделить эту систему на чистые компоненты оказалось возможным только с использованием азеотропной добавки — бензола для отгонки воды в дистиллат в виде тройного азеотропа этанол–вода бензол с последующим вакуумированием продуктов ректификации.

Список литературы

1. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. 347с.
2. Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б. Азеотропные смеси. Справочник: Под ред. проф. В. Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 848 с.

3. Клейменова М.Н., Лазуткина Ю.С., Комарова Л.Ф. // Известия ВУЗов «Химия и химические технологии». 2009. Т.52. № 5. С. 90–93.

Использование силикатов щелочных металлов для очистки сточных вод от ионов железа

Н.Р. Биктимерова, А.Е. Осипова, Е.С. Брюханова

*Научный руководитель — к.т.н., доцент каф. ХТТТиЭ Г.В. Ушаков
Кузбасский государственный технический университет, 650000,
Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, elliat@mail.ru*

Очистка воды от железа — широко распространённая проблема, актуальность которой не вызывает сомнения. Несмотря на большое количество применяемых методов и способов, многие из них имеют существенные недостатки. Перспективным является безреагентное удаление железа совместными методами фильтрации и окисления. Новые фильтрующие материалы с достаточной механической прочностью, создающие необходимую рН среды и обладающие каталитическими свойствами чрезвычайно востребованы на сегодняшний день.

Цель работы: изучение процесса очистки модельных сточных вод с использованием фильтрующего материала на основе силикатов щелочных металлов.

На основании поставленной цели сформулированы следующие задачи исследований:

1. Проанализировать возможность использования нового фильтрующего материала на основе силикатов щелочных металлов для удаления ионов железа из воды.
2. Определить эффективность очистки воды от ионов железа при использовании нового фильтрующего материала.
3. Оценить наличие эффекта автокатализа на поверхности материала и способы его регенерации.

Для проведения лабораторных исследований в качестве твердой фазы были выбраны термообработанные гранулы силикатов щелочных металлов (см. рисунок). Для изучения процесса использованы модельные растворы с различной концентрацией соли железа. Эксперименты проводили на созданной лабораторной установке, включающей три последовательно соединенных фильтра, начальную и приемную емкости. Подача очищаемой воды на очистку осуществлялась перистальтическим насосом.

Исследования включали 2 этапа:

1. Определение эффективности процесса очистки воды от ионов железа.
2. Выбор метода регенерации загрузки и путей ее переработки.

Эксперимент проводили методом прокачивания модельной смеси с заданной концентрацией соли железа через фильтр (или фильтры в зависимости от условий эксперимента). Воду на выходе из последнего фильтра анализировали. Определяли количество циклов и время насыщения загрузки. Отработанные гранулы доставали из фильтра и помещали в муфельную печь и прокаливали.

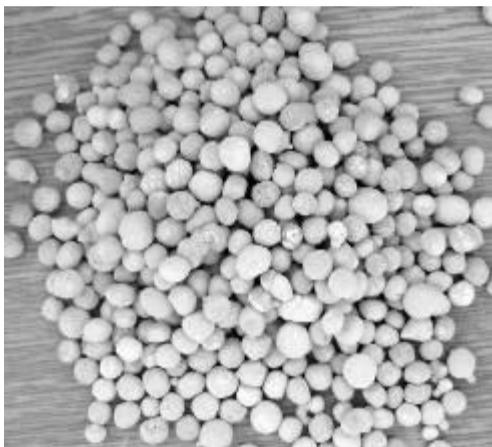


Рисунок — Термообработанные гранулы силикатов щелочных металлов

Результаты исследований:

Применение рассматриваемого материала способствует снижению содержания ионов железа в воде.

Установлено явление автокатализа, когда первые порции дисперсного железа, выделившиеся на поверхности гранул загрузки, образуют каталитическую пленку, ускоряющую процесс окисления и выделения железа из воды. После образования первого слоя процесс выделения железа не прекращается, а наоборот, усиливается, что приводит к образованию адсорбционного слоя.

Таким образом, гранулы загрузки приобретают свойства сорбента и катализатора. Обновление каталитической пленки происходит непрерывно непосредственно при работе фильтра

Выводы:

1. Использование нового фильтрующего материала позволяет снизить содержание ионов железа в воде на 15 % и более по мере появления эффекта автокатализа.
2. Термическая обработка отработанных гранул загрузки способ-

ствуется закреплению частиц железа на поверхности материала,

Это позволит получать гранулы с минимальным периодом «разрабатывания», в течение которого загрузка малоэффективна.

Новые препараты полифункционального действия для повышения урожайности и пищевой ценности сельскохозяйственной продукции

Д.Л. Бобровская, А.В. Кравец

*докт. биол. наук, зав. лабораторией Н.Н. Терещенко
ГНУ СибНИИСХиТ Россельхозакадемии, Россия, Томская обл.,
г. Томск, ул. Гагарина, 3; podarok1@inbox.ru*

В настоящее время остро стоит проблема повышения урожайности и улучшения качества пищевой продукции, а также снижения отрицательного действия химических фунгицидов на окружающую среду и человека. Одним из путей решения этой проблемы может быть использование биопрепаратов полифункционального действия.

Цель — исследовать влияние торфяных препаратов на развитие грибных инфекций, урожайность и качество зерна яровой пшеницы.

Объектами исследований являются препараты, полученные путем глубокой переработки торфа (гумат, оксидат, оксигумат) и активные бактериальные культуры рода *Pseudomonas*.

Результаты предварительного тестирования линейки торфяных препаратов выявили их ингибирующую активность в широком интервале концентраций (0,005–0,10 %) по отношению к чистой культуре *Fusarium oxisporium*, обеспечившую в среднем 17,8–41,0 %-е подавление скорости роста гриба (таблица 1).

Таблица 1 — Фунгистатическая активность торфяных препаратов

Концентрация препарата, %ГК	Подавление скорости роста <i>Fusarium oxisporium</i> , %		
	Торфяной препа- рат-1	Торфяной препа- рат-2	Торфяной препа- рат-3
0,005	31,2	32,4	40,2
0,0075	35,5	26,4	29,2
0,01	27,7	22,2	32,9
0,05	21,6	41,0	36,4
0,075	29,2	31,5	33,3
0,10	17,8	32,0	40,7

В условиях полевых испытаний исследуемые торфяные препараты стабильно обеспечивали 6,1 — 14,4 %-е и 14,9 — 35,4 %-е снижение

заболеваемости пшеницы гельминтоспориозом и альтернариозом по сравнению с контролем. Фунгистатическая активность использованного в качестве варианта сравнения химического протравителя Дивиденд редко превышала показатели торфяных препаратов, обеспечивая 11,9 и 25,9 %-е подавление гельминтоспориоза и альтернариоза соответственно. При этом следует отметить, что использование торфяных препаратов обладает значительно меньшими экологическими рисками.

Помимо фунгистатической активности, исследованные торфяные препараты обладают ростостимулирующим действием, способствуют повышению урожайности и улучшению качества зерна. Так, например, в полевом опыте предпосевная обработка зерна яровой пшеницы препаратом-1 обеспечила 13,6 %-е увеличение урожайности и 4,8 %-е снижение заболеваемости растений возбудителями корневых гнилей по сравнению с контролем (12,4 % уровень заболеваемости).

Улучшение пищевой ценности зерна под воздействием торфяных препаратов выразилось в увеличении содержания белка и клейковины на 0,24–1,14 % и 0,77–3,45 % по сравнению с контролем соответственно. В зоне рискованного земледелия подобная прибавка белка и клейковины в некоторых случаях может способствовать повышению класса зерна от фуражного до продовольственного.

Как известно в настоящее время в практике биометода традиционно используются биопрепараты на основе бактерий рода *Pseudomonas* [1]. Исследование комплексного применения торфяных препаратов и активных микробных культур рода *Pseudomonas* на семенах пшеницы показало наличие синергического эффекта. Комплексное применение препаратов обеспечило прибавку зеленой массы пшеницы, которая более чем в два раза превысила сумму показателей прибавки зеленой массы в вариантах с раздельным применением исследованных препаратов (таблица 2).

Таблица 2 — Эффективность совместного и раздельного применения препаратов на семенах пшеницы

Вариант опыта	Прибавка зеленой массы к контролю, %	Прибавка массы корней к контролю, %
Торфяной препарат	9,04	4,84
<i>Pseudomonas</i>	8,33	10,60
Торфяной препарат + <i>Pseudomonas</i>	37,54	31,97

Таким образом, результаты лабораторных и полевых испытаний свидетельствуют о перспективности разработки комплексного препарата полифункционального действия на основе продуктов глубокой

переработки торфа и активных микробных культур, способствующих повышению урожайности, пищевой ценности сельскохозяйственной продукции и снижению содержания в ней микотоксинов, продуцируемых возбудителями корневых гнилей.

Список литературы

1. Ермолаева Н.И., Иванова Н.И.//Защита растений. 1992. № 8. С.24–25.

Модификация нефтеполимерных смол полученных на основе фракций жидких продуктов пиролиза

Л.С. Богданова

*Научный руководитель к.х.н. доцент В.Г. Бондалетов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
lukreciya@sibmail.com*

При пиролизе нефтяного сырья наряду с целевыми газообразными углеводородами образуются побочные жидкие продукты пиролиза (ЖПП). Одним из направлений переработки ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС). НПС в настоящее время используют как заменители дефицитного натурального сырья в лакокрасочной, резиновой, целлюлозно-бумажной отраслях промышленности.

Основной недостаток НПС — низкая адгезия и высокая окисляемость покрытий, что обусловлено высокой непредельностью смол и отсутствием функциональных групп в их структуре. Одним из перспективных направлений улучшения характеристик НПС и покрытий на их основе является введение полярных групп в структуру молекулы. Наиболее доступным методом химического превращения является озонирование [2]. Реакция протекает в мягких условиях, не требуют применения катализаторов и не сопровождается образованием отходов.

Таким образом, озонирование НПС приводит к существенному изменению их функционального состава, что позволяет использовать их для дальнейшей модификации и расширения ассортимента смол.

Целью данной работы является изучение закономерностей взаимодействия НПС с озоном и возможности вторичной модификации озонированных смол этаноламинами [1, 3].

Объектом исследования является НПС, полученная каталитической полимеризацией непредельных соединений фракции C_9 (НПС $_{C_9}$) ЖПП в присутствии системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$.

Свойства исходной смолы представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Характеристики НПСС_{С9} и покрытий, полученных на их основе

Характеристика	НПСС _{С9}
Бромное число, г Вг ₂ /100 г	50,0
Температура размягчения (по КиШ), °С	67
Молекулярная масса, у. е.	450
Цвет 50 %-го раствора в ксилоле, мг I ₂ /100 мл	900
Адгезия, балл	4
Прочность при ударе, см	<3
Прочность при изгибе, мм	20

Для исследования состава НПСС, т.е. характера и сочетания предельных, непредельных и ароматических фрагментов, использовали методы ЯМР ¹H-спектроскопии и ИК-спектроскопии. По совокупности данных ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии установлено, что в структуре НПСС_{С9} содержится большое количество протонов ароматических фрагментов, незначительная разветвленность основной парафиновой цепи.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что НПСС представляет собой олигомерные продукты. Характеристики покрытий полученных на основе НПСС имеют низкие показания, что не позволяет использовать их в качестве компонентов лакокрасочных материалов без дополнительной модификации. В данном случае озонирование позволит ввести в состав смолы различные полярные группы, а взаимодействие озонированной НПСС с этаноламинами приведет к образованию в структуре смолы дополнительных функциональных групп [4, 5].

Список литературы

1. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. Озонирование алифатических нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — № 2. — С. 43–45.
2. Братичак М.М., Ромашко І.С., Політікова Л.Г., Мітіна Н.Е. Нафтополімерні смоли с функціональними групами. Синтез, властивості, застосування // Хім. пром-сть України. — 2006. — № 3. — С. 8–11.
3. Троян А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Озонирование ароматических нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 73–77.
4. Щеглова Н.М. Модификация нефтеполимерной смолы озоном, исследование продуктов термического разложения и взаимодействия с аминами//Химия и химическая технология в XXI веке: Тезисы VII всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. — Томск, 2006. — С. 246.
5. Щеглова Н.М. Модификация нефтеполимерной смолы озоном и диэтанолламином//Химия и химическая технология в XXI веке: Тезисы VII всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. — Томск, 2006. — С. 247.

Использование модифицированных винилбутиловым эфиром нефтеполимерных смол для получения масляно-смоляных композиций

Ю.Б. Варакина

*Научный руководитель — к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
VarakinaYB@mail.ru*

Развитие нефтехимической промышленности требует поиска новых путей квалифицированного использования жидких продуктов пиролиза (ЖПП), образующихся при производстве низших олефинов. Одним из направлений рациональной переработки ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС). Нефтеполимерные смолы представляют значительный интерес в качестве перспективных пленкообразующих, позволяющих значительно снизить расход дефицитного синтетического и природного (растительные масла) сырья при их изготовлении. Модификация НПС реакционноспособными полярными соединениями (α, β -ненасыщенные алифатические или ароматические кислоты и их ангидриды: малеиновая, фумаровая, фталевая, акриловая, метакриловая кислоты, акрилонитрил и малеиновый ангидрид) позволяет улучшить физико-химические и механические характеристики неполярных смол.

Целью данной работы является получение модифицированных нефтеполимерных смол с полярной группой сополимеризацией компонентов фракции C_9 жидких продуктов пиролиза и винилбутилового эфира под действием каталитической системы $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ и получение масляно-смоляных композиций на их основе.

Сополимеризацию фракции C_9 и 10 % ВБЭ проводили под действием катализаторов: $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ в соотношении 1:1 при температуре 80 °С в течение 180 мин. Концентрация тетрахлорида титана 5 %. Дезактивацию катализатора осуществляли оксидом пропилена. Выделение смол из реакционной массы проводили удалением непрореагировавших углеводородов. Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам. Масляно-смоляные композиции получали смешением 50 %-х растворов в хлороформе модифицированной нефтеполимерной смолы и подсолнечного масла (ОПМ), окисленного кислородом воздуха в присутствии 0,5 % триэтилалюминия и солей кобальта (Co^{2+}), при комнатной температуре. Соотношение компонентов композиции ОПМ-НПС варьировали в интервале 100 : 0–0 : 100. Технические свойства пленок определяли по стандартным методикам.

В результате полимеризации модифицированной ВБЭ фракции С₉ под действием каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl синтезируется 36...38 % смолы. Появление полос поглощения простой эфирной С-О-С группы (1090 см⁻¹) в ИК-спектре продукта сополимеризации непредельных компонентов фракции С₉ и ВБЭ доказывает образование модифицированной смолы.

Свойства масляно-смоляных композиций, полученных на основе модифицированных винилбутиловым эфиром НПС и ОПМ при различном соотношении компонентов композиции, представлены в таблице.

Таблица. Свойства масляно-смоляных композиций

Соотношение НПС : ОПМ	Цвет, мг J ₂ /100 см ₃	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Время вы- сыхания, ч
100 : 0	500	2	2	3	36
80 : 20	400	1	1	3	92
60 : 40	300	1	1	3	144
40 : 60	200	1	1	4	192
20 : 80	150	1	1	4	216
0 : 100	50	1	1	4	240

Композиции модифицированных смол с окисленным растительным маслом дают ровные, прозрачные пленки. Покрытия на основе модифицированных смол и окисленного подсолнечного масла, обладают улучшенными прикладными характеристиками (адгезия, прочность, твердость) по сравнению с композициями, в состав которых входит немодифицированная смола. Увеличение содержания НПС в составе композиций приводит к значительному углублению цвета их растворов и сокращает время высыхания пленок, прочностные и адгезионные свойства покрытий при этом практически не изменяются. Сравнение свойств полученных композиций показывает, что возможна замена 40...60 % окисленного подсолнечного масла на нефтеполимерную смолу без ухудшения основных характеристик покрытия.

Таким образом, сополимеризацией непредельных компонентов фракции С₉ жидких продуктов пиролиза с винилбутиловым эфиром, получены модифицированные нефтеполимерные смолы, использование которых в составе масляно-смоляных композиций позволяет сэкономить до 40...60 % дорогого дефицитного растительного сырья.

Окислительная модификация нефтеполимерных смол в решении экологических проблем

Д. А. Вяткина

*Научный руководитель — к. х. н., доцент каф. ТООС и ВМС,
О. С. Кукурина*

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
dove9@sibmail.com*

Пиролиз нефтяных углеводородов сопровождается образованием как газообразных, так и жидких побочных продуктов, содержащих непредельные и ароматические углеводороды. Одним наиболее перспективных и наименее затратных путей является комплексная переработка жидких продуктов пиролиза с получением из них не только ароматических углеводородов, но и нефтеполимерных смол. Нефтеполимерные смолы (НПС) находят широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, а также заменителей растительных масел. Кроме того окислительная модификация НПС позволяет расширить область применения данных олигомерных продуктов [1]. Так, например, введение в структуру НПС эпоксидной и карбоксильной групп можно повысить адгезионную способность смолы [3]. Подобную модификацию НПС возможно осуществить окислением в присутствии катализатора [4], пероксида водорода [4] и озона [5].

В настоящей работе представлены результаты по селективному окислению нефтеполимерных смол с целью улучшения их адгезионных характеристик.

Окисление нефтеполимерных смол проводилось методом непрямого электроокисления. Суть данного метода заключается в генерации окислительного агента при пропускании электрического тока через раствор электролита, в качестве которого выступила серная кислота. Комплекс образующихся при электролизе окислителей, в свою очередь, не выделяется в чистом виде, а вступает в реакцию с нефтеполимерной смолой, находящейся в реакционной среде.

Экспериментальные данные представлены в виде значений поглощения основных характеристических полос ИК–спектров, приведенных в таблице.

Данные ИК–спектров показывают, что под действием электрогенерированных окислителей происходит изменения в структуре фракции C_9 . Особенно это заметно по области поглощения 1000–1300 нм, так как именно в этой области в основном отражаются поглощения карбонильной группы. Необходимо отметить, что остаются практически неизменными интенсивность полос, характеризующие бензольные

кольца. Таким образом, окисление происходит в боковую часть, практически не затрагивая ароматичности данной фракции.

Таблица — ИК-спектры НПС до и после окисления

ИК-спектры НПС (фракция C ₉)		ИК-спектры НПС после окисления	
700, ср	С–Н (производные бензола)	699, ср	С–Н (производные бензола)
750, ср		752, ср	
		1069, ср	–C–O–C– –C–OH
1100, слб	Колебание кольца	1170, с	–C–O–C– эфиры
		1233, с	Ароматические эфиры
		1294, с	Карбоновые кислоты
1452, ср	Колебание кольца	1500, сл	Колебание кольца
1500, ср			
1585, ср	–C=C–		
1600, ср	Колебание кольца	1603, сл	C=O
		1702, сл	Карбоновые кислоты C=O
2930, сл	CH ₃	2930, с	CH ₃
3025, ср	С–Н	3025, с	С–Н

Примечание. Сл. — слабая, с. — сильная, ср. — средняя.

И в заключении нужно отметить, что адгезия НПС, полученная методом решетчатых надрезов после окисления незначительно повысилась по сравнению с чистой фракцией НПС, в результате образования кислородосодержащих групп в окисленной НПС.

Список литературы

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
2. Кічура Д. Б. Одержання карбоксилвмісних нафтополімерних смол. Дисс. ... к. т. н. Львів, 2002г. — 187 арк.
3. Троян А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Озонирование ароматических нефтеполимерных смол//Известия Томского политехнического университета. — Томск, 2009. — с. 73–77.

Микроэлементный состав поверхностных и поровых вод Новосибирского водохранилища

Е. Ю. Дрюина

к.т.н., научный сотрудник, А.Н. Эйрих

*Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656038,
г. Барнаул, ул. Молодежная, 1, E-mail: alnik@iwep.asu.ru*

Введение. При экологических исследованиях речных экосистем важным аспектом является изучение содержания растворенных форм загрязняющих веществ в воде [1]. Изучение растворенных форм микроэлементов в воде Новосибирского водохранилища представляет большой интерес. С одной стороны это дает возможность понять механизмы формирования состава воды и процессы, протекающие в водной среде, с другой стороны, позволяет определить уровень загрязненности воды и оценить биодоступность металлов для водных организмов. Цель работы — изучение особенностей содержания и распределения растворенных форм микроэлементов в поверхностной и поровой воде Новосибирского водохранилища, и установление факторов, влияющих на их содержание.

Объекты и методы исследований. Для изучения содержания микроэлементов в воде, в первую очередь, была выбрана схема контрольных точек отбора проб (от г. Камень-на-Оби до п. Сосновка). На месте отбора проводили измерение температуры, pH и Eh воды, все последующие определения и исследования проводили в лабораторных условиях [2–3]. Концентрации тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием пламенного варианта атомизации (ацетилен–воздух) и электротермической атомизации (ЭТА) на приборе SOLAAR M-6, для градуировки прибора использовали стандартные растворы ГСО.

Обсуждение результатов. Концентрации микроэлементов в поверхностной воде Новосибирского водохранилища варьируют в следующих пределах: As — < 0,5–1,10; Cd — < 0,01–1,69; Co — < 0,2; Cu — 0,29–7,84; Cr — < 0,10–0,58; Fe — 4,90–882; Mn — 0,50–9,62; Ni — < 0,20–6,10; Pb — < 0,20–7,63; Zn — < 4,0–105 мкг/дм³.

Пространственное распределение растворенных форм микроэлементов в воде по длине Новосибирского водохранилища достаточно равномерно, кроме железа, концентрация, которого увеличивается от верхнего створа к нижнему. Для оценки уровня загрязненности воды Новосибирского водохранилища микроэлементами было проведено сравнение определяемых концентраций растворенных форм микроэлементов с законодательно регламентированными предельно допу-

стимыми концентрациями (ПДК_в) для вод хозяйственно-бытового назначения и ПДК_{вр} для рыбохозяйственных водоемов. Результаты анализа показывают, что превышение ПДК_в наблюдается для Fe (1,3–1,9 ПДК_в). Превышение ПДК_{вр} было обнаружено повсеместно для Fe (1,1–5,8 ПДК_{вр}) и меди (1,6–2,0 ПДК_{вр}).

Наряду с изучением профильного распределения растворенных форм микроэлементов в воде Новосибирского водохранилища, также было исследовано вертикальное распределение металлов по его глубине в трех сегментах створа и поровой воде донных отложений. Максимальные концентрации элементов фиксировались в поровой воде. Было определено, что даже относительно небольшие изменения окислительно-восстановительных условий влияют на содержание микроэлементов в поровой воде. Так, при переходе от умеренных (промежуточных) условий к восстановительным, в них наблюдается значительное увеличение содержания Fe, Mn, Co и Cr в поровой воде. Для As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn такая зависимость не прослеживается, что связано с образованием при анаэробных условиях плохо растворимых в воде сульфидов. Анализ полученных данных показал, что наибольшее содержание микроэлементов находится в поровых водах с восстановительными условиями.

Выводы.

1. Отмечено превышение уровня ПДК_в для железа (от 1,3 до 1,9 ПДК_в) и ПДК_{вр} для железа (от 1,2 до 2,1 ПДК_{вр}) и меди (от 1,6 до 2,0 ПДК_{вр}) в воде Новосибирского водохранилища.
2. Продольное распределение растворенных форм микроэлементов в воде по длине Новосибирского водохранилища достаточно равномерно, за исключением железа концентрация, которого увеличивается от верхнего створа к нижнему.
3. Максимальные концентрации растворенных форм микроэлементов были определены в поровой воде донных отложений.
4. Наибольшее содержание растворенных форм микроэлементов находится в поровых водах с восстановительными условиями, а Cd и Zn — в поровых водах с окислительными условиями.

Список литературы

1. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах. Новосибирск: «Экология», выпуск 62, 2001.
 2. ПНД Ф 14.1:2.4.139-98, Количественный химический анализ вод, Москва 1998 г. (издание 2004 г.)
 3. ПНД Ф 14.1:2.4.140-98, Количественный химический анализ вод, Москва 1998 г. 58 с
-

Получение пленкообразующих на основе циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза

Е. И. Задорожная, Н. В. Власова

*Научный руководитель — асс. А.А. Мананкова
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
nadezhda_hope89@mail.ru*

Нефтеполимерные смолы — низкомолекулярные полимерные продукты, которые образуются в результате полимеризации непредельных соединений при качественной переработке жидких продуктов пиролиза (ЖПП) с температурой кипения 30–200 °С (фракция C₅–C₉). НПС применяются в лакокрасочной, мебельной, целлюлозно-бумажной, резинотехнической промышленности, в производстве печатных красок, искусственных кож, антикоррозийных и защитных покрытий, в строительстве и различных композициях [1, 2].

В настоящей работе в качестве исходного сырья для синтеза НПС использовали дициклопентадиеновую фракцию ЖПП прямогонного бензина установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим». Ранее установлено [3, 4], что при полимеризации непредельных компонентов цикло-, дициклопентадиенсодержащих фракций образуются смолы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Целью работы являлся синтез пленкообразующих с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлорида титана и Al(C₂H₅)₂Cl (1:1 моль). Ti(OC₃H₇)Cl₃ получали взаимодействием TiCl₄ и изопропилового спирта при мольном соотношении 1 : 1. Про-

Таблица 1 — Свойства пленок на основе НПС_{ДЦПДФ} (толщина пленок 10–15 мкм)

Характеристики	Температура синтеза, °С			
	20	40	60	80
Время высыхания «от пыли», с	20	20	25	30
Внешний вид	Матовая, гладкая	Матовая, гладкая	Матовая, гладкая	Матовая, гладкая
Адгезия, балл				
Стекло — МРН / МПН	2/1	2/1	1/1	1/1
Сталь — МРН / МПН	2/1	2/1	1/1	1/1
Эластичность, мм	<1	<1	<1	<1
Прочность при ударе, см	11	5	9	5
Твердость, кг				
Стекло	0,2	0,6	0,8	0,8
Сталь	0,2	0,6	0,8	0,8

цесс проводили при температурах 20, 40, 60, 80 °С в течение 60 минут в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. В результате получены светлые (10–50 мг I₂ / 100 мл KI) НПС с выходом 24–30 %. Непосредственно из реакционных растворов (без выделения смолы) были получены покрытия методом полива на жестяные, стеклянные и алюминиевые пластины по ГОСТ 8832-76 и исследованы следующие характеристики: время высыхания «от пыли», внешний вид, адгезия, прочность при ударе, твердость, эластичность. В таблице представлены результаты исследований полученных покрытий.

Исследования показывают, что пленки на основе полученных НПС гладкие, ровные, без включений с адгезией 1–2 балла, прочностью при ударе более 5 см, эластичностью < 1 мм.

В целом, данные эксплуатационные характеристики позволяют использовать полученные покрытия в лакокрасочной промышленности.

Список литературы

1. Думский Ю. В. Нефтеполимерная смола. М.: Химия, 1988. 168 с.
2. Волгина Т.Н., Сорока Л.С., Мананкова А.А. Лабораторный практикум по промышленной органической химии: учебное пособие. — Томск: Изд. ТПУ, 2009. 100 с.
3. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Солдатенко Л.Э. Олигомеризация дициклопентадиенсодержащих фракций с использованием в качестве катализатора моноалкокситрихлоридов титана // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 210–204.
4. Белоусова А.С., Мананкова А.А. Получение пленкообразующих олигомеризацией дициклопентадиенсодержащей фракции с использованием каталитической системы на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида // Материалы XI всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск. 2010. Т. II. С. 229–231.

Разработка методов получения полимерных металлокомплексных катализаторов для очистки воздуха

В.М. Заякин

*Научный руководитель доцент, к. х. н. В.В. Бочкарев
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
Zayakin_V@sibmail.com*

В последние десятилетия с развитием автомобилестроения сильное загрязнение атмосферы происходит выхлопными газами автотранс-

порта. В состав выхлопных газов входит большая гамма токсичных веществ, главными из которых являются окись углерода, окислы азота, углеводороды, канцерогенные вещества.

Очистку газов можно осуществлять разными методами — прямым сжиганием, абсорбцией, каталитическим окислением. Но одним из наиболее эффективных методов очистки отходящих газов является глубокое каталитическое окисление [1].

В настоящее время катализ на основе металлокомплексов неорганических соединений является одним из самых распространенных методов, используемых в окислительно-восстановительных процессах, но и органическим металлокомплексным соединениям уделяют большое внимание. Существует проблема химического разрушения структур комплексов, в связи с этим появилась тенденция к использованию макроциклических металлокомплексов в качестве катализаторов. На основе МФЦК созданы и гомогенные и гетерогенные каталитические системы. Однако применению наиболее перспективных гетерогенных каталитических систем с использованием МФЦК препятствует их относительно низкая термическая устойчивость (500–700 К), а также возгонка МФЦК с поверхности носителей [2, 3].

Макроциклические металлокомплексы имеют ряд недостатков, что открывает тенденцию создания нового типа катализаторов, а именно катализаторов полимерного типа, пирополимеры. Работы В.В. Бочкарева показывают ряд преимуществ таких катализаторов, а именно высокую каталитическую активность, термическую стабильность до 1000 К, химическую устойчивость, отсутствие возгонки [4, 5].

На данный момент были синтезированы катализаторы на основе цианидных комплексных соединений $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и солей переходных металлов Zn, Cu, Ni, Fe, Cr, носитель — Al_2O_3 . Методика приготовления гетерогенного катализатора $Me_n[Fe(CN)_6]_m/Al_2O_3$ включает следующие стадии:

- прокалка носителя $\gamma-Al_2O_3$ при температуре 350 °С;
- пропитка носителя 10 % водным раствором соли переходного металла в течение 2 суток;
- сушка пропитанного носителя в течение суток при комнатной температуре и далее термическая обработка при 350 °С в течение 2 ч;
- пропитка подготовленного носителя 2 % водным раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ или $K_4[Fe(CN)_6]$ в течение также 2 суток;
- сушка приготовленного катализатора при комнатной температуре в течение суток с дальнейшей термообработкой при 350 °С.

Данная методика позволяет равномерно нанести активное вещество на поверхность носителя, без забивки внутренних пор.

В ходе работы была собрана каталитическая установка на основе «установки испытания катализаторов очистки дымовых газов в гомогенных системах». Установка предусматривает линии подачи воздуха, азота, оксида углерода и дополнительного газа. Установка может работать как каталитическая, адсорбционно-каталитическая и адсорбционная.

Получение пирополимерных катализаторов и изучение их свойств является очень важной и интересной, малоизученной и актуальной областью гетерогенного катализа. Разработка низкотемпературных пирополимерных катализаторов позволит создать природоохранные процессы очистки отходящих газов.

Список литературы

1. Кузнецов И.Е., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами. Москва: Химия, 1979. С. 23–25
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978 — 280 с.
3. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные мегаллокомплексные катализаторы. -М.: Химия, 1981.- 160с
4. Бочкарев В.В., Фещенко Л.И., Шурпик С.Н. // Журн. Прикладной химии. 1998. Т.71. Вып. 11. С. 1818–1820.
5. Бочкарев В.В., Фещенко Л.И. // Журн. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2000. Т.43., вып. 3. С. 92–97.

Анализ методов обеспыливания на предприятиях по производству кирпича

Т. А. Иванова, М. С. Гаврилова

Научный руководитель — ассистент каф. ЭБЖ Т. А. Задорожная

В настоящее время большие усилия прилагаются в области защиты окружающей среды. Проблема выброса загрязняющих веществ, в особенности, взвешенных, в атмосферу является одной из основных проблем на сегодняшний день, потому что выбросы пылевидных частиц представляют значительную опасность для окружающей среды и человека. Эти выбросы ухудшают экологические условия регионов, вызывают преждевременный износ промышленного оборудования, способствуют возникновению профессиональных заболеваний обслуживающего персонала. В производстве строительного кирпича пыль является одним из основных элементов загрязнения атмосферы, методы борьбы с которым в настоящее время изучены, но чаще всего либо не используются вообще, либо используются неэффективно.

Целью данной работы является разработка инженерно-технических мероприятий по снижению запыленности атмосферного воздуха в рабочей зоне при производстве строительного кирпича. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: провести анализ методов пылеподавления, таких как гидрообеспыливание, подавление пыли пеной, использование пара, тумана и выбрать наиболее подходящий для данного вида производства.

Одним из эффективных способов предупреждения выделения пыли в атмосферу является метод гидрообеспыливания — увлажнение материала, подвергающегося дроблению водой с помощью специальных оросительных установок. Следует отметить, что применение гидрообеспыливания на участке производства шамота в условиях Сибири ограничено большим периодом отрицательных температур. Высокоэффективным и экономичным способом борьбы с пылью в узлах переосыпок сыпучих материалов является способ, основанный на применении воздушно-механической пены. Этот способ может использоваться в случаях ограниченных водных ресурсов и недоступности повышения влажности материала.

Сущность конденсационного метода состоит в создании насыщенным водяным паром среды в зоне выделения пыли. В результате конденсационно-коагуляционных процессов происходит осаждение тонкодисперсной пыли при сравнительно небольших расходах воды и малых энергозатратах. Однако, применение этого способа не дает желательных результатов, то есть запыленность воздуха не будет снижена до предельно допустимой концентрации за счет того, что пар только подавляет пыль в местах пылеобразования, но не удаляет ее из продукта, и при дальнейших технологических операциях эта пыль будет выделяться в атмосферу. При соприкосновении пыли с туманным облаком пылинки становятся центрами конденсации, при этом они увлажняются, коагулируют и быстро оседают. Этот способ наиболее эффективен для высокодисперсной пыли, которая является наиболее силикозоопасной. Для создания тумана используются различного типа туманообразователи. В условиях Сибири применение тумана как средства борьбы с пылью ограничено большим периодом отрицательных температур.

Использование аспирационных систем является одним из наиболее перспективных способов защиты окружающей среды от загрязнения пылью. Эффективность этого способа во многом определяется тем, насколько правильно спроектированы аспирационные укрытия. Применение для очистки воздуха от пыли пылеулавливающие аппараты могут быть подразделены на несколько групп в зависимости от природы тех сил, которые по преимуществу используются для улавливания

пыли, а именно: пылеосадительные камеры, осаждение в которых происходит под действием силы тяжести; циклоны, инерционные пылеуловители, работа которых основана на использовании сил инерции при изменении направления движения воздушного потока; матерчатые и сложные фильтры, в которых запыленный воздух фильтруется через ткань, слой бумаги, через металлические сетки, в которых улавливание пыли происходит вследствие застревания и прилипания частиц; электрофильтры, в которых под действием электрического поля высокого напряжения частиц получают заряд, перемещаются и оседают на поверхности осадительного электрода.

Проведен обзор области использования пылеулавливающего оборудования, с учетом климатических условий нашего региона. В результате анализа установлено, что наиболее эффективным и рациональным средством борьбы с пылью в условиях отрицательных температур является метод аспирации. Эти исследования позволили произвести выбор рационального метода борьбы с запыленностью воздушной среды, а именно метод аспирации источников пылевыделения, который позволит исключить вторичные источники пыления и утилизацию уловленной таким образом пыли.

Список литературы

1. В.Н. Ужов. Очистка промышленных газов от пыли. -М.: Химия, 1981

Сополимеризация индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы $TiCl_4-AlEt_2Cl$

Е. И. Ионова, Е. Б. Зяббарова

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, А. А. Ляпков
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
evgenya_nesquik@mail.ru*

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов — этилена и пропилена — образуется большое количество побочных продуктов, называемые жидкими продуктами пиролиза. Одним из перспективных направлений использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС).

НПС являются эффективными заменителями дорогих и дефицитных продуктов природного происхождения, находят все более широ-

кое применение в различных отраслях промышленности: лакокрасочная, целлюлозно-бумажная, резинотехническая, строительная [1].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих основу фракций жидких продуктов пиролиза. Мы исследовали сополимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза — дициклопентадиена (ДЦПД) с инденом, присутствующим практически во всех фракциях жидких продуктов пиролиза.

Для решения поставленной цели использовали моделирование процесса получения НПС путем проведения сополимеризации индена и дициклопентадиена, взятых в различных соотношениях с концентрацией 0,143...1,154 моль/л. Сопolíмеры получали растворной катионной полимеризацией под действием каталитической системы $TiCl_4-AlEt_2Cl$ (1 : 1 моль) в адиабатическом реакторе смешения объемом 100 мл снабженном мешалкой и термодатчиком. Изучение кинетики сополимеризации осуществляли с помощью термометрического метода, поскольку при проведении процесса в адиабатическом реакторе при небольшом перепаде температур термометрическая кривая является и кинетической кривой тоже [2]. В результате эксперимента были получены термометрические кривые, преобразование которых в полулогарифмические кривые позволило рассчитать наблюдаемые константы скорости сополимеризации по которым был определен состав сополимера. По кривой состава сополимера были рассчитаны константы сополимеризации [3], значения которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Расчетные значения констант сополимеризации r_1 (инден) и r_2 (ДЦПД)

Метод определения	r_1	r_2	Коэффициент корреляции
Файнемана — Росса правый	0,13±0,01	0,9±0,2	0,996
Файнемана — Росса левый	0,08±0,05	0,79±0,02	0,999
Келена — Тюдеша	0,11±0,03	0,8±0,1	0,986
Езрилева — Брохиной — Роскина	0,12±0,03	0,82±0,07	0,999

Полученные значения констант сополимеризации дают произведение $r_1 \cdot r_2 \ll 1$, таким образом, оба мономера входят в состав сополимера в эквимольных количествах и при этом звенья располагаются упорядоченно, чередуясь вдоль полимерной цепи [4].

Экспериментальная установка позволила также рассчитать тепло-выделение в системе по уравнению теплового баланса, подобно описанному в [2]. Рассчитанные значения показали, что при сополимеризации происходит снижение тепловыделения во всем диапазоне состава по сравнению с таковыми величинами для гомополимеризации дициклопентадиена и индена, и определяется соотношением теплот присоединения своих и чужих мономерных звеньев.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. 312 с.
2. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. // Изв. Томского политехнического университета. 2009. Т.314. №3. С.106–111.
3. Ровкина М.Н., Ляпков А.А. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Томск.: Издательство Томского политехнического университета, 2007. 132 с.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 616 с.

Высокоповерхностные углеродные нановолокна перистой морфологии

Л.В. Комарова, И.А. Стрельцов

*Научный руководитель — к.х.н. доцент И.В. Мишаков
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 5, lkomarova@list.ru*

Экологические проблемы больших городов требуют решения, т.к. без этого процесс их успешного социально-экономического развития невозможен. Одной из важнейших проблем является загрязнение атмосферы выбросами промышленных предприятий (окись углерода, окислы азота, сероводород, фенол, бензол, ацетон, соединения металлов и другие).

Существуют различные методы очистки воздуха и сточных вод, наиболее перспективным из которых являются адсорбционные методы. Материалы на основе углерода относятся к наиболее распространенным и эффективным адсорбентам. Разработка новых углеродных материалов (углеродные нановолокна и нанотрубки) с улучшенной адсорбционной ёмкостью по отношению к парам летучих органических соединений представляется актуальным и перспективным направлением использования наноструктурированных материалов для практических целей.

Наиболее распространенным способом получения углеродных нановолокон (УНВ) является каталитическое разложение углеводородов по механизму карбидного цикла. Основными параметрами, определяющими структуру углеродных нановолокон, при этом являются: состав катализатора, состав углеродного сырья и температура процесса.

Данный метод приобретает все большую актуальность благодаря возможности использования попутного нефтяного газа в качестве углеводородного сырья для получения УНВ и чистого водорода.

В настоящее время описано большое разнообразие морфологических типов УНВ, базовыми из которых являются коаксиально-конические, стопчатые и перистые нити. Среди всех типов УНВ следует выделить перистые волокна, отличительной особенностью которых является очень дефектная структура и большая удельная поверхность (до $300 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с классическими типами углеродных волокон ($50\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом, перистые нановолокна представляют значительный интерес для их использования в качестве эффективных адсорбентов.

Настоящая работа была направлена на исследование закономерностей образования углеродных нановолокон перистой морфологии. Испытания проводили с использованием никель-медных катализаторов, полученных методом механической активации оксидов. В качестве реакционного газа был взят пропан в различном соотношении с CH_4 и H_2 . Метан и водород добавляли для регулирования вклада реакции метанирования и исследования ее влияния на морфологические и текстурные характеристики материала.

Было установлено, что причина формирования дефектных углеродных наноструктур заключается в протекании реакции метанирования углерода. Она приводит к нарушению процесса формирования организованных форм углерода и увеличению степени его дефектности, вплоть до полного исчезновения волокнистого характера отложений. Управляя сопутствующим процессом метанирования, можно влиять на текстуру и морфологию волокон, образующихся при разложении углеводородов.

Список литературы

1. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла // Кинетика и катализ, 2008, том 49, №6, с. 916–921.
2. Буянов Р.А., Чесноков В.В. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа // Катализ в промышленности. 2006. Вып. 2. С. 3–15.

3. Буянов Р.А., Чесноков В.В. «О процессах, происходящих в металлических частицах при каталитическом разложении на них углеводов по механизму карбидного цикла» // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005, № 13, с. 37–40.
-

Электродиализ в технологии сорбционной очистки сточных вод от анионного ПАВ — некаля

О.В. Куренкова

*Доктор химических наук, профессор, Г.В. Славинская
Воронежский государственный архитектурно-строительный
университет, г. Воронеж, 394006, ул. 20 лет Октября, д. 84,
kovov84@mail.ru*

Некаль является токсичным веществом, которое применяется в промышленном производстве. Он попадает в водоносные подземные горизонты или в воду открытых водоемов с неочищенными производственными сточными водами. Одной из важных экологических проблем является обеспечение населения безопасной питьевой водой. Поэтому в настоящее время уделяется много внимания предупреждению попадания АПАВ в водоемы.

Среди методов очистки воды от ПАВ наиболее эффективным является сорбционный. Чаще всего вещества такого класса извлекают из воды активными углями. Но анионные ПАВ типа некаля почти не поглощаются на этих сорбентах в связи с тем, что они существуют в водных растворах виде анионов — заряженных частиц, которые гидратируются молекулами воды, что препятствует сорбции. Нами выявлены аниониты, которые активно сорбируют некаль независимо от реакции среды сточной воды.

При очистке сточных вод методами сорбции обычно образуются новые сточные воды, так как для восстановления исчерпанной емкости поглощения аниониты регенерируют растворами щелочи. При этом в отработанных регенерационных растворах всегда имеется некоторое количество неиспользованной щелочи, так как обычно используется регенерант с избыточным количеством реагента. В процессе очистки воды от некаля фильтрацией сточной воды через слой анионита в Cl-форме нами установлено, что из 0,25 мол/л NaOH в регенерате остается примерно половина щелочи. В отработанном растворе содержится также вытесненный из анионита некаль и хлорид-ионы.

Нами испытана работа пилотной установки по сорбции некаля производительностью 1500 мл/ч. Она состояла из колонки с анионитом и трехкамерного электродиализатора с катионообменными мембранами.

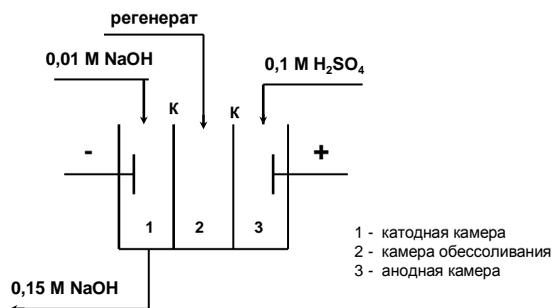
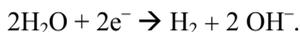


Схема электродиализной ячейки для выделения щелочи из регенерата

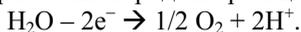
В среднюю камеру (№ 2) подается щелочной регенерат, содержащий некаль. Одна катионообменная мембрана (K₁) находится в Na-форме, вторая (K₂) — в H-форме. Ионы натрия из камеры № 2 перемещаются в камеру № 1 к катоду, где происходит разложение воды по реакции:



Выделяется молекулярный водород и образуется NaOH.

Регенерат после десорбции некаля из анионита содержал 0,12–0,13 моль/л NaOH. При плотности тока 10 мА/см² все количество щелочи было перенесено в катодную камеру (№ 1) за 30 мин.

В анодной камере (№ 3) происходит реакция разложения воды с выделением молекулярного кислорода по реакции:



Образовавшиеся ионы водорода через мембрану K₂ из камеры № 3 мигрируют в камеру № 2, где замещают выведенные из нее ионы натрия, поэтому щелочность регенерата снижается. По достижении величины pH ~7–8 процесс прекращали. При этом вся неиспользованная щелочь оказывалась в камере 1. Раствор NaOH с концентрацией ~ 0,15 моль/л доукрепляли сухим порошком щелочи и использовали вторично.

В этой схеме отсутствует сброс щелочных сточных вод и некаля, так как его нейтральный раствор с содержанием NaCl можно использовать в технологии получения пористого бетона.

Применение комплексов тетрахлорида титана с акрилонитрилом в синтезе нефтеполимерных смол

Е.А. Кустова

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Л.И. Бондалетова
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, проспект
Ленина, д. 30, Picha13@sibmail.com*

Синтетические аналоги некоторых натуральных продуктов: растительных масел или древесных смол представляют собой углеводородные нефтеполимерные смолы, которые наряду с достоинствами обладают и некоторыми недостатками. С целью улучшения физико-механических свойств нефтеполимерных смол (НПС) и расширения областей их использования проводят направленную химическую модификацию нефтеполимерных смол.

Ранее была показана возможность радикальной сополимеризации жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья с акрилонитрилом (АН). Также известно о получении модифицированных смол сополимеризацией фракции пиролиза с акриловыми мономерами катионной сополимеризацией, при этом сомомеры участвуют в процессе в виде комплекса с тетрахлоридом титана (ТХТ).

Цель работы — исследовать комплексы тетрахлорида титана и акрилонитрила с помощью спектральных методов и их возможность участвовать в синтезе модифицированных НПС.

При добавлении к акрилонитрилу тетрахлорида титана происходит образование окрашенных соединений, в ЯМР ^1H -спектрах которых наблюдается смещение в слабое поле сигналов олефиновых (3а, 4а) протонов акрилонитрила (табл. 1), что подтверждает образование комплексов. Смещение сигналов протонов в слабое поле для комплекса АН : ТХТ эквимольного состава (ТА1) более значительно по сравнению с комплексом состава 2 : 1 (мольн.) (ТА2).

Для определения состава комплексов использовали УФ-спектроскопию, метод «изомольных серий». Растворы АН и ТХТ готовили в хлороформе с концентрацией 0,0017 моль/л и мольным соотношением АН : ТХТ равным 1 : 4; 2 : 3; 1 : 1; 2 : 1; 3 : 2; 4 : 1. Оптическую плотность полученных растворов измеряли в диапазоне длин волн 280–400 нм (рис. 1).

Зависимости оптической плотности от содержания АН в исходных растворах свидетельствуют об образовании комплексов АН : ТХТ состава 1 : 1 и 2 : 1 и подтверждают результаты ЯМР ^1H -спектроскопии (табл. 1).

Полученные комплексы использовали в качестве катализатора в синтезе НПС. Полимеризацию непредельных соединений фракции С₉

Таблица 1 — Значения химических сдвигов протонов в молекуле АН и комплексах АН–ТХТ

Вещество	Значения химических сдвигов δ протонов, м.д.	
	3а	4а
АН	5,621	6,126
Комплекс ТА2	5,847	6,451
$\Delta\delta^*$	0,226	0,325
Комплекс ТА1	5,885	6,512
$\Delta\delta^*$	0,264	0,386

*Разность химических сдвигов протонов мономера и комплекса

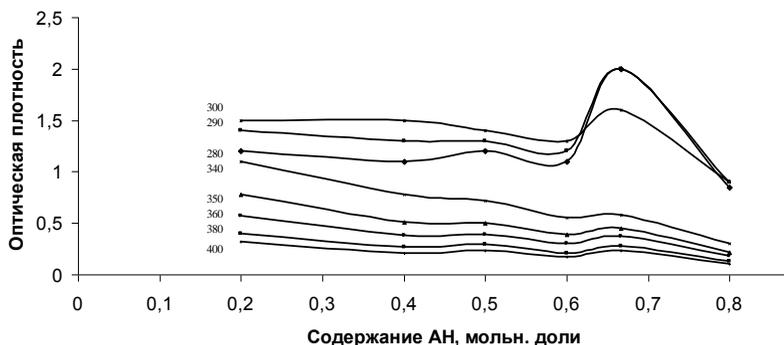


Рисунок 1 — Зависимость оптической плотности от содержания АН

жидких продуктов пиролиза проводили при температуре 80 °С под действием комплексов ТА1 и ТА2. Количество комплекса рассчитано в соответствии с загрузкой 10 % модифицирующего агента АН. В результате полимеризации были получены модифицированные смолы, содержащие звенья акрилонитрила, с выходом 50–65 % в течение 20–25 мин. Наличие звеньев АН в составе полученных смол доказано ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопией.

Результаты исследования показывают, что комплексы ТХТ и АН способны инициировать процесс полимеризации непредельных соединений фракции С₉, приводящий к получению модифицированных НПС.

Синтез олигомерных плёнкообразующих с использованием каталитических систем на основе хлоридов титана и алюминия

А. В. Лымарева

*Научный руководитель — Е. П. Фитерер, к.х.н., ст. преподаватель.
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, проспект
Ленина, д. 30, E-mail: lumareva8815@mail.ru*

Введение в эксплуатацию крупнотоннажных этиленовых установок, привело к увеличению выработки жидких продуктов пиролиза (фракций C₈–C₉), содержащие до 50 % непредельных углеводородов при полимеризации которых можно получать нефтеполимерные (олигомерные) смолы (НПС). Благодаря хорошей растворимости в ароматических растворителях, высших спиртах, высокой кислото- и щелочестойкости, хорошей совместимости с окисленными растительными маслами и алкидными смолами, НПС нашли применение в лакокрасочной, целлюлозно-бумажной промышленности.

В данной работе предложен способ получения НПС с использованием каталитических систем на основе четыреххлористого титана и треххлористого алюминия, в присутствии оксида пропилена.

В качестве исходного сырья использовали фракцию C₉ ОАО «Ангарский завод полимеров» (ТУ 2451-321-05742746-97, с изм. 1), (табл. 1.).

Таблица 1. Основные качественные показатели фракции C₉

Плотность, кг/м³	950
Йодное число, г I ₂ /100 г, не менее	40,0
Молекулярная масса	113
Температура кипения, °С начало, не ниже	110
50 % объёма перегоняется, не выше конец, не выше	175 210

Полимеризацию непредельных соединений фракции C₉ проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой, в среде азота, при температуре 40 ± 2 °С для TiCl₄–C₃H₆O и AlCl₃–C₃H₆O, 22 ± 2 °С для TiCl₄–AlCl₃–C₃H₆O. Выход и свойства полученных олигомеров определяли согласно стандартным методикам [1, 2], результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики НПС

Показатель	Каталитическая система				
	Ti(Al) : C ₃ H ₆ O, 1 : 1 (мольн.)		TiCl ₄ : AlCl ₃ : C ₃ H ₆ O, (мольн.)		
	TiCl ₄	AlCl ₃	1,0:0,2:1,0	1,0:0,3:1,0	1,0:0,5:1,0
Цвет 50 % р-ра НПС по ИМШ, мг I ₂ /100 мл KI	> 900	500	150	300	300
Адгезия, балл	4	4	3	4	4
Температура раз- мягчения, °С	67	68	78	59	52
Время высыхания 50 % р-ра НПС до степени 3, мин.	43	49	28	32	35
Бромное число, г Br ₂ /100 г НПС	28	32	31	39	49
Молекулярная мас- са, у. е.	380	420	680	480	400
Выход НПС, %	22,5	21,7	57,9	36,6	28,5

Сравнивая характеристики НПС можно увидеть, что смолы, полученные с использованием каталитической системы TiCl₄-AlCl₃-C₃H₆O в мольном соотношении 1,0 : 0,2 : 1,0 обладают большей молекулярной массой, повышенной адгезией и температурой размягчения. Анализ цвета полученных НПС по ИШМ позволяет заключить, что использование каталитической системы TiCl₄-AlCl₃-C₃H₆O приводит к получению более светлых продуктов. Следует отметить, что высушенные пленки 50 %-х растворов НПС прозрачные, однородные без посторонних включений.

Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования каталитической системы TiCl₄-AlCl₃-C₃H₆O в технологии получения олигомерных пленкообразующих, как из модельных смесей сомономеров, так и из технических смесей, образующихся при высокотемпературной переработки углеводородов нефти и газа.

Список литературы

1. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза. — М.: Химия, 1982. — 237 с.
2. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. — М.: Высшая школа, 1987. — 264 с.

Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции

А.А. Мананкова, Е.В. Волчок

*Научный руководитель — к.х.н., доцент В.Г. Бондалетов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
volchello777@mail.ru*

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо газообразных продуктов — этилена, пропилена — также образуется большое количество побочных жидких продуктов пиролиза (ЖПП). ЖПП разделяют на узкие фракции, в которых концентрируются непредельные и ароматические углеводороды. Одним из перспективных направлений в переработке ЖПП является получение нефтеполимерных смол (НПС) [1].

НПС занимают особое место среди синтетических заменителей пищевого сырья (растительных масел в лакокрасочных материалах, альбумина в производстве древесноволокнистых плит), широко используются как компонент для производства клеевых композиций в производстве обуви, в производстве РТИ и искусственных кож; в качестве эффективных пластификаторов вместо кумароно-инденовых смол и канифоли [2].

В качестве объекта исследования выбрана фракция жидких продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим» с повышенным содержанием дициклопентадиена (ДЦПД) — более 50 %.

Целью данной работы является исследование олигомеризации дициклопентадиеновой фракции (ДЦПДФ) с использованием модифицированных каталитических систем на основе алкоксидов титана. Выбор катализатора обусловлен поиском способов получения НПС с улучшенными эксплуатационными свойствами и возможностью проведения низкотемпературной полимеризации.

Для достижения поставленной цели были синтезированы НПС на основе моноалкокситрихлоридов титана. Моноалкокситрихлориды титана получали путем добавления к четыреххлористому титану в одном случае фенилглицидилового эфира (ФГЭ), а в другом — абсолютного изопропилового спирта. Соотношение компонентов — 1:1.

Полимеризацию подготовленной дистилляцией ЦПДФ осуществляют в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником, при температурах 20, 40, 60, 80 °С в течение 60 минут.

Ранее установлено, что добавление алюминийорганического соединения в качестве сокатализатора олигомеризации позволяет получать НПС более высокого и стабильного качества [3]. Следующим этапом работы стало проведение синтезов НПС с использованием каталитического комплекса на основе моноалкокситрихлоридов титана и диэтилалюминийхлорида $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при мольном соотношении 1:1.

По данным, приведенным в таблице видно, что использование каталитического комплекса с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ значительно увеличивает выход НПС. При синтезе НПС с добавлением абсолютного изопропилового спирта выход смолы также увеличивается за счет дополнительного протонирования олефина и инициирования роста цепи.

Таблица — Свойства НПС_{ЦПДФ}

Температура, °С	Катализатор							
	$\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl})\text{Cl}_3$		$\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl})_2\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$		$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{Cl}_3$		$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	
	Выход, % мас.	Цвет 30 % р-ра НПС, мг $\text{I}_2/100$ мл KI	Выход, % мас.	Цвет 30 % р-ра НПС, мг $\text{I}_2/100$ мл KI	Выход, % мас.	Цвет 30 % р-ра НПС, мг $\text{I}_2/100$ мл KI	Выход, % мас.	Цвет 30 % р-ра НПС, мг $\text{I}_2/100$ мл KI
20	17	50	19	30	10	40	20	10
40	20	60	22	40	15	50	35	15
60	23	80	25	50	18	70	45	20
80	24	150	27	80	20	80	50	25

Были определены физико-химические свойства полученных смол и пленок на их основе. Использование моноалкокситрихлоридов титана в качестве катализатора позволяет получать глянцевые ровные покрытия с адгезией 1 балл, эластичностью < 1 мм, прочностью на удар 10 см. Добавление каталитической системы на основе моноалкокситрихлорида титана и диэтилалюминийхлорида приводит к получению матовых пленок, но при этом увеличиваются ударопрочностные характеристики покрытий до 20 см.

Список литературы

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы, М: Химия, 1988. 142 с.
2. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. М.: Химия, 1965. 156 с.
3. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. №10. с. 101–104.

Химические формы нахождения урана в объектах окружающей среды реки Шу

И.В. Матвеева, Ш.Н. Назаркулова, Б.С. Сатыбалдиев

*Научный руководитель — д.х.н., проф. М.М. Буркитбаев
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Казахстан, аль-Фараби, 71, ilona.matveyeva@mail.ru*

Введение

В 1942 г. Ферми был создан первый атомный реактор, в котором удалось осуществить цепную реакцию деления ядер урана. Уран является единственным видом топлива для атомной энергетики, поэтому спрос на него является относительно стабильным и предсказуемым.

На современном этапе в Казахстане урановая промышленность представляет собой быстро развивающуюся отрасль химико-металлургической промышленности, активная деятельность которой приводит к изменению химических форм нахождения урана в объектах окружающей среды, что в свою очередь может привести к увеличению миграционной способности урана.

Теоретическая часть

В настоящей работе проведено определение форм нахождения урана в объектах окружающей среды реки Шу, на территории долины которой расположено несколько технических площадок, где проводилась добыча и переработка урановых руд. Исследуемый участок долины реки Шу (от г. Токмак до г. Шу) характеризуется большой плотностью населения. Значительная часть воды реки используется на орошение, что приводит к значительному изменению химического состава воды. Так в работе [1] водные запасы реки Шу отнесены к 3 классу («умеренно загрязненные»). Таким образом, изучение химических форм нахождения урана в объектах окружающей среды долины реки Шу является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Определение форм нахождения урана в воде проводилось расчетным методом, исходя из концентраций комплексообразующих ионов и общей концентрации урана с учетом констант устойчивости комплексных соединений урана. Для этого экспериментально был проведен общий химический анализ воды и альфа-спектрометрическое определение изотопов урана с предварительной радиохимической подготовкой (соосаждение урана на гидроксиде железа (III), экстракцию трибутилфосфатом и электроосаждение на стальной диск). Определение форм нахождения урана в образцах почв проводилось методом селективного выщелачивания, описанным в работе [2]. Изотопный

состав урана в вытяжках из образцов почв определяли альфа-спектрометрическим методом после соответствующей радиохимической подготовки. Измерения полученных счетных образцов проводились на 8-камерном альфа-спектрометре “Alpha-analyst” фирмы Canberra.

Результаты и их обсуждение

Основные ионы в воде реки Шу — ионы кальция и гидрокарбонат-ионы. Концентрация урана в воде вниз по течению реки Шу возрастает от 9,2 мкг/л до 19,1 мкг/л, что превышает международный нормативный уровень химической токсичности урана, равный 15 мкг/л. Согласно результатам расчета основной формой нахождения урана в воде на всем исследуемом участке является $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ (71,08–77,43 %), в меньшей степени присутствует $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (20,91–27,99 %) и $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$ (0,93–1,66 %). Полученные формы нахождения урана являются хорошо растворимыми комплексными соединениями урана в воде, что обуславливает их повышенную миграционную способность.

В почвах уран в основном находится в составе глинистых минералов (от 37 до 70 %), с гидратированными ионами железа и марганца (от 11 до 29 %), а также с карбонатами (от 19 до 22 %). Более 40 % урана района села Камышановское связано с органическим веществом, т.к. почва данного района характеризуется высоким содержанием гумуса.

Таким образом, полученные результаты по формам нахождения урана в почвах показали, что уран преимущественно зафиксирован в геохимически-инертных фракциях, что свидетельствуют о низкой миграционной способности.

Список литературы

1. Информационно-аналитический обзор по пяти экологическим вопросам Республики Казахстан, май 2009 г.
2. Burkitbayev M., Conway, H. Jimenes Napoles, Y. Kuyanova, L.Leon Vintro, P.I. Mitchell, N.D. Priest, L. Pourselot, P.Stegnar, B.Salbu and B.Uralbekov. The solid speciation of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{238}U and $^{239,240}\text{Pu}$ in surface soils from sites of special radiological interest in Kazakhstan.// Eurasian Chemico-Technological Journal, Vol. 1 (2009).

Влияние шлаковых отвалов металлургических предприятий на объекты гидросферы (на примере металлургического производства завода ЮрМаш)

М.А. Мельниченко, Н.А. Фадеева, Е.С. Торосян

*Научный руководитель — к.пед.н., доцент В.Ф. Торосян
Юргинский технологический институт (филиал) Национального
исследовательского Томского политехнического университета,
г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, torosjanepno@mail.ru*

Металлургические шлаки — это основная масса отходов металлургических процессов. Они являются продуктами высокотемпературного взаимодействия компонентов исходных материалов. Химический состав и структура металлургических шлаков изменяются в зависимости от состава пустой породы, особенностей металлургического производства, условий охлаждения и др. Шлаковый режим, определяемый количеством и составом шлака, оказывает влияние на качество стали, стойкость футеровки и производительность сталеплавильного агрегата. В процессе выплавки стали шлак выполняет несколько важных функций: связывает все оксиды, образующиеся в процессе окисления примесей; служит передатчиком кислорода из печной атмосферы к жидкому металлу; участвует в передаче тепла металлу; защищает металл от насыщения газами, содержащимися в атмосфере печи.

На металлургическом производстве завода ЮрМаш за год производится около 23000т стали, выплавленной в электропечах, шлака ~2800т, т.е. на каждого жителя г. Юрги приходится около 19 кг металлургического шлака. Наибольшее негативное воздействие шлаковые отвалы оказывают на водные объекты — подземные и поверхностные воды р. Томь. С поверхностным стоком загрязняющие вещества поступают в поверхностные воды р. Томь, изменяя их химический состав, увеличивая концентрацию сульфат-иона до 71, 4 мг/дм³, железа общего до 1,5 мг/дм³, содержание марганца в 5 раз. Атмосферные осадки инфильтруются через тело отвала, насыщаются водорастворимыми компонентами и загрязняют грунтовые воды. Влияние отвала на атмосферу и грунт зависит от зернового состава складированных отходов и измельчения при длительном хранении. Пылевидные шлаковые частицы разносятся ветром на прилегающие территории, накапливаются в верхнем слое почвы. Анализы снега на территории промышленной зоны завода ЮрМаш показали превышение ПДК Mn^{2+} (по воде) в 10 раз. Вопросы влияния шлаковых отвалов металлургических предприятий на объекты гидросферы, эмиссия загрязняющих веществ из шлаков в водные объекты в настоящее время изучены недостаточно,

отсутствует системный подход к данной проблеме, позволяющий оценить их реальную экологическую опасность.

Целью данного исследования является комплексная оценка воздействия металлургических шлаковых отвалов на объекты гидросферы (на примере металлургического производства завода ЮрМаш).

Известно, что химический состав шлака является важной характеристикой для оценки гидравлической активности шлака. Сравнительный анализ качественного и количественного состава шлака был выполнен для ~ 370 плавок и выявил в нем следующие оксиды: кислотные (SiO_2 , TiO_2 , SO_3 , V_2O_5 и др.), основные (CaO , K_2O , MgO , MnO и др.) и амфотерные (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) Корреляционный анализ выявил тесную связь между количественным соотношением компонентов Fe_2O_3 и CaO ; Fe_2O_3 и Cr_2O_3 ; Fe_2O_3 и SO_3 . Выявление эмиссии ионов тяжелых металлов (ТМ) Mn^{2+} и Fe^{3+} в модельные водные среды выполнялось по времени: 2 суток, 4 суток, 6 суток, 9 суток, 30 суток. Модельные водные среды — это 300мл H_2O дистиллированной и 150 г шлака. Водная вытяжка из тела отвала шлака характеризуется щелочной реакцией среды ($\text{pH} = 9,5-12,5$), высокой общей минерализацией. Анализ количества эмиссионных ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в растворе определяли методом фотоколориметрии. В результате эксперимента было выявлено снижение эмиссии ТМ через 6 суток и практически закончилось на 30 сутки. Изменяя pH модельного раствора от 7 до 4,5 (ацетатно-аммонийный буферный раствор), мы также выявляли эмиссию ТМ из шлаков в водную среду. При этом эмиссия Mn^{2+} и Fe^{3+} уже снижалась на 4 сутки.

Комплексный анализ состояния металлургических шлаковых отвалов позволил установить их негативное воздействие на поверхностные воды р. Томь.

Список литературы

1. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Блинов С.М. Влияние отходов металлургического производства на состояние р.Чусовой. Геодинамика и геоэкология: материалы международной конференции Архангельск, 199. 227–229 С.
 2. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник: учеб. пособие / А.С. Тимонин; Моск. гос. ун-т инж. экологии. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. –1020 с.
-

Каталитическое окисление метанола в водных растворах на ураноксидном катализаторе

Т.А. Никитина

*Научный руководитель — старший преподаватель М.В. Бренчугина
Северский технологический институт — филиал ФГОУ ВПО
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
636036, Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический, 65,
n-tatyanka@mail.ru*

В настоящее время все большее внимание уделяется проблемам загрязнения окружающей среды. При работе любого промышленного объекта образуются отходы, утилизация которых порой обходится дороже, чем стоимость готовой продукции. Данная работа посвящена исследованиям процесса глубокой очистки производственных вод газоконденсатных месторождений (ГКМ) от органических веществ, в частности, от метанола.

Целью данной работы является исследование процесса глубокого каталитического окисления метанола в водных смесях с применением ураноксидных катализаторов.

Для этого планировалось решить следующие задачи:

- изучить существующую литературу по данному вопросу;
- приготовить ураноксидные катализаторы на основе оксида алюминия;
- исследовать каталитические свойства приготовленных катализаторов путем окисления метанола в водных растворах.

Уникальные свойства системы U–O являются весьма привлекательными для катализа. В работах Г.Дж.Хатчингса [1], исследованы каталитические свойства оксидов урана в реакции низкотемпературного каталитического окисления летучих органических соединений. Показана возможность практически полной (99,9 %) конверсии летучих органических соединений на ураноксидных катализаторах при 100 % селективности по CO₂ при температуре 300–400 °С. Ураноксидные катализаторы сохраняют высокую активность в присутствии примесей сернистых соединений и паров воды. Обладают повышенной термической стабильностью.

Анализ литературы позволяет заключить, что существует большое число химических процессов, эффективно протекающих с участием катализаторов на основе оксидов урана [2]. Благодаря возможности синтезировать смешанные многокомпонентные ураноксидные катализаторы, они успешно применяются в промышленных процессах окисления.

Сырьем для производства катализаторов на основе оксидов урана может служить обедненный гексафторид урана, значительные количества которого накоплены на предприятиях атомной энергетики.

Ураноксидные катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, готовят методом пропитки сферического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (размером гранул 1,0–1,6 мм), водными растворами нитрата уранила ($\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Катализатор после пропитки высушивали при 100 °С и прокаливали при температурах 600, 800, 900 °С в течении 4 ч или при 1000 °С в течении 3 ч. Содержание урана в оксидных катализаторах $\text{UO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ рассчитывали как количество элемента U в мас. % [2]. Приготовленные катализаторы содержали 0,5 или 2 мас. % U.

Исследования проводили с использованием реальных производственных стоков газоконденсатных месторождений, содержащих 1,5 масс.% метанола, серу, неорганические соли и нефтяные фракции (менее 1 мас. %).

Эксперименты проводили на установке со стационарным слоем катализатора. Метод анализа конечных продуктов на выходе из реактора — газохроматографический. Исследования проводили на реальных производственных растворах ГКМ, содержащих 2 мас.% метанола, серу, неорганические соли и нефтяные фракции (менее 1 мас. %). Продолжительность контакта смеси с катализатором составляла 0,9 с. Проведенные исследования показали, что в диапазоне температур от 350 до 450 °С метанол с исходной концентрацией 2 мас.% в водном растворе окисляется до ПДК (3 мг/дм³). При этом наблюдается образование интермедиатов — муравьиной кислоты и формальдегида.

Список литературы

1. Hutchings G.J. Taylor S.H. // *Catalysis Today*. 1999. — v.49 — p.105
2. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В., Шикина Н.В., Керженцев М.А., Рогов В.А., Ушаков В.А. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // *Кинетика и катализ*, 2007. — том 48 — с. 544–553.

Исследования по модификации древесных опилок для получения сорбционного материала

В.М. Осокин, Н.П. Радченко, А.С. Озерская

*Научный руководитель — к.т.н., доцент В.А. Солин
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова*

Современные темпы развития технологий обработки поверхностей и нанесения гальванических покрытий зачастую приводят к значительному загрязнению окружающей среды посредством образования токсичных стоков. В связи с этим в настоящее время особое внимание уделяется проблеме загрязнения окружающей среды соединениями тяжелых металлов, которые обладают высокой токсичностью и способностью к аккумуляции в окружающей среде.

Из методов, используемых для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод, наиболее часто используется адсорбционный, так как он позволяет добиться высокой эффективности в очистке низкоконцентрированных стоков. Однако этот способ является достаточно дорогостоящим ввиду высокой стоимости сорбентов. Поэтому актуален поиск новых, недорогих сорбентов, например, на основе модифицированных древесных опилок и бентонитовых глин.

Ранее проведенные исследования по изучению сорбции ионов меди модифицированными опилками показали, что от вида модификатора зависит сорбционная емкость опилок. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на выявление наилучшей древесной основы для получения сорбента. Для этого были изучены степень вымывания бентонита и сорбционная емкость по отношению к ионам меди материалов, приготовленных на основе сосновых опилок с использованием модификаторов: 1 н, 0,5 н растворов соляной, 5 % растворами ортофосфорной кислоты и гидроксида натрия.

Для изучения степени вымывания бентонита навеску сорбента массой 1 г в течение 40 минут выдерживали в 10 мл дистиллированной воды при периодическом встряхивании, после чего полученная суспензия отфильтровывалась и высушивалась при температуре 90 °С до постоянной массы, затем сорбент взвешивали. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Вымываемость бентонита из различных материалов на основе различных модификаторов

Модификатор	Потери материала при фильтровании, %
1 н раствор соляной кислоты	15

Модификатор	Потери материала при фильтрации, %
0,5 н раствор соляной кислоты	10
5 % раствор ортофосфорной кислоты	17

Как видно, максимальная вымываемость наблюдается у материалов, приготовленных с использованием в качестве модификатора 5 %-го раствора ортофосфорной кислоты.

Для определения сорбционной емкости материалов в статических условиях были наведены модельные растворы с содержанием ионов меди от 10 до 1000 мг/л. В каждый раствор добавлялось по 1 г сорбента. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение нескольких часов. Затем производилось отстаивание суспензии в течение 10 часов и анализ осветленного раствора на ионы меди фотоколориметрическим методом.

Результаты исследований по изучению сорбционной емкости по отношению к ионам меди сорбционного материала представлены на рисунке 1.

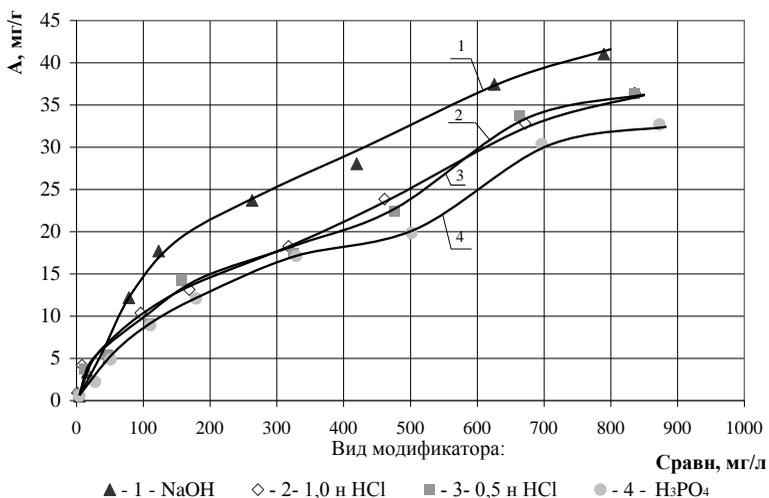


Рисунок 1 — Зависимость сорбционной емкости (А) материала от равновесной концентрации (Сравн) ионов меди в растворе

Наибольшей сорбционной емкостью обладает материал из модифицированных раствором гидроксида натрия опилок, емкость которого составляет 41 мг/л. Однако, он способен значительно разрушаться в водной среде, что затрудняет его практическое использование. У материала, приготовленного на основе модифицированных растворами

соляной кислоты опилок, схожая сорбционная емкость, достигающая 35 мг/л. Таким образом, в качестве древесной основы для получения сорбента эффективно применять опилки модифицированные 0,5 н раствором соляной кислоты.

Токсичность дыма и его вредное воздействие на окружающую среду

Н.В. Паньшина, О.О. Погодаева

*Научный руководитель — Г.В. Плотникова, к.х.н., доцент кафедры
пожарно-технической экспертизы*

*Федеральное государственное общеобразовательное учреждение
высшего профессионального образования Восточно-Сибирский
институт МВД России, Лермонтова, 110, 664074,
Stepanida12@mail.ru*

Полимерные материалы получили широкое применение в строительстве благодаря целому ряду положительных свойств: малой средней плотности, высоким прочностным характеристикам и коэффициенту конструктивного качества, низкой теплопроводности, высокой химической стойкости, сопротивляемости истирающим воздействиям и технологичности [1].

Пластмассовые изделия можно склеивать как между собой, так и с другими материалами (металлом, деревом и т. п.), поэтому из них изготавливают различные комбинированные клееные строительные изделия и конструкции.

Применение полимерных материалов в строительстве имеет многочисленные положительные стороны. В то же время практически все эти материалы обладают характерной особенностью — высокой токсичностью продуктов горения, значительной степенью задымления помещения, быстрым приростом среднеобъемной температуры. Следовательно, увеличение темпов производства данных материалов приводит к приросту численности пожаров и экономического ущерба от них [2].

Причиной большинства смертей или причинения ущерба здоровью людей при пожаре является вдыхание дыма, а не ожоги от воздействия пламени. Асфиксия представляет собой основной механизм интоксикации, которая развивается за счет лишения организма кислорода, и как следствие вдыхания угарного газа, а в некоторых случаях, — вдыхания синильной кислоты [3]. Другим основным механизмом токсиче-

ского воздействия является вдыхание сажи и других продуктов сгорания, раздражающих дыхательные пути.

По своему определению дым — парогазоаэрозольный комплекс. В его составе находятся твердые частицы сажи, жидкие частицы смолы, влаги, аэрозолей конденсации выполняющих транспортную функцию для токсичных веществ при дыхании [4].

Полимерные материалы, применяемые для отделки помещений, характеризуют по их дымообразующей способности, которую оценивают по коэффициенту дымообразования, определяемому экспериментально в дымовой камере. Вещества и материалы в зависимости от численного значения коэффициента дымообразования подразделяются на группы: с высокой, умеренной и малой дымообразующей способностью.

Объем выделившегося дыма, его плотность и токсичность зависят от свойств горящего материала и от условий горения. При горении твердых материалов в огне происходит выделение летучих горючих паров, их воспламенение над огнем вызывает появление столба пламени и горячих дымовых газов, которые благодаря тому, что их плотность ниже плотности холодного окружающего воздуха, перемещаются вверх.

На базе испытательной пожарной лаборатории (ИПЛ) г. Иркутска были проведены испытания панелей стеновых поливинилхлоридных марки ЖО-ПСт-В, предназначенных для внутренней отделки всех типов зданий. Эти изделия изготавливаются методом экструзии из поливинилхлоридной непластифицированной композиции, состоящей из суспензионного поливинилхлорида, модификаторов, стабилизаторов, смазок, пленок и других технологических добавок.

По результатам исследования был сделан вывод о том, что стеновые панели поливинилхлоридной марки ЖО-ПСт-В обладают показателем пожарной опасности Г1 (т.е.слабогорючие) и дымообразующей способностью Д2 (с умеренной дымообразующей способностью). Данный материал пригоден для внутренней отделки всех типов зданий.

Список литературы

1. Чешко И.Д. Экспертиза пожаров. — С-Пб.: С-ПБИПБ МВД России, 1997 г. — С. 85
2. Трушкин Д. В., Аксенов И.М. Проблемы определения горючести строительных материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2001. № 4. — С. 3–8.
3. Штеренгарц Р. Я., Боярчук И. Ф., Сиряченко С. С. Об оценке опасности для человека летучих продуктов термоокислительной деструкции и горения полимерных материалов // Гигиена и санитария. № 4, 1984
4. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Дым>

Покрытия на основе нефтеполимерных смол

А. В. Петухова, Е. И. Ионова

*Научный руководитель — к.х.н., доцент А. А. Ляпков
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
annetpet@yandex.ru*

В настоящее время производство низших олефинов осуществляется пиролизом углеводородного сырья. Выход жидких продуктов пиролиза (ЖПП) при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20 %, поэтому существует необходимость в разработке рентабельных и малоотходных процессов их переработки [1].

Одним из путей квалифицированного использования ЖПП является их олигомеризация с целью получения нефтеполимерных смол (НПС), являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Интерес к НПС обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природных продуктов [2].

За рубежом большинство НПС получают методом катионной олигомеризации, достоинствами которой является проведение процесса при низких температурах и атмосферном давлении, высокие скорости процесса и более высокая конверсия мономеров [3].

Целью настоящей работы является исследование свойств покрытий на основе полученных олигомеров из фракции C_9 производства ЭП-450 ООО «Ангарская нефтехимическая компания». С целью улучшения физико-механических свойств и увеличения выхода НПС, олигомеризацию фракции C_9 проводили в присутствии инициатора, представляющего собой смесь органического пероксида с кислотой Льюиса $TiCl_4$, поэтому в качестве инициатора олигомеризации использовали трихлор(2-хлорпропокси)титан — продукт взаимодействия тетрахлорида титана и оксида пропилена, взятые в мольном соотношении 1 : 1.

Олигомеризацию фракции C_9 , объемом 100 мл и с содержанием непредельных компонентов более 50 %, проводили в изотермическом реакторе, варьируя технологические условия процесса: подготовку фракции C_9 к синтезу, концентрацию каталитической системы, температуру синтеза.

Из полученных смол готовили покрытия толщиной 10 мкм на подложках различного типа, которые подвергали анализу. Полученные покрытия имели глянцевую гладкую поверхность от светло-желтого до ярко-желтого цвета. Анализ покрытий проводили по методикам [4]. Данные анализа представлены в таблице.

Таблица. Свойства покрытий на основе полученных олигомеров

Условия синтеза			Свойства покрытий*			
С _{КАТ} , %	Температура, °С	Время, мин	Прочность на удар, см	Адгезия, балл	Эластичность на изгиб, мм	Влагостойкость, %
Фракция С ₉ , очищенная перегонкой под уменьшенным давлением (~6,6 кПа)						
0,2	35	20	10 /< 3	2/4	1/1	100/50
0,4	35	120	- /< 3	2/2	1/1	100/70
0,8	50	120	- /< 3	2/3	1/1	100/50
Фракция С ₉ , осушенная СаСl ₂						
1,0	20	90	20 /< 3	1/4	1/1	100/10
1,0	35	90	40 /< 3	1/4	1/1	95/80
1,0	50	90	40 /< 3	1/3	1/1	100/100
Фракция С ₉ , осушенная СаСl ₂ , 90 мл+α-метилстирол, 10 мл						
1,0	20	144	- /< 3	1/2	1/1	100/90
1,0	35	120	40 /< 3	1/3	1/1	95/70
1,0	50	90	- /< 3	2/3	1/1	95/50
Фракция С ₉ , осушенная СаСl ₂ , 90 мл+октен, 10 мл						
1,0	20	144	5 /< 3	1/3	1/1	100/50
1,0	35	120	30 /< 3	1/4	1/1	100/50
1,0	50	90	40 /< 3	1/4	1/1	100/50

* по истечении 24/200 ч.

Из данных, представленных в таблице, видно, что прочные и эластичные, с высокой адгезией и влагостойкостью покрытия получают при осушенной фракции С₉ СаСl₂ и с добавками чистых мономеров α-метилстирола и октена. Таким образом, состав смеси, подвергаемый олигомеризации, влияет на вышеописанные свойства. При этом температура процесса также влияет на свойства покрытий.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: Химия, 1999. 312 с.
2. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. М.–Л.: Химия, 1965. 156 с.
3. Азанов Р.З. Синтез нефтеполимерных смол на основе пиролизных С₃-, С₉-, С₁₀-фракций углеводородов в присутствии каталитических комплексов AlCl₃. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 2003. 112 с.
4. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производств лаков и красок. М.: Высшая школа, 1987. 264 с.

Эффективность использования активных микробных культур, цеолитов и продуктов глубокой переработки торфа для детоксикации и биоремедиации нефтезагрязненных почв и воды

А.Д. Писарчук

*докт. биол. наук, зав. лабораторией, Н.Н.Терещенко
ГНУ СибНИИСХиТ Россельхозакадемии, Томская обл., г. Томск,
ул. Гагарина, 3; dipoil@mail.ru*

Нефть и нефтепродукты являются одними из распространенных и опасных загрязнителей окружающей среды. Загрязнение нефтью почвы сопровождается сильным негативным воздействием на растения главным образом из-за увеличения гидрофобности почвы и заполнения нефтью почвенных капилляров, а также прямого ингибирующего действия токсичных продуктов биodeградации нефти. В практике биоремедиации хорошо зарекомендовали себя мелиоранты на основе природных цеолитов и торфа [1], а также прием обработки семян бактериальными культурами, устойчивыми к токсичному действию ксенобиотиков [2].

Цель исследования — оценить влияние активных бактериальных культур, цеолитов и торфяного препарата на скорость очистки воды и нефтезагрязненной почвы с высоким уровнем фитотоксичности.

Исследования проводились на двух типах почвы (торфяной из Усинский р-она респ. Коми и черноземе южном из Самарской обл.) с исходным содержанием нефтепродуктов (НП) — 109,8 и 22,6 г/кг соответственно. Цеолит вносили, исходя из дозы 3т/га, культуру бактерий (*Pseudomonas*) — путем ежедневного, в течение первых 10 сут. опыта опрыскивания почвы. Титр бактериальной культуры — 10^7 кл/мл. Содержание остаточных НП в почве и воде определяли после экстракции хлороформом на спектрофотометре СФ-46, при $\lambda = 286$ нм [3].

Анализ содержания НП спустя 4 месяца от начала опыта показал, что наибольшую степень биodeградации нефти на обоих типах почвы обеспечило использование бактериального препарата. При очистке водной поверхности максимальный эффект обеспечило совместное использование цеолита и бактериальной культуры, что свидетельствует о перспективности исследований их комплексного применения не только для очистки от НП воды, но и почвы (таблица).

Анализ уровня фитотоксичности почвы в опыте выявил эффект ингибирования проростков пшеницы в вариантах с применением цеолита и бактерий. При этом биотесты с чистыми культурами микроорганиз-

мов, выделенных из почвы данных вариантов, показали, что большинство изолированных видов бактерий снижает всхожесть семян пшеницы в среднем на 16–20 %. Фитотоксические свойства микробных метаболитов в нефтезагрязненных почвах ранее также были отмечены А.В. Назаровым с соавт. [2].

Таблица — Влияние цеолита и бактериального препарата на интенсивность биodeградации нефти

Вариант опыта	Содержание НП, г/кг	Степень деградации нефти, %
Чернозем южный (исходное содержание нефти — 22,6 г/кг)		
Контроль	22,05 ± 5,50	2,44
Цеолит	11,94 ± 2,99	47,10
<i>Pseudomonas</i>	9,30 ± 2,32	58,66
Торфяная почва (исходное содержание нефти — 109,8 г/кг)		
Контроль	83,39 ± 20,85	24,03
Цеолит	65,09 ± 16,27	40,70
<i>Pseudomonas</i>	43,70 ± 10,93	60,20
Вода (исходное содержание нефти — 23,7 г/л)		
Контроль	17,60 ± 0,03	25,70
Цеолит	16,00 ± 0,05	32,50
Цеолит + <i>Pseudomonas</i>	15,42 ± 0,11	35,00
<i>Pseudomonas</i>	16,45 ± 0,10	30,60

Для снижения уровня токсичности поверхность торфяной почвы обработали в одном случае сухим торфяным препаратом, а в другом — жидкой культурой бактерий, устойчивых к ксенобиотикам.

Результаты обработки показали, что торфяной препарат и бактерии способны частично нейтрализовать токсическое действие микробных метаболитов, способствуя 89 и 67 %-му увеличению зеленой массы проростков пшеницы соответственно.

Таким образом, на основании предпринятых исследований можно сделать заключение о целесообразности применения цеолита, а также исследованных торфяного и бактериального препаратов для повышения эффективности очистки от НП водных поверхностей и биоремедиации нефтезагрязненных почв путем снижения их фитотоксичности.

Список литературы

1. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир, 2006. 504 с.

2. Назаров А.В., Иларионов С.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 1. С.60–65.
3. Груздякова Р.А. // Гигиена и санитария. 1993. № 3. С. 70–74.

Исследование и разработка метода получения калия нитрата особой чистоты

О.М. Полищук

Научный руководитель — к.х.н., заместитель директора по научной работе А.Г. Вендило

*ФГУП «ИРЕА», 107076, г. Москва, ул. Богородский вал, 3,
kop1232@yandex.ru*

Развитие новых отраслей промышленности предъявляют все более высокие требования по составу, содержанию примесей и гранулометрическому составу продукта.

В России калия нитрат производится только реактивных квалификаций (ч., ч.д.а., х.ч.) (ГОСТ 4217). Ключевые позиции в производстве калия нитрата чистых и высокочистых квалификаций занимают фирмы США, Швейцарии и Германии; фирмы Merck (Германия), Fluka (Швейцария) производят калия нитрат с содержанием большого числа примесей на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ масс. % каждой.

В связи с этим целью данной работы является поиск простых и наиболее эффективных методов глубокой очистки калия нитрата.

Среди известных в литературе методов очистки неорганических веществ, применительно к получению калия нитрата особой чистоты, наибольший интерес представляют кристаллизация из водных растворов, зонная плавка, экстракция, комплексообразование, ионный обмен, осаждение и соосаждение

Калия нитрат довольно хорошо растворим в воде, имеет положительный температурный коэффициент растворимости, и метод его изотермической кристаллизации из водных растворов может быть одним из наиболее простых и эффективных для получения продукта особой чистоты.

Степень чистоты получаемого продукта при этом зависит как от условий проведения кристаллизации и последующих вспомогательных операций (фильтрации, промывки), так и от характера примесей, присутствующих в растворе.

Основным препятствием, ограничивающим применение метода кристаллизации для глубокой очистки веществ, является изоморфизм

(изодиморфизм), способствующий образованию твердых растворов соединения примеси и основного вещества. Образование твердого раствора микро- и макрокомпонентов зависит от целого ряда физико-химических факторов, основными из которых являются: радиусы и заряды ионов, тип химической связи и параметры кристаллических решеток.

Для прогнозирования эффективности кристаллизационной очистки калия нитрата нами сопоставлены данные кристаллического строения его и сопутствующих элементов и фазовых равновесий в водно-солевых системах с их участием.

Анализ диаграмм растворимости в системах $\text{KNO}_3\text{--M}^{n+}(\text{NO}_3)_n\text{--H}_2\text{O}$, где M^{n+} — Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} при 25 °С указывает на отсутствие взаимодействия компонентов и возможность разделения калия нитрата и нитратов приведенных выше элементов. В области кристаллизации KNO_3 в рассмотренных системах не наблюдается образования твердых растворов и, следовательно, сопутствующие нитраты элементов будут концентрироваться в маточном растворе.

Анализ кристаллических структур показывает, что только KNO_3 кристаллизуется в ромбической сингонии и в водных растворах не может образовывать с нитратами железа (III), хрома (III), алюминия (III), кобальта (II), никеля (II), марганца (II), меди (II), свинца (II), стронция (II), бария, кальция и магния двойные соединения или твердые растворы.

Так как данные о характере взаимодействия калия нитрата с нитратами хрома (III), алюминия, магния и бария в водных растворах в литературе обнаружить не удалось, нами были изучены системы $\text{KNO}_3\text{--M}^{n+}(\text{NO}_3)_n\text{--H}_2\text{O}$ (M^{n+} — Cr^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) в широкой области концентраций при 25 °С. Методами построения диаграммы, химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что системы с Cr(III) , Al , Mg простого эвтонического типа, а с Ba — с образованием двойного соединения состава $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

С учетом изложенного экспериментально исследован процесс кристаллизации калия нитрата из водных растворов. Изучено влияние ряда параметров процесса кристаллизации (концентрация примеси, степень кристаллизации, промывка кристаллов и др.) на распределение примесей металлов.

Установлено, что изменение степени кристаллизации от 0,3 до 0,8 незначительно влияет на эффективность процесса очистки калия нитрата. Дополнительная промывка позволяет увеличить коэффициент очистки кристаллов KNO_3 от вышеуказанных примесей.

На основании выполненных исследований разработана технологическая схема процесса получения калия нитрата особой чистоты.

Получен продукт с содержанием отдельных примесей 10^{-5} – 10^{-7} масс. %.

Олигомеризация фракции C_9 в присутствии каталитических систем на основе хлоридов титана и алюминия

Ю. Е. Похарукова

Е. П. Фитерер — к.х.н., старший преподаватель

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
belka221290@mail.ru*

Нефтеполимерные (олигомерные) смолы (НПС) являются особым классом низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности и используются в качестве заменителей пищевых и других продуктов природного происхождения, например канифоли, а также дефицитных инденкумароновых, фенолформальдегидных и других смол.

В качестве исходного сырья для синтеза НПС используют фракции, выделяемые из продуктов пиролиза жидкого и газообразного нефтяного сырья, некоторые продукты каталитического и термического крекинга [1].

НПС получают ионной и радикальной полимеризацией непредельных соединений побочных продуктов пиролиза. Радикальной (термической и инициированной) полимеризацией НПС получают при температуре 230...280 °С, под давлением до 20 атм. в течение 4...10 часов. Иницируемая полимеризация фракций жидких продуктов пиролиза проводится в присутствии пероксидных соединений [2].

Каталитическая полимеризация является основной при производстве нефтеполимерных смол во всем мире. Именно этим способом получают все алифатические, ароматические и комбинированные смолы. Процесс имеет ряд преимуществ: ведется при достаточно низких температурах 30...80 °С, при атмосферном давлении в течении 1...3 часов [3]. Данная технология включает стадию осушки сырья, стадию дезактивации и в ряде случаев отделения катализатора.

В работе предложен способ получения НПС с использованием каталитических систем на основе четыреххлористого титана и треххлористого алюминия, в присутствии эпоксибутана.

В качестве исходного сырья использовали фракцию С₉ производства ОАО «Ангарский завод полимеров» По данным газожидкостной хроматографии фракция содержит 47...49 % непредельных соединений, таких как стирол, α-метилстирол, производные индена и дициклопентандиена.

Для активации системы TiCl₄–AlCl₃ и повышения растворимости AlCl₃ на стадии приготовления катализатора в систему вводили эпоксибутан (C₄H₈O) с различным мольным соотношением, синтез НПС проводили в течении 180 минут при температуре 80 °С. По окончании синтеза дезактивацию каталитической системы проводили оксидом пропилена в эквимолярном соотношении к атомам хлора титана и алюминия. Свойства полученных смол (табл.) исследовали с помощью стандартных методов: температуру размягчения — по прибору «Кольцо и шар» (КиШ) (ГОСТ 9950-83), адгезию — методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140 / ИСО 2409), молекулярную массу методом криоскопии [4], значение бромного числа определяли с помощью титриметрического анализа [5], цвет 50 %-го раствора НПС определяли по йодометрической шкале (ИМШ).

Таблица. Физико-химические свойства нефтеполимерных смол

Свойства НПС	Мольное соотношение TiCl ₄ : AlCl ₃ : C ₄ H ₈ O		
	1,0 : 0,2 : 1,0	1,0 : 0,3 : 1,0	1,0 : 0,5 : 1,0
Выход НПС, %	35,6	30,1	22,4
Молекулярная масса, г/моль	450	400	350
Адгезия, баллы	3	4	4
Цвет 50 % р-ра по ИМШ	150	250	300
Температура размягчения по КиШ, °С	70	65	60
Бромное число, г Br ₂ /100г НПС	32	36	40

Список литературы

1. Беренц А. Д., Воль-Эпштейн А. Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. М: Химия, 1985. 216 с.
2. Думский Ю. В., Костин Н. И. и др. //Химия и технология топлив и масел. М: Химия, 1984, С. 6–7.
3. Фитерер Е. П., Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И. //Известия ВУЗов, Химия и химическая технология. 2004. Т.47. вып.1. С. 127–130.
4. Одабашян Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического синтеза. М.: Химия, 1982. 237 с.
5. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971. 264 с.

Влияние температуры на процесс непрямого окисления анилина

А. Н. Рязанова

*Научный руководитель — к.х.н., доц., Т. Н. Волгина
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
millenna@danet.in*

Анилин, как один из наиболее токсичных и биологически устойчивых загрязнителей, оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Так, в результате осуществления различных технологических процессов, из одного миллиона тонн производства анилина в отходы попадает более шести тысяч тонн, которые необходимо утилизировать.

Цель данной работы состояла в выявлении влияния температуры на процесс обезвреживания анилина, под действием комплексного окислителя генерируемого при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

Процесс проводили на лабораторной установке, состоящий из реактора (объемом 30 см³), свинцовых электродов с рабочей площадью 7 см² и источника постоянного тока с рабочими параметрами по току до 7,5 А при интенсивном перемешивании. Через равные промежутки времени измеряли температуру и отмечали изменение окраски раствора визуально и с помощью фотоколориметра.

В процессе обезвреживания отходов анилиновой промышленности общее количество выделяющегося тепла состоит из:

1. Тепла, выделяющегося при образовании и разложении компонентов окислительной системы ($Q_{\text{корр}}$).
2. Тепла, выделяющегося за счет протекания электрохимических процессов деструкции анилина ($Q_{\text{э.х.}}$).
3. Тепла, выделяющегося за счет протекания реакций жидкофазного окисления анилина ($Q_{\text{х}}$).

Проведенные эксперименты показали, что проявляется четкая зависимость температуры от плотности тока при электролизе 40 %-го раствора серной кислоты. Согласно рис. 1, чем выше ток, тем большая разница температуры фиксируется термометром. Вследствие этого происходит сильный разогрев электролита, что соответственно приводит к необходимости использования внешнего охлаждения реактора для повышения эффективности синтеза окислительной системы, которая в дальнейшем будет окислять органические компоненты.

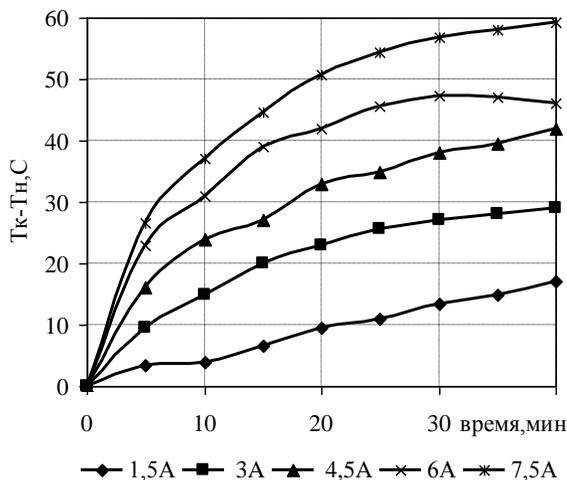


Рисунок 1. Влияние силы тока на изменение температуры в процессе электролиза 40 % серной кислоты

После добавления анилина в электрохимическую ячейку в результате окисления, протекающего как на электродах, так и в объеме реактора, также происходит повышение температуры реакционной среды (табл. 1), однако эти данные лежат в пределах ошибки измерения.

Таблица 1. Изменение температуры (ΔT , °C) в реакторе при окислении анилина

Время, мин	Количество анилина, г		
	0,0017	0,0034	0,0052
5	22	32	29
10	36	45	44
15	46	53	50
20	52	60	59
25	56	64	58
30	59	63	60
35	62	65	67
40	62	67	73

Согласно экспериментальным данным, каждый из трех процессов описанных выше, накладывает определенное влияние на увеличение температуры реакционной массы. Проведенные физико-химические расчеты показали, что количество тепла, выделяющееся при жидкофазном окислении анилина не велико. Следовательно, основной вклад в нагрев реакционной массы вносят электрохимические процессы.

Исследование сорбционной способности отходов водозабора

В.В. Самусенко

*Научные руководители — д.х.н., профессор ТГУ Е.Е. Сироткина,
к.х.н., н.с. ИХН СО РАН И.В. Русских
Томский государственный университет, 634050, Томск,
пр. Ленина, 36, rus@ipc.tsc.ru*

Целью данной работы было исследование сорбционной способности осадков, выделенных на водозаборе Томского Академгородка, по отношению к ионам тяжелых металлов и нефтепродуктам (НП), как возможного пути их утилизации.

Из осадка отстойников станции обезжелезивания водозабора Томского Академгородка были выделены две фракции, которые использовали в качестве объектов исследования:

фракция 1 — осадок, содержащий в своем составе 97 % железа, высушенный при комнатной температуре — ОГЖ-25; для улучшения сорбционных свойств осадок фракции 1 был прокален при температуре 250 °С в течение 3 часов — ОГЖ-250; ОГЖ-25, модифицированный полиакриламидом — ОГЖ-25-ПАА; ОГЖ-25-ПВС — ОГЖ-25, обработанный поливиниловым спиртом в качестве связующего;

фракция 2 — гранулы, в состав которых входит 60 % кремния, высушенные при комнатной температуре — SiO₂-25; гранулы SiO₂-25, прокаленные при 250° С в течение 3 часов — SiO₂-250.

Для исследования сорбционной способности осадков и сорбентов на их основе готовили водонефтяные эмульсии, растворы соли никеля и растворы, содержащие соль никеля и НП одновременно (таблица 1).

Таблица 1 — Исходные данные экспериментов

Определяемый компонент	Концентрация определяемого компонента	Сорбент	Объем модельного раствора, дм ³
Ni ²⁺	1 · 10 ⁻³ , моль/дм ³	SiO ₂ -25, SiO ₂ -250	0,5
	1 · 10 ⁻⁵ , моль/дм ³	ОГЖ-25, ОГЖ-25-ПАА, ОГЖ-250, ОГЖ-25-ПВС	1,0
НП	0,2 г/дм ³	SiO ₂ -25, SiO ₂ -250	0,5
		ОГЖ-25, ОГЖ-25-ПАА, ОГЖ-250, ОГЖ-25-ПВС	1,0
Ni ²⁺ + НП	Ni ²⁺ — 1 · 10 ⁻³ моль/дм ³ НП — 0,2 г/дм ³	SiO ₂ -25, SiO ₂ -250	0,5
		ОГЖ-25, ОГЖ-25-ПАА, ОГЖ-250, ОГЖ-25-ПВС	

Модельные растворы пропускали через слой сорбента. Определение содержания нефтепродуктов до и после сорбции осуществляли методом УФ-спектроскопии [1]. Контроль за содержанием ионов никеля, до и после сорбции, определяли с использованием метода производной спектрофотометрии, цветной реакцией с индикатором 4-(2-Пиридилазо)резорцин [2].

Результаты, представленные в таблице 2, показывают, что для извлечения ионов никеля более эффективными сорбентами являются ОГЖ-25, ОГЖ-25–ПВС. По отношению к НП максимальную степень извлечения проявляет SiO₂-250. При совместном присутствии НП и ионов никеля в воде исследуемые сорбенты проявляют невысокую сорбционную способность.

Таблица 2 — Эффективность извлечения ионов никеля, НП, ионов никеля и НП при совместном их присутствии в растворе

Сорбенты	Степень извлечения, %			
	Ni ²⁺	НП	Ni ²⁺ + НП	
			Ni ²⁺	НП
ОГЖ-25 (осадок)	55	50	36	15
ОГЖ-250 (осадок)	26	75	26	40
ОГЖ-25–ПВС (гранулы)	50	70	-	-
ОГЖ-25–ПАА (осадок)	20	-	-	-
SiO ₂ -25	14	85	-	-
SiO ₂ -250	36	92	36	57

Таким образом, изучение сорбционной способности осадков водозаборов по отношению к ионам металлов и нефтепродуктам открывает возможности их более эффективного применения в технологических процессах, в создании новых материалов и решении актуальных экологических проблем.

Список литературы

1. Лурье Ю.Ю., Богаткина Л.П., Коллерова Е.В. Очистка промышленных сточных вод. М.: ВНИИВодГео, 1963. — С. 34.
2. Коломиец Л.Л., Пилипенко Л.А., Жмудь И.М., Панфилова И.П. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди, железа (III) 4-(2-Пиридилазо)резорцином в бинарных смесях // ЖАХ. — 1999. Т. 54. — № 1. — С. 34–36.

Исследование комплексов тетрахлорида титана с бутилметакрилатом

Т.В. Синявина

*Научный руководитель — к.х.н., доцент, Л.И. Бондалетова
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
stv.tatusya@sbmail.com*

Нефтеполимерные смолы (НПС) нашли применение в различных отраслях промышленности: шинной и резиновой, лакокрасочной, в производстве бумаги, клеев, древесноволокнистых плит, а также для сокращения расхода инден-кумароновых, фенолформальдегидных и других смол. Следует отметить, что свойства НПС не всегда удовлетворяют требованиям заказчика. В связи с этим актуальными становятся работы по получению НПС на основе модифицированных фракций жидких продуктов пиролиза.

Известно, что все мономеры фракции жидких продуктов пиролиза полимеризуются по катионному механизму, тогда как модифицирующие агенты, такие как эфиры акриловых кислот, активно полимеризуются по радикальному или анионному механизмам и не способны полимеризоваться по катионному механизму. Также известно, что эфиры акриловых кислот образуют комплексы с тетрахлоридом титана (ТХТ), которые использовались в сополимеризации с мономерами фракций жидких продуктов пиролиза.

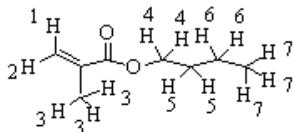
Целью данной работы является исследование комплексов тетрахлорида титана–бутилметакрилат с помощью спектральных методов.

При добавлении к бутилметакрилату (БМА) тетрахлорида титана происходит образование окрашенного комплекса. При мольном соотношении БМА : ТХТ равном 1 : 1 (ТБ1) наблюдается образование твердой, дымящейся массы; при соотношении БМА : ТХТ равном 2 : 1 (ТБ2) — однородной вязкой. Образование комплексов подтверждается ЯМР ¹H-спектроскопией (табл. 1). В спектрах наблюдается смещение в слабое поле сигналов олефиновых (1, 2) протонов, а также сигналов метиленовых (4) протонов БМА в α-положении к кислороду эфирной группы. Более значительное смещение сигналов наблюдается для комплекса БМА : ТХТ состава 1 : 1.

Также были получены комплексы при недостатке и избытке ТХТ, в ЯМР ¹H-спектрах которых замечено смещение сигналов олефиновых протонов в слабое поле. Анализируя полученные данные, можно заключить, что при недостатке ТХТ в основном образуется комплекс ТХТ : БМА состава 1 : 2, а при избытке ТХТ — состава 1 : 1.

Таблица 1 — Значения химических сдвигов протонов в молекуле БМА и комплексах БМА–ТХТ

Вещество	Значения химических сдвигов δ протонов, м.д.						
	1	2	3	4	5	6	7
БМА	5,469	6,024	1,870	4,078	1,570	1,340	0,902
Комплекс ТБ1	5,981	6,62	2,069	4,632	1,780	1,460	0,976
$\Delta\delta^*$	0,512	0,596	0,199	0,554	0,210	0,120	0,098
Комплекс ТБ2	5,794	6,459	1,971	4,501	1,700	1,383	0,911
$\Delta\delta^*$	0,325	0,435	0,101	0,423	0,130	0,043	0,033



*Разность химических сдвигов протонов БМА и комплекса

Для определения состава комплексов использовали метод «изомольных серий». Для этого готовили растворы БМА и ТХТ в хлороформе с концентрацией 0,0017 моль/л и мольным соотношением БМА : ТХТ равным 1 : 4, 2 : 3, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 4 : 1. Оптическую плотность полученных растворов замеряли в диапазоне длин волн 280–400 нм (рис. 1).



Рисунок 1 — Зависимость оптической плотности от содержания БМА

Результаты УФ-спектроскопии (рис. 1), свидетельствуют об образовании комплекса состава 1 : 1 и 2 : 1 и подтверждают результаты ЯМР ^1H -спектроскопии.

Цветность природных вод в зависимости от форм нахождения компонентов, ее определяющих

А.А. Скороходова

*Научный руководитель — д.г.н., профессор О.Г. Савичев
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, проспект
Ленина, д. 30, E-mail: aac@mail2000.ru*

Органолептические показатели — цветность, запах и вкус являются определяющими при оценке качества воды потребителем.

Согласно литературным данным цветность природной воды обусловлена присутствием, главным образом, гумусовыми кислотами, которые в поверхностных водах могут находиться в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Также на цветность воды влияет присутствие соединений железа и других металлов в виде естественных примесей.

Целью работы являлось определение цветности болотных вод, Fe, Mn и ОВ в истинно растворенном и коллоидном состояниях.

Величины цветности вод и содержания Fe (общ.) определялись фотокolorиметрическим методом, Mn — методом ИВА; определение общего органического углерода проводилось методом высокотемпературного каталитического окисления на анализаторе Vario TOC Cube.

Разделение коллоидов и ионов проводилось посредством фильтрации вод через мембранный фильтр диаметром 0,45 мкм (табл. 1).

Таблица 1. Величины цветности, Fe, Mn, Сорг. до и после фильтрации

Проба	Цветность, °цв		Fe(общ), мг/л		Mn, мг/л		Сорг., мг/л	
	до	после	до	после	до	после	до	после
болото 1	1050	149,3	1,96	1,61	28,11	28,88	73,6	45,6
болото 2	725	210,6	2,94	2,39	34,21	36,68	77,8	51,3
болото 3	575	171,9	2,06	1,29	34,69	34,53	72,7	45,9
р.Ключ	120,3	29,7	1,42	1,08	44,5	44,69	20,9	11,1
р.Гавриловка	427,2	147	8,13	7,67	43,79	43,58	49,8	20,3

Из таблицы видно, что после фильтрации цветность воды уменьшается больше, чем в 2 раза, содержание Fe и Сорг. тоже значительно уменьшается. Таким образом, цветность воды обусловлена наличием коллоидных частиц, состоящих из Fe(OH)₃, связанных с органическими веществами.

Исследование покрытий на основе нефтяных битумов, модифицированных нефтеполимерными смолами

О.И. Славгородская, Э.Г. Шакирова

Научный руководитель — доц., к.х.н. В.Г. Бондалетов
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30,
crrcodile@sibmail.com

В настоящее время битумные производства в России рассматриваются как второстепенные при нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях [1]. Однако на сегодняшний день актуальна задача производства битумов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, которые могут быть достигнуты путем создания полимербитумных композиций (ПБК). Перспективным направлением для модифицирования нефтяных битумов является использование крупнотоннажных побочных продуктов нефтехимических производств, в частности, различных нефтеполимерных смол (НПС) [2].

В настоящей работе в качестве основного исходного сырья для получения ПБК использовали битум марки БН 70/30; в качестве модифицирующей добавки использовали НПС марки «Полигер» (НПС_{Полигер}) и НПС, полученную олигомеризацией непредельных соединений фракции С₉ с использованием катализатора SnCl₄, дезактивацию которого проводили оксидом пропилена (НПС_{SnCl4}^{ок}), а также окисленные образцы этих смол (НПС^{ок}_{Полигер}, НПС^{ок}_{SnCl4} соответственно). Окисление проводили пероксидом водорода в соотношении НПС:Н₂O₂, равном 1:0,5 в присутствии катализатора окисления (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и катализатора межфазного переноса N(C₄H₉)₄I.

Характеристики исходного сырья для получения ПБК представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Образцы	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл	Эластичность, мм
БН 70/30	10 (8/5/<3)*	1	<1
НПС _{Полигер}	<3	1	3
НПС ^{ок} _{Полигер}	<3	4	<1
НПС _{SnCl4}	<3	4	2
НПС ^{ок} _{SnCl4}	<3	4	4

*после 24 ч в воде / 20 % КОН (водн.) / 3 % NaCl (водн.)

ПБК готовили по «холодной» технологии: предварительно готовили 50 %-ные растворы битума нефтяного и НПС в ксилоле, затем смешивали их в необходимых количествах, доводя композиционный со-

став до однородной консистенции. Количество вводимого модификатора варьировали от 2,5 до 15 %.

Характеристики покрытий на основе полученных ПБК представлены в таблице 2.

Таблица 2

Кол-во модификатора, %	Прочность при ударе, см	Стойкость к растворам					
		Вода		20 % КОН (водн.)		3 % NaCl (водн.)	
		Внешний* вид	Прочность при ударе, см	Внешний вид	Прочность при ударе, см	Внешний вид	Прочность при ударе, см
НПС _{Полимер} / НПС ^{OK} _{Полимер}							
2,5	10/10	ТК	9/9	БК	5/8	ТК	4/3
5,0	10/11		9/11		5/8		4/5
7,5	10/15		9/12		5/10		5/7
10,0	10/17		10/13		9/14		5/7
12,5	11/45	БК	11/30	10/35			7/7
15,0	11/45		11/30	11/45	БК	11/15	
НПС _{SnCl4} / НПС ^{OK} _{SnCl4}							
2,5	11/7	ТК	9/5	БК	10/5	ТК	5/3
5,0	12/10		9/6	БК	10/5		11/4
7,5	13/13		13/10	БК	10/7		12/5
10,0	14/13		14/10	БК	10/8		12/5
12,5	18/11	БК	18/10	БК	11/10		14/7
15,0	46/<3		46/<3	БК	35/<3	БК	24/<3

*ТК — точечная коррозия

БК — без признаков коррозии

При использовании в качестве модификатора для битума указанных НПС происходит улучшение эксплуатационных характеристик, хотя сами НПС не обладают таковыми. Эластичность всех полученных ПБК не превышает 1–2 мм, а адгезия не превышает 1 балла, за исключением ПБК с добавлением 15 % НПС^{OK}_{SnCl4}, где адгезия покрытия составила 4 балла. Окисление НПС_{Полимер} приводит к более значительному улучшению ударопрочности и водо-, соле-, щелочестойкости. Однако при окислении НПС_{SnCl4} наблюдается обратный эффект. Пределы использования НПС^{OK}_{SnCl4} составляет 10–12,5 %. При использовании НПС^{OK}_{Полимер} лучшие результаты достигаются при добавлении 15 %.

Список литературы

1. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. М.: Химия, 1990. 256 с.
2. Фитерер Е.П. и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1–2. С 84–89.

Применение газовой хроматографии / масс-спектрометрии в анализе натуральных стероидов

Л. С. Соколова, Е. Г. Струкова

*Научный руководитель — д.х.н., проф. А.А. Ефремов
Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск,
пр. Свободный, 79, sokolovalida@mail.ru*

Половые стероиды синтезируются из холестерина главным образом эндокринными железами, и затем током крови разносятся по всему организму. Диагностика заболеваний в эндокринологии, гинекологии и онкологии, немислима сегодня без определения содержания гормонов в организме. Широкое применение в анализе гормонов нашли радиоиммунологические и иммуноферментные методы из-за высокой чувствительности. Однако газовая хроматография / масс-спектрометрия (ГХ/МС) обладает большей точностью и воспроизводимостью результатов, и так же хорошо подходит для идентификации большого числа стероидов и их метаболитов.

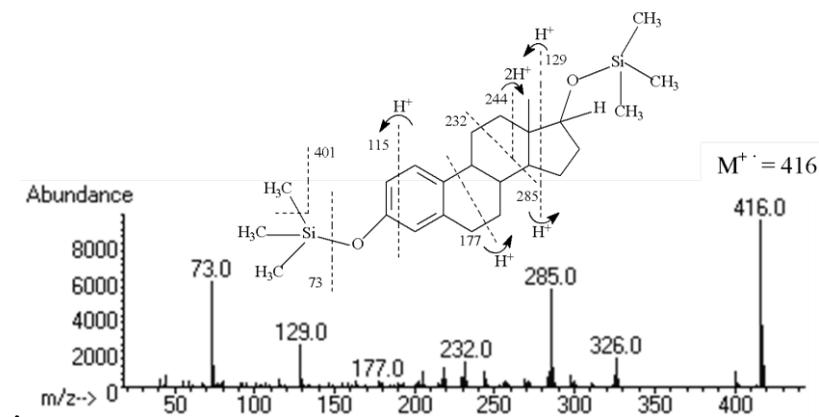
Предметом исследования были половые гормоны, наиболее значимые в диагностике фертильности: эстрадиол (E_2), тестостерон (Т) в виде триметилсильных (ТМС) производных. Анализ ГХ/МС проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 С, колонка HP-5MS 0,25мм × 0,25 μм × 30 м, в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) по молекулярному иону.

Так как стероиды относятся к малолетучим соединениям, перед проведением анализа необходимо перевести в более летучие производные с помощью реакции дериватизации. Реакцию дериватизации осуществляли с помощью силилирующего агента БСА (бис-(триметилсилил)-ацетамид) при 80 °С 30 мин. Хроматографические условия разделения: 80 °С (1 мин) — 40 °С / мин — 200 °С — 12,5 °С / мин — 300 °С (10 мин).

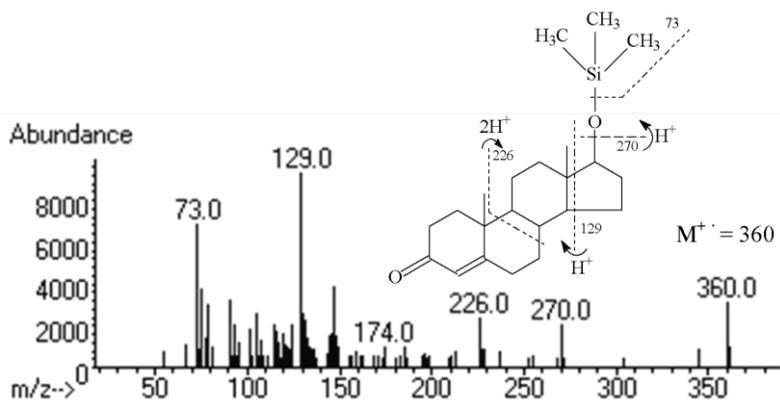
В результате проведенных экспериментов, получили следующие данные:

Целевое производное	Время удерживания, мин	Предел обнаружения (S/N=3), нг/мл	Молекулярный ион
Ди-ТМС- E_2	12,26	1	416
Моно-ТМС-Т	12,40	30	360

Ниже приведены полученные масс-спектры производных стероидов и схемы их масс-фрагментации, см. рис.1.



(A)



(B)

Рисунок 1 — Масс-спектры производных стероидов: ди-ТМС эстрадиола (А), моно-ТМС тестостерона (Б), и их масс-фрагментация

Таким образом, показано применение ГХ/МС в анализе биологических объектов, на примере некоторых стероидов.

Список литературы

1. Количественный анализ стероидов / Ш. Герег : Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. С.504.
2. Young Wan Ha, Ju-Yeon Moon, Hyun-Jin Jung, Bong Chul Chung, Man Ho Choi // *Journal of Chromatography B*. 2009. № 877. P. 4125–4132
3. J. A. Bowdena, D. M. Colosia, D. C. Mora-Monteroa, T. J. Garrettb, R.A. Yosta // *Journal of Chromatography B*. 2009. № 877. P. 3237–3242.

Фотометрический анализ аэрозолей воздуха на содержание марганца

З.А. Мардиева, В. В. Морозова, З.Н. Фахретдинова

*Научный руководитель — к.х.н., доцент Е. В. Ларионова
Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30*

Процессы сварки, наплавки и тепловой резки металлов сопровождаются выделением сварочного аэрозоля и газов. Аэрозоли, выделяющиеся при сварке и газовой резке, преимущественно состоят из оксидов свариваемых металлов или компонентов сплавов (железа, марганца, титана и т.д.). При воздействии на организм человека аэрозоли тяжелых металлов могут вызывать ряд специфических заболеваний (болезни легких, аллергические реакции). Тяжелые металлы способны аккумулировать в организме человека, вызывая серьезные последствия: мутагенные, канцерогенные, тератогенные. В связи с этим необходимо проводить мониторинг санитарного состояния атмосферного воздуха рабочей и производственной зоны.

Фотометрические методы анализа ввиду их большой чувствительности и избирательности, экспрессности и точности нашли широкое применение в промышленно-санитарной аналитической химии для контроля загрязнений воздуха, воды и почвы.

При фотометрических исследованиях применяют различные типы фотоэлектрических колориметров, выпускаемых отечественной и зарубежной промышленностью (например, КФК-2, КФК-3, КФК-5М и др.). В Томском политехническом университете ведется разработка новых приборов для фотометрического анализа, их методического и программного обеспечения для решения учебных и исследовательских задач, а также производственного контроля состояния объектов окружающей среды. ООО «Универсальные образовательные технологии» совместно с ТПУ предложили учебно-лабораторный комплекс (УЛК) «Экологический мониторинг», который предназначен для проведения лабораторных работ по промышленной экологии и экологическому мониторингу. В его состав входят: фотоколориметр, универсальный контроллер, термостат-калориметр, модуль для электрохимических измерений, а также общелабораторный комплекс.

Цель работы — разработка методики фотометрического определения марганца в воздухе рабочей зоны сварочной лаборатории и ее апробация для модуля «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг». Принцип работы модуля «Фотоколориметр» основан на измерении светопоглощения окрашенных растворов в полихроматическом пучке света в видимой области спектра (400–660 нм). Прибор

выполнен по однолучевой схеме, когда поток излучения проходит поочередно через кюветы с раствором сравнения и исследуемым раствором. В качестве прибора сравнения выбран хорошо известный однолучевой фотоколориметр КФК-2.

Фотометрическое определение марганца основано на окислении соединений марганца до иона MnO_4^- . Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония или калия в присутствии серебра в качестве катализатора, при этом появляется розовое окрашивание.

В данной работе получены градуировочные характеристики фотометрического определения марганца на КФК-2 и модуле «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» при выбранной длине волны и толщине кюветы. Для каждого графика проводили линейный регрессионный анализ. Гипотеза о линейности градуировочных графиков подтверждена, однако обнаружено наличие значимой систематической погрешности. На модельных растворах оценены метрологические характеристики методики по ГОСТ Р ИСО 5725: показатель повторяемости, точности, внутрилабораторной прецизионности. Проведена оценка правильности методики фотометрического определения марганца (таблица).

Таблица — Оценка правильности методики фотометрического определения марганца методом «введено–найдено» $P = 0,95, n = 3, L = 3, t_{\text{табл}} = 4,303$

КФК			Модуль «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг»		
Введено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^{-4}$, моль экв/л	Найдено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^{-4}$, моль экв /л	$t_{\text{расч}} \cdot 10^{-4}$	Введено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^{-4}$, моль экв /л	Найдено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^{-4}$, моль экв /л	$t_{\text{расч}} \cdot 10^{-4}$
1,8	1,7±0,2	5,7	1,8	1,3±0,8	27
2,5	2,24±0,08	2,7	2,5	2,4±0,3	8
3,2	3±1	34	3,2	2,6±1,1	34

При фотометрическом определении аэрозолей воздуха необходимо проводить предварительную пробоподготовку. В данной работе пробоподготовку проводили обработкой фильтр-пробы кислотами с последующим упариванием до мокрых солей. Для определения марганца в воздухе рабочей зоны пробу проанализировали по разработанной фотометрической методике. Найдено, что концентрация марганца в воздухе сварочной лаборатории $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ г/м}^3$ не превышает допустимую ПДК_{Мн} в воздухе рабочей зоны $3 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^3$.

Биохимическое окисление высоковязкой нефти в почве

Д.А. Филатов¹, И. А. Епифанова², Ю. З. Шагабиева¹

*¹Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти,
634021, г. Томск, пр-кт Академический-4, Filatov@ipc.tsc.ru*

*²Томский политехнический университет, 634050, г. Томск,
проспект Ленина, 30, iren4ik@ro.ru*

Нефть — самый распространенный источник топлива в мире — относится к наиболее опасным загрязнителям биосферы. Запасы тяжелых и высоковязких нефтей оцениваются в 800–1000 млрд. тонн и в несколько раз превышают запасы средних и легких нефтей. Эти нефти будут основным сырьем энергетики XXI века, по прогнозу ежегодная добыча достигнет 200 млн. т. Несовершенство технологий добычи, транспортировки, переработки и хранения нефти приводит к ее значительным потерям.

Процессы биохимического окисления нефти лежат в основе многих биотехнологий, в том числе, биоремедиации нефтезагрязненных почв. Высоковязкие нефти труднодоступны для утилизации микроорганизмами, поэтому изучение биодеструкции высоковязких нефтей является актуальной задачей.

Методика эксперимента

Объектами исследования являлись легкая нефть (вязкость 10 мПа·с, плотность 0,864 г/см³ при 20 °С) и высоковязкая нефть (вязкость 5677 мПа·с, плотность 0,9414 г/см³ при 20 °С). Почву загрязняли нефтью в концентрации 50 г/кг. В ходе опыта определяли численность почвенной микрофлоры и активность почвенных ферментов [1]. Продолжительность эксперимента 60 суток. В конце опыта определяли качественные и количественные изменения остаточной нефти методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и ИК-спектрии [2].

Результаты и их обсуждение

После загрязнения почвы нефтями наблюдается снижение численности всех исследованных групп микроорганизмов. Это связано с гибелью неустойчивых групп почвенной микрофлоры, что происходит в результате токсического действия нефти. То же самое происходит и с активностью почвенных ферментов. Оценка процессов биодegradации показала, что утилизация легкой нефти за 30 суток составила 8 г/кг (16 %), тяжелой нефти 3 г/кг (6 %). Через 5–20 дней после загрязнения почвы легкой и тяжелой нефтью происходит перестройка микробиоценоза почвы, при которой преимущество получают углеводородокисляющая группа микроорганизмов, способная усваивать углеводороды нефти в качестве единственного источника углерода. Причем на пер-

вом этапе наиболее легко утилизируются фракции легкой нефти, а тяжелая нефть оказалась наиболее устойчива к микробиологическому окислению. Вероятно, это связано с тем, что тяжелая нефть содержит много высокомолекулярных соединений, однако после определенного периода адаптации микроорганизмы приспосабливаются, и скорость биохимического окисления тяжелой нефти возрастает.

К концу эксперимента видовое разнообразие микроорганизмов снижается, и доминируют микроорганизмы-деструкторы углеводородов нефти, численность которых возрастает на 1–2 порядка. Возрастает и активность всех исследованных ферментов по сравнению с исходной почвой. Исследование динамики утилизации за 60 суток показало, что деструкция легкой нефти составила 40 г/кг (80 %), тяжелой 39 г/кг (78 %).

По данным ИК-спектроскопии и ГЖХ в конце опыта в исследованных нефтях увеличивается содержание альдегидов, кетонов, спиртов, сложных эфиров, кислот, которые являются промежуточными продуктами метаболизма при биохимическом окислении нефтей. Полностью элиминировали парафины с длиной цепи C_9-C_{14} , на 80–95 % уменьшилось содержание углеводородов с длиной цепи $C_{15}-C_{34}$, как легкой, так и тяжелой нефтей.

Заключение

Эти данные свидетельствуют об адаптации аборигенной нефтеокисляющей микрофлоры почвы к относительно невысокой концентрации как легкой, так и тяжелой нефтей. Биодеструкция исследованных нефтей за 60 суток составила 78–80 %.

Полученные результаты позволяют заключить, что применение препаратов нефтеокисляющих штаммов вполне оправдано при высоких уровнях углеводородного загрязнения почв, при необходимости скорейшей очистки территории или когда аборигенная микрофлора развита слабо, например, в бедных почвах.

В то же время активизация местной микрофлоры может быть достаточно эффективным и экономичным способом биоочистки нефтезагрязненных территорий, как от высоковязких, так и от легких нефтей.

Список литературы

1. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Изд-во Наука, 2005. 252 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. М.: Изд-во Бином, 2007. 263 с.

Section VII

Chemistry and Chemical Technology in English

Compositions development for acid-resistant material obtaining

Altyнай V. Adykaeva

Research Supervisor — Inna B.Revva, Ph.D

Linguistic advisor — Larisa V.Maletina, assistant Professor

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Lenina, 30,
revva@tpu.ru*

The acid-resistant stonewares, are meant ones which are characterized by the dense sintered structure with high compression strength, break, resistance to abrasion, permeability to gas and chemical stability with respect to the action of acids and gases. They are widely used in chemical, electrochemical, nonferrous metallurgy, food and other branches of industry.

The South Ural (Berlin) layer of the refractory clays is the largest in the Ural region. According to the results of the diffractogram interpretation (Figure 1), it is established that this clay according to the mineralogical composition is kaolinite clays with the admixture of illite and quartz.

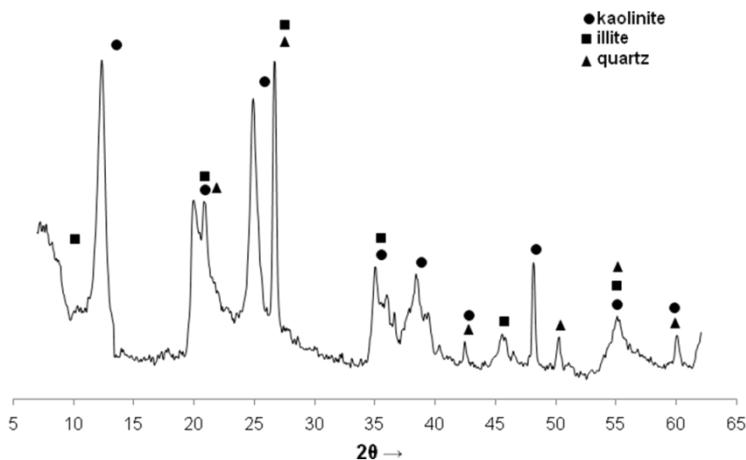


Figure 1. Diffractogram of the Berlin clay

In magnitude of index sensitivity to drying (1,14) this clay relates to the clay raw material which is highly sensitive to the drying while on plasticity (17,2) — it relates to the stiff clays.

The behavior evaluation in the baking of the clay to be investigated shows that it relates to the clays of the low-temperature sintering (table 1), since the temperature of its complete sintering is equal to 1100 °C, the distention (overburning) temperature it composes 1300 °C, the interval of the sintered state is equal to 200 °C.

Table 1. Baking properties of the Berlin clay

Temperature of baking, °C	Strength with compression, MPa	Water absorption, %	Fire shrinkage, %
1000	22,2	18,0	4,1
1100	24,6	4,5	8,5
1200	23,7	2,3	10,5
1300	17,9	1,5	12,02
1350	21,7	1,4	9,5

For the purpose of lowering the temperature of Berlin clay sintering the mixtures with the addition of felsite in a quantity from 10 to 30 % of mass with a spacing of 10 % were investigated. Initial felsite is the species of yellow-gray color with the size of pieces from 1 cm to 10 cm. Species were preliminarily reduced to fragments in the jaw and cone crushers, then in the porcelain pot mill to the complete transmission through the sieve of 10 000 mesh/ cm².

The first articles were formed according to the plastic technology in cube form with the edge 25 mm and plates of 50 mm X 50 mm. After drying in natural conditions the technological properties of masses were determined. The results of determination are represented in Table 2.

Table 2. Technological properties of the masses

Quantity of felsite, % mass.	Shrinkage on air drying, %	Strength with compression, MPa
0	11,3	12,0
10	7,6	3,8
20	8,1	4,1
30	8,6	4,0
100	2,3	2,9

It is established that the introduction of felsite in quantity 10 % of mass decreases the air shrinkage of masses by 30 % and compression strength in 3 times. Subsequent increasing the of mass shrinkage with an increasing in the portion of felsite in the mixture is determined by its high dispersiveness, which causes moisture-loss in the process of the first articles drying, in therewith case the strength in the compression changes insignificantly.

Modeling the process of dehydrogenation of higher paraffins

A. Trusov, Y. Afanasjeva

Supervisor — PhD, Associate Professor of XTT, E. Ivashkina
Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenina 30,
alexey.killjoy.trusov@gmail.com

The process of linear alkyl benzene (the raw material for synthetic detergent) production is paraffins C_9-C_{14} of normal structure to olefins dehydrogenation with the following alkylation of benzene [1]. The process efficiency can be improved by using the mathematical modeling method [2].

In the course of work the formalized reaction network of process was built, and the kinetic and mathematical models were developed. The plug-flow reactor model on the basis of thermal and diffusion Peclet criteria ($Pe_T = 2494$, $Pe_D = 2375-1663$) was used. General kinetic quantities (rate constants and activation energies) for two types of Pt catalyst were determined by the inverse kinetic problem solving.

Table 1. Rate constants of the target reactions for Pt contacts at 740 K and 0,2 MPa

Reactants	Products	k, sec ⁻¹	
		mark-1	mark-2
Alkan C_9-C_{14}	Olefine 1 C_9-C_{14}	0,45	0,59
Alkan C_9-C_{14}	Olefine-2 C_9-C_{14}	0,73	0,85

Influence of temperature, flow of raw materials and HCG on the concentration of target components (Figure 1–3) were studied with use of developed modeling system (Figure 4).

So, the temperature increase leads to the increase in concentration of target products. However, the high temperature of the process is unacceptable because it increases the rate of coke formation reactions. Consequently, the optimum mode is raw materials gradual temperature increase from

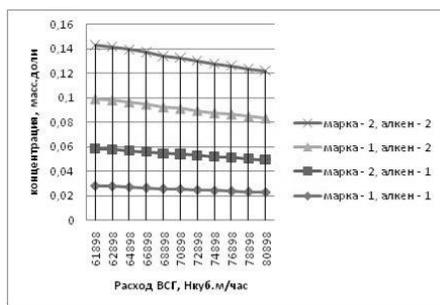


Fig. 3. The target components concentrations on the flow HCG dependence

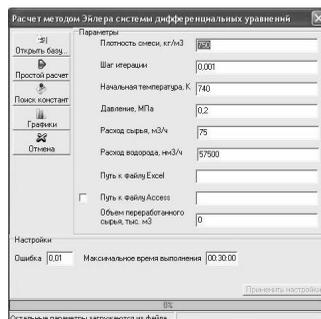


Fig. 4. Dialog window of computer modeling system

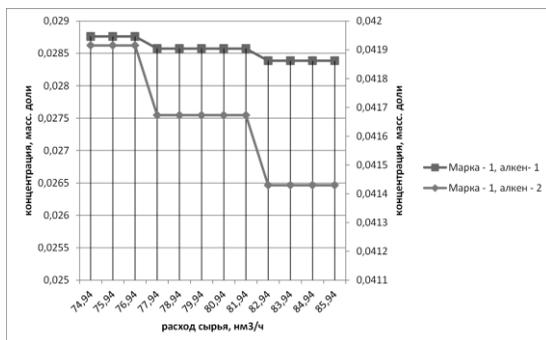


Fig. 1. The target components concentrations on the consumption of raw materials dependence

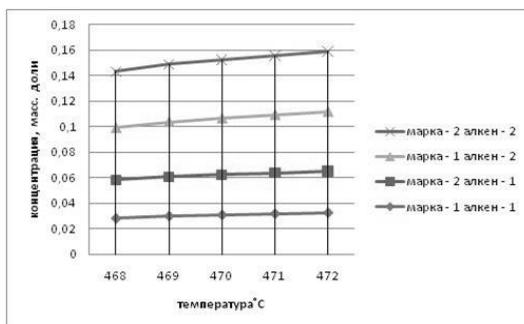


Fig. 2. The target components concentrations on temperature dependence

741 K to 760 K with decreasing both in selectivity and concentrations of target components. The increasing expenditure of raw materials and hydrogen containing gas (HCG) leads to lower concentrations of target products. This is due to decrease in contact time between raw material and catalyst. Therefore, the optimal ratio of HCG: raw material = 7:1.

From the analytic comparison of different types of Pt-dehydrogenation catalysts the following pattern is revealed:

- Mark-1: high selectivity and stability, low levels of by-products, mild temperature regime, which allows catalyst life prolongation by a high selectivity for mono-olefins (35 %).
- Mark-2: In comparison with the previous conversion yield of target product is 25 % higher, concentration of by-product lower, temperature conditions are milder. Ensured yield of LAB is 190 tons per day.

Computer modeling system for diagnostics of the rejections causes in the working of the high paraffins dehydrogenation unit

N.S. Belinskaya

Scientific Supervisor — D.Phil., Associate professor N.V. Chekantsev

Linguistic Advisor — Senior Teacher E.V. Andreeva

*National research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk,
634050, Russia, ns_belinskaya@sibmail.com*

The Pacol-Define unit is the component part of the LAB-LABS unit of the limited company «Kirishinefteorgsintez». Products, that are get in the Pacol-Define process, are used as the raw materials for benzene alkylation with olefins stage. As a result of this stage is linear alkylbenzenes (LAB) production. LAB are used as the parent substances for sulfonation with alkylbenzenes formation — basic components of the modern synthetic detergents [1].

The Pacol-process, adjusted by UOP company, is the catalytic process with the stationary layer of the Pt-comprising catalyst. It includes selective dehydrogenation of high-pure normal paraffins for receiving appropriate monoolefins. Define-process is intended for hydrogenation of dienes to the olefins on nickel-alumina catalyst. In the Define block the mixture of paraffins, olefins and dienes, that is received from Pacol block, is blended with hydrogenous gas and after the preliminary heating run through the catalyst layer in the Define-reactor. Reactionary mixture from the Define reactor is returned to the Pacol block [2].

The process, which is realized on the Pacol-Define unit, is dangerously explosive. The Pacol-Define process is carried out at the high temperature and pressure. The work on the unit is possible with trig equipment and instruments. It is necessary to watch on the intactness of equipment, monitoring and secure devices; and to repair marked rejections and bug in time. By this reason creation of computer modeling system for diagnostics of the rejection causes and making recommendations in emergency conditions to the dehydrogenation unit staff is actual problem.

On the base of cumulative experience of the Pacol-Define unit exploitation and technological order the knowledge base was put together for productional-frame model of the rejection causes diagnostics in unit work building. The basis of the frame models are well structured knowledge [3]. Thus, the systematization and structuring of large quantity of information about the process was made.

The model consists of three slots: «rejections», «causes» and «recommendations».

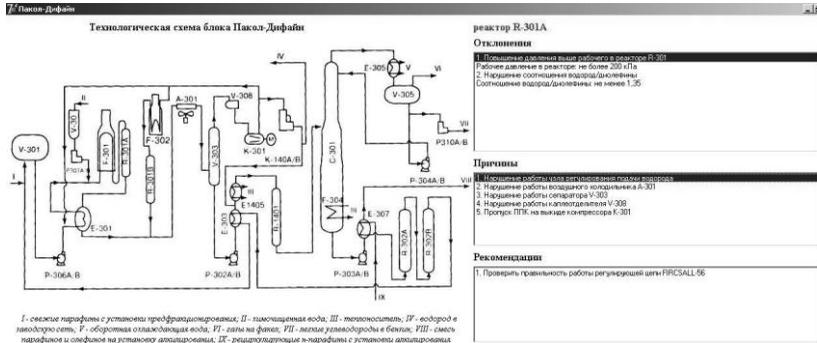


Fig. 1. The active window of the computer modeling system

The program for diagnostics of the rejections causes in the working of unit was developed using object-aligned computer language Delphi 7.

The active window of the computer modeling system is presented on the pic. 1.

As it can be see on the pic. 1, the interface of the program is intuitively understandable and, hence, it isn't necessary to instruct the staff in skills of working with this system.

Thus, developed computer modeling system allows to determine causes of emergency condition appearance, which was chose on technological scheme of the Pacol-Define unit; and to define actions of staff for its elimination.

References

1. Bannov P.G. Oil-refining processes. — M.: CNITeneftchim, 2001. — 625 p.
2. Kravtsov A.V., Ivashkina E.N., Juriev E.M., Ivanchina E.D. IT-technologies in solving of problems by industrial process of dehydrogenation of high paraffins. Tomsk: STT, 2008. — 240 p.
3. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Sharova E.S. System analysis of chemical-technological processes: study book. — Tomsk: Pub., TPU. — 2008. — 96 p.

Infrared photodissociation of 1,2-dibromoethyltrifluorosilane

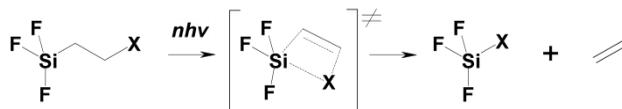
P. S. Dementyev

*Research supervisor — Dr. E. N. Chesnokov
Institute of Chemical Kinetics and Combustion, 3 Institutskaya st.,
Novosibirsk, 630090, Russia, dementyev@kinetics.nsc.ru*

Recent advances in nanoscience make actual the need for isotopically pure materials [1–3]. The key role of silicon for prospective quantum computers requires its isotopes first of all [4–5]. Silicon isotopes with natural abundance ^{28}Si 92,23 %, ^{29}Si 4,67 %, ^{30}Si 3,10 % are now available from the conventional gas-centrifugal separation technology. However, the production of rare silicon isotopes ^{29}Si and ^{30}Si by this way is very expensive. Therefore many efforts have been devoted to development of more economical separation methods, especially laser ones [6–7]. Molecular laser isotopes separation (MLIS) based on infrared multiphoton dissociation (IR MPD) is believed to be much attractive method because it allows of high enrichment due to significant isotopic shifts in vibrational spectra of molecules. Though infrared laser enables to carry out a primary dissociative photoreaction with a great isotopic selectivity, secondary radical reactions essentially degrade isotopic composition of the end products. Consequently the manufacture of rare isotopes by means of IR MPD is not so feasible.

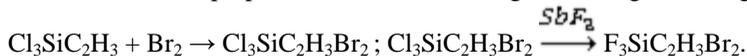
A promising silicon MLIS scheme utilizing a photoreaction of 1,2-dichloroethyltrifluorosilane (dCETFS) was lately suggested in our group [8]. Under infrared irradiation dCETFS undergoes the beta-elimination to form vinylchloride and chlorotrifluorosilane. The products are stable and can be easily isolated in the individual state. The reaction has a low dissociation threshold and occurs under mild laser fluence. High isotopic selectivity over rare silicon isotopes was shown.

It is not excluded that some other organotrifluorosilanes with a halogen atom in the beta position of a side chain might behave similarly:



To determine the most optimal substrate for the silicon MLIS process we are continuing study of infrared photochemistry of halogenoalkyltrifluorosilanes. A potential working substrate of MLIS must satisfy certain conditions, in particular, it must be good volatile and quite available, that is obtainable from the basic semiproducts of organosilicon industry. Therefore the appropriate candidates for this role remain not much, namely, it could be only mono- or di-halogenated ethyltrifluorosilanes.

This report presents the experimental study of infrared photodissociation of 1,2-dibromoethyltrifluorosilane (dBETFS). dBETFS is analogous to dCETFS and it can be prepared from industrial reagents through two stage:



Infrared spectrum was first recorded and it was found that the substance has an intense absorption in a working space of a carbon dioxide laser. The R30 laser line (982 cm^{-1}) was chosen for photochemical experiments. It was observed that dBETFS readily undergoes IR MPD. However, very complicated composition of the reaction mixture reveals that the photoreaction has a radical mechanism. By means of low-temperature distillation and mass-spectrometrical analysis the following substances were identified among the products: SiF_3Br , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, $\text{F}_3\text{SiC}_2\text{H}_3$, $\text{F}_3\text{SiC}_2\text{H}_2\text{Br}$ and HBr . Furthermore, experiments with radical scavengers shown that photodetachment of dBETFS occurs over one of the carbon-bromine bonds.

In conclusion the photodissociation of dBETFS has no the beta-elimination nature, so the studied substance is not suitable for the silicon MLIS technology.

References

1. Ager III J. W., Haller E. E. // *Phys. Status Solidi A*. 2006. V. 203. P. 3550–3558.
2. Zhang G., Li B. // *Nanoscale*. 2010. V. 2. P. 1058–1068.
3. Moutanabbir O., Senz S., Zhang Z., Gusele U. // *Nano Today*. 2009. V. 4. P. 393–398.
4. Itoh K. M. // *Solid State Commun.* 2005. V. 133. P. 747–752.
5. Hayashi H., Itahashi T., Itoh K. M., Vlasenko L. S., Vlasenko M. P. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 045201-1-045201-10.
6. Polianski M., Boyarkin O. V., Rizzo T. R., Apatin V. M., Laptev V. B., Ryabov E. A. // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. P. 8578–8583.
7. Ohba H., Akagi H., Katsumata K., Hashimoto M., Yokoyama A. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 8379–8381.
8. Koshlyakov P. V., Dementyev P. S., Gorelik S. R., Chesnokov E. N., Petrov A. K. // *Appl. Phys. B*. 2009. V. 97. P. 625–633.

Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid

A.A. Denish

Scientific advisor — N.I. Pogadaeva

Linguistic advisor — E. V. Andreeva

*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk,
634050, Russia, classmate@mail2000.ru*

The object of the research in the given work is oil Krapivinskogo deposits. Further a method of oxidation is considered. We receive diesel fraction where deleted sulphur is. The aim of this method is applications of the activated carbon in the combination of peroxide of hydrogen and formic acid. The result of our work is desulfurization of the diesel fraction [1].

The purpose of the work consisted in conducting the experiment with oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuels with new extragents.

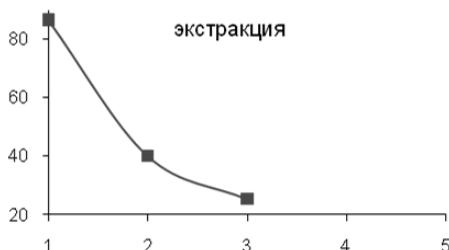
It is necessary to mention the experiment carrying out oxidative desulfurization of commercial diesel oil. A mixture of a commercial diesel oil (100 mL), 30 wt % hydrogen peroxide (3 mL), H₂O (5 mL), formic acid (4 mL), and W101 (0,7 g) was stirred at 750 rpm in a 250-mL, three-necked flask at 60 °C for 60 min. The flask was fitted with a condenser, a mechanical stirrer, and a thermometer. After the completion of the reaction, the oxidized oil, which was separated from the reaction mixture, was washed with an aqueous solution of sodium carbonate (5 wt %, 50 mL 2), and then dried over anhydrous sodium sulfate. Adsorption of the sulfur compounds remained in the oil after drying was performed in a glass flask with a stirrer. The oxidized oil (97,8 mL) and adsorbent (1,5 g of W101, 20 g of Al₂O₃) were mixed at room temperature for 12 h, and then the oil and adsorbent were separated by filtration"[2].

Sulfur contents after oxidation of the commercial diesel oil using different ODS systems have been summarized in the table 1:

Table 1. Sulfur contents after oxidation of commercial diesel oil using different oxidative desulfurization systems

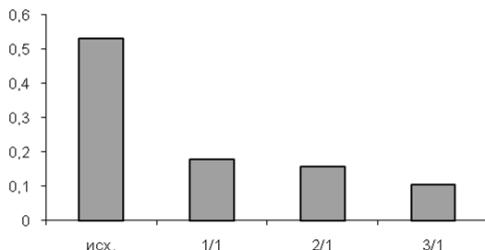
catalyst	formic acid concentration (mol/L)	residual sulfur in the oxidized oils (ppm)	sulfur removal (%)
formic acid	19,9	447	44,1
formic acid	8,8	626	21,8

The results in the table 1 indicate that the residual sulfur content of the oxidized diesel oil in the reaction system that contains W101 and formic acid is much lower than the system that has only formic acid [3].



Picture 1. Exit of a ready product after extraction at miscellaneous parity.

The exit of sulphur after extraction at three parities: one: one, two: one, three: one. The volume extragents have always increased, and the volume of diesel fraction has remained invariable. From the schedule it is visible that at addition extragents the sulphur exit decreased



Picture 2. Final maintenance of sulphur in diesel fraction after desulfurization is shown.

From the diagramme it is visible that the more extragents the less sulphur concentration in diesel fraction.

The removal of dibenzothiophene (DBT) from n-octane and oxidative desulfurization (ODS) from commercial diesel oil with hydrogen peroxide have been investigated using activated carbons such as the catalyst, and the following results have been obtained:

1. The higher the adsorption capacity of the activated carbons for DBT, the higher the catalytic performance in the oxidation of DBT.
2. The introduction of formic acid enhances the oxidative removal of DBT when the activated carbons act as the catalysts.
3. Activated carbon has high catalytic activity for the oxidative treatment of diesel fuels and can be used repeatedly.

References

1. Attar, A.; Corcoran, W. H. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 2006, 17, 102;
2. Guoxian Yu, Shanxiang Lu,* Hui Chen, and Zhongnan Zhu, *Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid*, *Energy & Fuels* 2005, 19, 447–452.
3. Tam, P. S.; Kittrel, J. R.; Eldridge, J. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 29, 321;

Obtaining of sorbents from waste products

E.V. Denisova, J.S. Yakusheva

Research supervisor — Ph.D., dotcent O.K. Semakina

Linguistic advisor — senior lecturer A. A. Syskina

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., 634050, Tomsk, Russia

denisovakate@yandex.ru

Solving problems of environmental pollution by products of vital activity and industrial waste is one of the most important objects of environmental protection. Used lubricants are the products of society's activities and are recognized as toxic, carcinogenic, flammable and highly explosive. Therefore, their environmentally safe disposal should be provided. In fact, the major amount of mineral oil is used as a fuel nowadays, although there is no doubt that it is more reasonable to rerefine it in order to produce marketable products. One of the areas of such regeneration is processing of mineral oils using different sorbents.

The purpose of this study is to investigate the possibility of obtaining granular sorbent from the waste products, which can then be used for waste mineral oils refinery.

As the object of research work, mineral sediment after aeration of artesian water is analysed. Sediment is fine-dispersed powder of red-brown color, that presents an amorphous form of iron oxyhydrate. The method of disc granulator was used in order to obtain spherical granules.

The granulation method of disc granulator contains the operation of putting the sample of powdered material on a plate with a diameter of 50 cm, plate rotates at a speed of 30 rpm, with the plate's inclination of 60°. Granulation occurs within 30 minutes. Polyvinyl alcohol (1 % PVA) is used as a binder liquid. The mass proportion of components: binder liquid and sediment equals to 1:1,7.

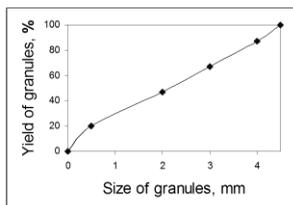


Fig. 1. Fractional composition of granules

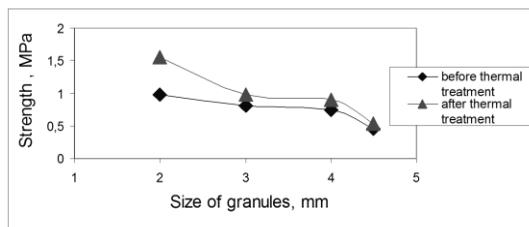


Fig. 2. Strength of granules: 1 — before thermal treatment; 2 — after thermal treatment

Fractional composition of granules is presented in Fig. 1, which shows that the granule distribution by fractions is mostly even, and the granules' yield of diameter 0,5–4,5 mm is approximately 80 %.

One part of the obtained granules is dried at 100 °C for 2 hours. Granules that are obtained before and after drying, are analyzed on the total pore volume, strength against compression under static conditions and sorption capacity.

The strength of the sorbent before and after drying at 100 °C is shown at Fig. 2, which presents that the strength of granules after the heat treatment at 100 °C, increases 1,4–1,9 times. It can be explained by the fact that polyvinyl alcohol can be crystallized by heat treatment in the range of 80–225 °C, creating a stronger carcass in the granule's structure. Also, an increase in granules' strength with decreasing grain size exists.

Then, the total pore volume for adsorption of benzene vapor is determined (table 1). After drying of granules at 100 °C, total pore volume slightly decreases as a result of binder liquid crystallization.

Table 1. Total pore volume

Granule size, mm	>4	4,0–3,0	3,0–2,0	2,0–1,0	1,0–0,5	<0,5
Pore volume before thermal treatment, cm ³ /g	0,170	0,144	0,118	0,125	0,130	0,159
Pore volume after thermal treatment, cm ³ /g	0,133	0,113	0,091	0,089	0,118	0,160

Sorption capacity of the granules by phenol and petrochemicals was determined as 90 %.

Analyzing this data proves that the chosen method of granulation on a disc is applicable to sorbents obtaining from the industrial waste products.

References

1. G.V. Kashkan. Inorganic chemistry. Text book, 2. Tomsk, 2000.
2. Babenko S.A., Semakina O.K. Granulation of dispersed materials in the liquid media. Tomsk: IOA, 2003.

Prognostication of reforming catalysts operation by mathematical modeling

V.V. Deriglazov

Scientific supervisor — Prof., DSc. E.D. Ivanchina

Linguistic supervisor — E.V. Andreeva

*Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, Russia, 634050,
deriglazoff@sibmail.com*

Development of catalytic reforming process depends on optimization of modes operation and prognostication possibility of industrial installation work. Last years for the decision of this problem the method of mathematical modeling with application of computer modeling systems is used [1].

For any catalyst there is an optimum activity (activity in a condition of balance in reaction of coke structures formation and their hydrogenations) which increases a running cycle of the catalyst and provides the maximum exit of commodity gasoline.

On chair of chemical technology of fuel and chemical cybernetics computer modeling system “Activity” is developed for reforming process. This program allows to realize monitoring and prediction of reforming catalyst operation.

Industrial installation LCH-35-11/1000 “KINEF” became object of the conducted research. Installation works by a petrol variant, the catalyst is maintained since 1999. Using the data about technological parameters of process, current and optimum activity of the catalyst in the beginning of a new eighth raw cycle is defined.

Values of optimum activity as have shown the executed researches, are according to such important parameters, as concentration of coke on the catalyst, concentration of hydrogen, temperature drop, concentration of olefins and cyclopentanes in the received gasoline [2].

The conducted researches have shown that in the beginning of the eighth raw cycle the deviation of current activity from optimum was insignificant, since quantity of coke on the catalyst is minimum. Calculation for 01.12.2010 has shown that flowing and optimum activity of the catalyst coincide that speaks about full realization of catalyst potential. Maintenance of optimum activity promotes achievement of the maximum selectivity and term of an interreclaiming cycle at the expense of smaller coke formation, together with to improve a quality of a target reforming product.

The dependence of current activity from volume of the processed raw materials in different cycles of installation LCH-35-11/1000 work is resulted in figure 1.

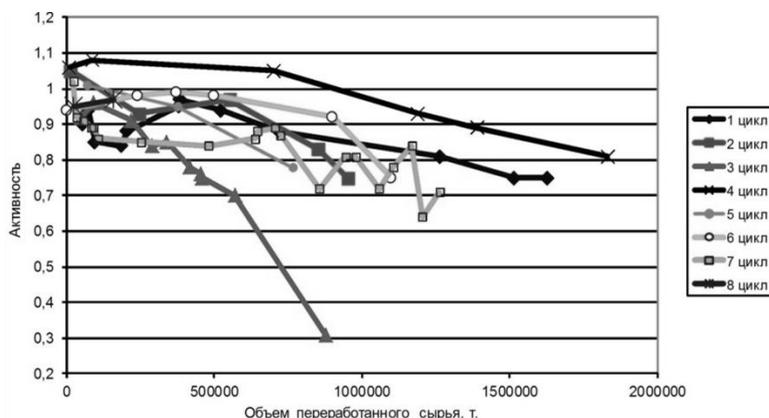


Figure 1. Current activity of the catalyst in different raw cycles (calculation on model)

From the data it is visible that activity of the catalyst after a stage of regeneration is less, than in the beginning of the seventh raw cycle, so it is possible to saddle a conclusion about deterioration of its mechanical structure or incomplete regeneration what in turn to be reflected in service life of the catalyst and quality of let out production.

Application of modeling computer systems in chemical technology concerns now progressive directions of development of the chemical industry. The computer modeling systems including mathematical models on the basis of physical and chemical essence of process are the best alternative to the models described by a principle of “a black box”. Besides such models possess predicting ability that also is their conclusive advantage.

Prognostication of catalysts operation is significant because it promotes optimum conducting process with reception of the maximum exit of reforming products. In turn it allows to provide resource efficiency of catalytic reforming and improve technical and economic indicators of manufacture as a whole.

References

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004. — 170 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование оптимальной эксплуатации промышленных установок риформинга. — Томск: Изд-во СО РАН, 1992. — 65 с.

Mathematical model of benzene alkylation process application to efficiency of catalyst regeneration analysis

I.O.Dolganova

Scientific supervisor: Docent, PhD E.N. Ivashkina

Linguist: Senior Lecturer A.A. Syskina

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

Shnidorova@sibmail.com

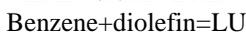
The process of linear alkylbenzene (LAB) obtaining as the basis for synthetic detergents production is a process of catalytic alkylation of benzene with linear olefins fraction C₁₀–C₁₃ in presence of hydrofluoric acid (catalyst).

Purity of acid fed to benzene alkylation reactor affects the primary indicator of product quality-its bromine number, so the task of recovery column sustainability ensuring is extremely important.

The purpose of this study was to examine the influence of alkylation process raw material composition on acid regeneration process occurrence.

To establish the influence of column feeding flow on regeneration process, analysis of column functioning periods before and after crash is appropriate. Thus, two time slots were investigated: 1–15 March, 2010 and 1–September 15, 2010.

Development of alkylation process mathematical model is an important step for the goal achievement. Firstly reaction network of alkylation process taking following major groups of reactions into account was drawn:



Here DAB — dialkylbenzene, LU — unsaturated LAB, DU — unsaturated DAB.

Taking the assumption of process stationarity into account, mathematical description of alkylation process can be written as follows:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_{\alpha,\beta} \quad \rho^{CM} C_p^{CM} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j.$$

Initial conditions: $t=0$, $C_i=C_{0i}$, $T=T_{BX}$, where i — appropriate hydrocarbon.

Active window of alkylation process modeling system is represented on fig.1. Structure of results containing file is shown on fig. 2.

The screenshot shows the 'MainWindow' interface. On the left, there is a table with input parameters:

Олефины, кг/час	5241,3
Бензол, кг/час	17773,2
Диолефины, кг/час	73,7
HF, кг/час	175712,1
Парафины, кг/час	47537,6
Т, К	326,4

In the center, there are several text labels for different alkylation units:

- Бензол+Олефин-ЛАБ
- ЛАБ+Олефин-ДАБ
- Бензол+Диолефин-ЛАБнегр
- ЛАБнегр+Олефин-ДАБнегр
- ЛАБ+Диолефин-ДАБнегр

On the right, there is a table with calculated results for 01.01.2011:

	расч	эксп	погрш
ЛАБ, кг/час	7263,19	7223,994	0,54
ДАБ, кг/час	332,36	379,32	12,38
БриндЛАБ, мг/100г	3,84	4	3,91
БрЧТА, г/100г	2,38	2,4	0,81
Т, К	326,4	326,69	0,09

Below the tables are several control buttons: 'Загрузить данные', 'Расчет', 'Расчет всего цикла', 'Записать константы', 'Показать изменение расходов', and 'Показать результаты'. There is also a checkbox for 'выводить в Excel'.

Fig.1. Active window of alkylation process modeling system

As can be seen from figures 1 and 2, computer modeling system of alkylation process allows calculating of a linear alkylbenzene and heavy alkylate output, as well as bromine number of products, using olefins, diolefins, benzene and an acid expenditures as input parameters.

Taking all above into account it can be assumed in which days acid regeneration column crash occurred. The sharp decline in ratio benzene/olefins in the alkylation process feedstock molar ratio increases the yield of heavy alkylate (HA). This leads, in turn, to increase of its share in regeneration column.

Thus, to regulate HA/HF in column ratio supplying of alkylation unit with raw material of required composition is necessary. The optimal composition of raw materials determining and recommendations on benzene and olefins expenditure in reactor making is possible with application of a mathematical model of alkylation process.

The screenshot shows the 'Результаты' window with the following data:

	01.01.20
Бензол, кг/час	15400
Олефины, кг/час	3,02
Диолефины, кг/час	65,2
ЛАБ, кг/час	7263,19
ДАБ, кг/час	332,36
БриндЛАБ, мг/100г	3,84
БрЧТА, г/100г	2,38
Т, К	326,4

At the bottom of the window is a button labeled 'Очистить' (Clear).

Fig.2. Calculation results

Research of Superdispersed Iron-Based Catalysts of Fischer-Tropsch Synthesis

V. Dubinin

Scientific adviser — DPhil(TECH), docent A. Levashova

Linguist — lecturer E. Andreeva

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., Tomsk, Russia, 634050

The urgency of a problem of production synthetic liquid fuels (SLF) is caused by the possibility of natural gas recycling, gases of processing minerals. The research and development of catalysts based on the superdispersed powder (SP) metals, including iron, that possess hyperactivity because of specificity of their properties at the expense of a large supply of superficial free energy is interesting nowadays. Superdispersed iron-based catalysts in comparison with others are more accessible and capable to synthesize olefins selectively.

The work purpose was the research of SP iron catalysts and their suitability in Fischer-Tropsch synthesis (FTS).

As catalysts of FTS, the superdispersed powders Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe/CO (Ar), Fe/CO (H_2) prepared by the method of electric explosions of conductors (EEC) have been used. The last two have been mixed up with quartz in the ratio the catalyst: quartz 3:7 and after that they have been exposed to ancillary processing during 30 min on a rotating platform in the current of argon and hydrogen.

The size of SP has been defined by the method of laser scanning on the laser analyzer HORIBA LA-950. To characterize the catalysts the methods of electron paramagnetic resonance (EPR) on the device JEOL FA-100 and the radiographic analysis made by diffractometer SHIMADZU XRD-7000S have been used. The data of the radiographic analysis have shown absence of impurities and phases different from the given chemical composition. According to an EPR, there is strong paramagnetism of the presented catalytic systems, or in other words, every second atom has not coupled electrons, which is favorable for FTS. The characteristic of the samples is given in the table below.

It is necessary to notice that in “Slurry” reactors type catalytic systems with particle size to 50 microns are required.

According to the results of the radiographic analysis it is possible to draw a conclusion that all presented catalysts are suitable for synthesis. The most perspective catalytic systems are Fe/CO (Ar, H_2) because they have the phase of element iron and particles size. The catalyst Fe/CO is used in FTS without preliminary reduction as during the EEC process in atmosphere of carbon oxide the phase structure, which is necessary to activate the

Table 1. Characteristics of SP

Sample	Gas of SP	Particle size, μm		Phases, radiographic analysis	Crystallinity degree, %	Concentration of paramagnetic particles, spin/gr., EPR
		10 %	90 %			
Fe/CO (H ₂)	Carbon oxide	2,20	20,41	Fe; Fe ₃ O ₄	~ 3	3,2·10 ²³
Fe/CO (Ar)	Carbon oxide	2,13	28,38	Fe; Fe ₃ O ₄	~ 4	4,8·10 ²³
Fe ₂ O ₃	Argon	4,71	37,59	Fe ₂ O ₃	95	~6·10 ²³
Fe ₃ O ₄	Argon	11,7	114,2	Fe ₃ O ₄	93,6	~6·10 ²³

hydrocarbons synthesis reaction from the mix CO and H₂ is formed. The given fact is confirmed by the radiographic analysis. Also it is necessary to notice that the samples Fe/CO are amorphous, it follows from the general view of roentgenograms and crystallinity degree.

These catalysts are prepared to be synthesized in the «Slurry» reactor type (T=180–200 °C, P=1,5 MPa).

References

1. The world of oil products; The bulletin of oil companies: magazine. — M., 2001–. № 5 (2006).
2. Gas chemistry: magazine. — M., 2001–.3 (2008)
3. Chemical substances from coal. Trans. from german lang./ By edition I. Kalechic — M.: Chemistry, 1980. — 616 с.
4. A catalysis in the industry: magazine — M., 2001–. № 1 (2008).
5. Dry M.E. Applied Catalysis A: General. — 1999. — № 189. — C. 185.

Working out of ceramic materials on a basis oxides zirconium and aluminum with additives nanopowders

Evgenia V. Gaidaichuk, Olga V. Petrova

Research supervisor: Tamara A. Habas, professor, D.Sc.(Technology)

Linguistic advisor: Larisa V. Maletina, docent, D.Phil.(Pedagogical)

National Research Tomsk Polytechnic University,

GaidaichukEV@sibmail.com

The technology of the industrial nano-sized powder-based ceramics with improved operating characteristics can be attributed to the high technologies. The high-density, durable, wear-resistant ceramic materials are the

most promising. Such materials are based on a partially stabilized zirconium dioxide (PSZD), aluminum oxide and the their composites — $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, in which ZrO_2 is in the tetragonal modification (the stabilizer is 3 molar percent of Y_2O_3)

The advantages of the ceramic materials based on the PSZD in addition to the strength and fracture toughness are a significant toughness, the wear resistance, a low friction coefficient when working with the metals, and a possibility to achieve a very high purity of the surface. From such ceramics the nozzle, core, cutting and piercing tools are made, as well as durable product for any purpose and the products with a varied porosity and a high density.

In order to obtain the high-density ceramics a composition with different contents of the calcined and uncalcined zirconium dioxide (partially stabilized by Y_2O_3) and aluminum oxide were used. As a sintering additive the nano-sized powders of Al_2O_3 and ZrO_2 were used.

To obtain a uniform mixtures from the powdered materials which greatly differ in size of the particles is very difficult task. In this study in order to determine the quality of the particle distribution in the mixture the coloration by a burnable organic matter was used. The coloration was performed for that part of the composition, which was injected in a minimal amount. It was the ZrO_2 or nano-sized powders of Al_2O_3 and ZrO_2 .

The samples were formed by a dry pressing at a pressure of 400 MPa using a binder and a plasticizer. The average size of the tablet is 10 mm. Afterwards the tablets were burned for 2 hours in the air at three different temperatures.

The highest true density was achieved at a temperature of burning of 1600 °C. The dependence of the true density of the composition is shown in Table 1.

Table 1. Componental structure, real density and change of the linear sizes of samples on a basis oxides zirconium and aluminum at roasting 1600 °C

Chemical composition	uncalcinated ZrO_2		calcinated ZrO_2	
	Shrinkage, %	ρ_{real} , g/cm ³	Shrinkage, %	ρ_{real} , g/cm ³
65 % Al_2O_3 35 % ZrO_2	10,180	4,211	10,600	3,788
70 % Al_2O_3 30 % ZrO_2	10,229	3,998	10,390	3,875
75 % Al_2O_3 25 % ZrO_2	10,188	3,933	11,125	3,779
80 % Al_2O_3 20 % ZrO_2	10,586	3,721	10,125	4,117
64,30 % Al_2O_3 34,70 % ZrO_2 nano ZrO_2	10,91	4,147	11,085	3,944

Chemical composition	uncalcinated ZrO ₂		calcinated ZrO ₂	
	Shrinkage, %	ρ_{real} , g/cm ³	Shrinkage, %	ρ_{real} , g/cm ³
69,30 % Al ₂ O ₃ 29,70 % ZrO ₂ nano ZrO ₂	10,304	3,988	10,525	3,810
74,25 % Al ₂ O ₃ 24,75 % ZrO ₂ nano ZrO ₂	10,453	3,877	10,405	3,796
79,20 % Al ₂ O ₃ 19,80 % ZrO ₂ nano ZrO ₂	10,130	3,860	10,945	4,000
64,30 % Al ₂ O ₃ 34,70 % ZrO ₂ nano Al ₂ O ₃	10,586	4,176	11,475	3,998
69,30 % Al ₂ O ₃ 29,70 % ZrO ₂ nano Al ₂ O ₃	10,752	4,085	11,445	3,716
74,25 % Al ₂ O ₃ 24,75 % ZrO ₂ nano Al ₂ O ₃	10,52	3,956	10,805	3,588
79,20 % Al ₂ O ₃ 19,80 % ZrO ₂ nano Al ₂ O ₃	10,569	3,869	11,475	3,788

References

1. U. M. Annenkov, V. V. Ivanov, A. S. Ivashutenko, A. A. Kondratuk, A. A. Sivkov// New refractory materials. 2008. 10. 72;
2. V. S. Bakunov and E. S. Lukin// Glasses and ceramics. 2008. 12. 80.

Research of influence recycling of normal hydrocarbons on the efficiency of isomerization by mathematical modelling

E.O. Gorda

Scientific Supervisor: D.Phil.(TECH) N.V. Chekantsev

Linguistic supervisor: E.V. Andreeva

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., Tomsk, 634050, Russia,

gordaeo@sibmail.com

The main direction of development of domestic petroleum has become a deepening and improving the quality of petroleum products. It is necessary to reduce oil exports and low-quality petroleum products. The main task facing the refining industry in the light of the planned in the near future of

Russia's accession to the WTO — go to the European quality of Russian oil through the introduction of the country's European requirements for the environmental parameters of oil products and petrochemicals. Requirements for environmental performance of fuels currently perceived as one of the conditions of presence in the international oil market [1, 2].

With the adoption of new standards for automobile fuel Euro 4 and Euro-5 appeared to reduce the problem of aromatic hydrocarbons in commercial gasoline. This problem is complicated by the fact that the main process of production of high octane gasoline is catalytic reforming, a process which is obtained with high gasoline octane, but with a high content of aromatics. The main condition for the production of gasoline with low aromatics and high octane is the production of non-aromatic high octane components.

Isomerization technologies can be used across a wide spectrum of refining applications. One of today's most widely used applications is the isomerization of light normal paraffins to branched paraffins. In this process, low octane light straight-run naphtha, comprised of a mixture of pentanes and hexanes, is isomerized to produce a flexible, high octane, blending component that is free of sulphur, aromatics, and olefins.

In view of increasing requirements for gasoline increased commodity demand and the technology isomerization [2]. In this regard, an urgent task is to increase the depth of the isomerization using various schemes to the recycling of untransformed normal paraffin hydrocarbons.

The aim is to estimate the efficacy of the isomerization with recycle of n-pentane, methylpentane and n-hexane using a computer modeling system.

At the Department of Chemical Technology of Fuel and Chemical Cybernetics computer modeling system «Izom» was designed. This program allows to monitoring and forecasting of industrial reactors of isomerization. The basis of this computer simulator is a mathematical model that is based on physico-chemical model of the transformation processes of hydrocarbons on Pt-catalysts, in addition, takes into account the actual data for operation of various platinum catalysts at various refineries in Russia.

The computer modeling system allows to monitor the processes of catalytic reforming and isomerisation gasoline. Due to the accumulated data base on various catalysts, the program can predict the change in the current activity of the catalyst and the production quality, to predict and optimize processing of hydrocarbons.

To implement the goals of the work was designed add-on to this modeling system, which allows calculations of various schemes of the isomerization with recycle of various hydrocarbons

Using the above program, were held for the scheme of isomerization L-35-11/300. The calculation results are presented in Table 1.

Table 1 — Results of calculating the efficiency of various schemes of the isomerization (1 — recycle n-pentane, 2 — recycle n-pentane and n-hexane, 3 — recycle n-pentane, n-hexane and methylpentane)

	1	2	3
Octane Rating of Source	83,93	83,93	83,93
Octane Rating after isomerisation	85,59	88,7	91,29

As can be seen from Table 1, the largest increase the octane number is observed when using the recycling of n-pentane, n-hexane and methylpentane simultaneously.

Thus, created a computer simulation system allows to determine the optimal technological scheme of the isomerization.

Should also be noted that these calculations can be performed for any isomerization unit.

References

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти: учебно-методическое пособие / П.Г. Баннов. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. — 368 с.
2. Ким С.Ф., Чеканцев Н.В. Оценка эффективности различных технологических схем процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с применением метода математического моделирования //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов — Томск, ТПУ, 13–15 мая 2009. — Томск: Изд. ТПУ, 2009. — С. 224–225.

Prospects of Ural-Siberian clay raw materials usage in ceramic proppants technology

L.P.Govorova, A.A.Reshetova

Supervisor — T.V.Vakalova, Doctor of Science

Linguist — L.V.Maletina, assistant professor

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, tvv@tpu.ru

One of the current uses of clay raw materials is its application as the main raw materials to get aluminosilicate ceramic proppants as propping agent for oil and gas by the fracturing.

Nowadays the basic problem for developing the technology of ceramic proppants is to give such mutually competing properties to the granular material, such as a high strength by retaining low values of bulk and apparent density.

The large deposits of sufficient quality refractory clay raw materials are concentrated in the Ural–Siberian region for production aluminosilicate ceramic materials for various applications.

The Southural (Berlin) refractory clay deposit is the largest one in the Ural region. The mineral composition consists of kaolinite clay with small addition of montmorillonite and hidromica. An unclay part contains quartz and small amounts of feldspar and hydroxides of iron in the form of limonite.

The Berlin clay deposit belongs to the main clayey raw materials with medium and high content of coloring oxides (Fe_2O_3 and TiO_2) according to the content of alumina in the calcined state. (Table 1)

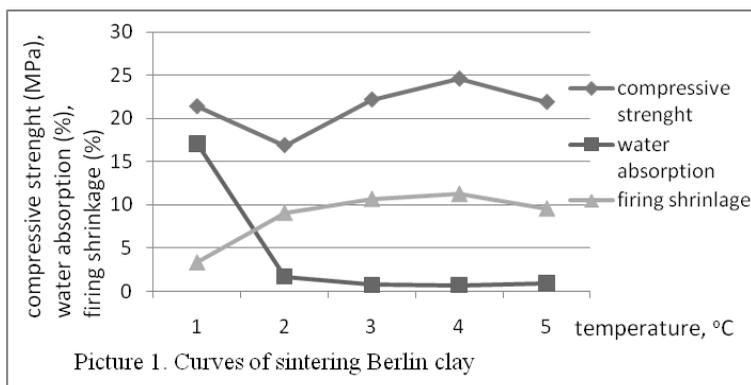
Table 1. Chemical composition of refractory clay Berlin deposit

Oxide content, %								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ппп
49,0–55,35	26,44–33,0	1,5–6,0	0,9–1,0	0,1–0,69	0,24–1,0	0,99–1,39	0,25–0,30	9,0–12,0

The clay to be investigated according to GOST 9169-92 granulometric composition is characterized by an almost complete absence of sand fraction (2,69 %), low content of silt particles (6,17 %), with the dominance of the clay fraction of less than 5 microns in an amount of 91,14 %, which characterizes it as a highly dispersed clay raw materials and determines its increased plasticity (with the number of plasticity by Atterberg equal to 19,7) and binding capacity.

In the firing (sinterability) the behavior evaluation of clay to be investigated is demonstrated that it refers to the clays of low-temperature sintering, since the temperature of sintering is equal to its full 1100°C , temperature, swelling (burnout) is 1300°C , interval vitrified state is 200°C .

The evaluation of process phase formation in the firing of Berlin clay



demonstrated that radiographic mullite synthesis is diagnosed only at the temperature of 1200 °C, and at elevated temperature up to 1350 °C. X-ray reflections arise simultaneously with the mullite formation in the diffraction patterns of Berlin clay firing products, which are typical to metacristobalite, whose formation is mainly due to the crystallization of amorphous silica liberated during kaolinite thermal decomposition as the basic mineral clay formation of clay to be investigated.

Thus, reasonably low compressive strength of sample sintered state (no more than 25 MPa) may be conditioned by cristobalitisation processes of Berlin clay siliceous component. It determines the introduction of hardening additives of aluminous composition binding excess silica in the secondary mullite into the ceramic mass composition in case of the abovementioned clay usage in the technology of aluminosilicate proppant.

The program for calculating the allowable stress of vessels elements and equipment, that works in corrosion–active medium containing hydrogen sulfide

I.V. Grishichev, I.V. Marchenko

Research supervisor V.M. Beljaev, docent

Linguistic advisor A.A. Syskina, senior lecturer

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia,

Grishichev@sibmail.com

According to GOST P 52857.10—2007 [2] when maximum loads of elements of vessels and equipment made from carbonaceous and alloyed steels which are above 200 °C in corrosion-active environments, containing the hydrogen sulfide working at static and repeatedly-static loads and temperatures are calculated, supposed pressure in operating conditions $[\sigma]$ is calculated with the formula

$$[\sigma] = \min \left(\frac{R_{e/t}; R_{p0,2/t}}{n_T}; \frac{R_{m/t}}{n_B} \right),$$

where n_T — is safety factor on fluidity limit;

n_B — is safety factor on time resistance;

$R_{e/t}$ — is the minimum limit of fluidity at the given temperature, MPa;

$R_{p0,2/t}$ — is the minimum conditional limit of fluidity at the rest lengthening of 0,2 % at the given temperature, MPa;

$R_{m/t}$ — is the minimum time resistance at the given temperature, MPa;

Coefficients of safety factor for operating conditions are defined by group number to which the vessel or equipment belong to while working in corrosion-active hydrogenous environments, that depend on partial pressure of hydrogen sulfide P_{H_2S} and acidities pH according to the below-mentioned table

Group number	P_{H_2S} , MPa	pH	Safety factor coefficients	
			n_T	n_B
I	$P_{H_2S} \geq 1,0$	Any	2	3
II	$0,1 \leq P_{H_2S} \leq 1,0$	$\leq 5,0$	1,8	3
III		$> 5,0$	1,6	2,6
IV	$0,01 \leq P_{H_2S} < 0,1$	$\leq 5,0$	1,6	2,6
V	$0,0003 \leq P_{H_2S} < 0,01$	Any	1,5	2,4

Supposed pressure in test specifications and equipment which equals to $[\sigma]_{20}$ is calculated with the formula

$$[\sigma]_{20} = \eta \left(\frac{R_{\sigma/20}}{n_T} \text{ или } \frac{R_{p0,2/20}}{n_T} \right).$$

The correction factor η to supposed pressure should be equal to 1, excluding steel castings for which the factor η has the following values:

- 0,8 for castings, exposed to individual control by nondestructive methods;
- 0,7 for the other castings.

Safety factor coefficients on a fluidity limit according to GOST P 52857.1 are equal to:

- For conditions of hydraulic tests and assembly $n_T = 1,1$;
- For conditions of pneumatic tests $n_T = 1,2$.

The fluidity limit, time resistance of steels of marks 1020, 20CA and 09MSNnZ, used for manufacturing vessels and equipments of I, II and IV groups, are accepted to be the same as for steels of marks 1020 and 304, according to the tables of B. 1 and B. 2 of GOST P 52857.1 [1].

For simplification of work at designing vessels and equipment the MathCAD program for definition of supposed pressure in operating conditions and in test specifications and assembly is used. In the program the user sets only the given temperature, mark of steel and group number to which the vessel or equipments belongs to. According to these parameters the program chooses values of supposed pressure and approximates them according the requirements of GOST P 52857.1 [1] and gives out the results of calculation to the user.

References

1. GOST P 52857.1 2007 «Vessels and devices. Norms and calculation methods on durability. The general requirements»
2. GOST P 52857.10 2007 «Vessels and devices. Norms and calculation methods on durability. Vessels and devices working with hydrosulfuric environments»

Combustion of nanodispersed tungsten with sulphur

Yu. Irtegov, F. Bozheev

Research supervisor: Prof., Dr. V. V. Korobochkin

Linguistic advisor: assistant prof. A. N. Oleynik

*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk,
634050, Russia, yurai@sibmail.com*

Transition metals dichalcogenides, such as tungsten and molybdenum, are very promising semiconductor materials for various applications such as photovoltaic elements [1], rechargeable batteries, also they are excellent solid lubricants in environments where fluid-based or other lubricants are unsuitable, for example, in vacuum, in high loads or in high temperature. They exhibit a layer-type structure in which monolayers of metal are between the monolayers of sulphur, which are held together by relatively weak Van der Waals forces, and in a monolayer atoms are bonded by strong ionic forces. Therefore, they are capable to reduce friction factor significantly. Nowadays there are many methods of synthesis of tungsten and molybdenum dichalcogenides, such as hydrothermal or solvothermal methods [2], sulphidation reactions of metals [3] or metal oxides [4], salts decomposition [5].

The work is devoted to studying the conditions of preparation of tungsten disulfide by rapid and simple method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and investigating the structure and the properties of products by X-ray diffraction analysis (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM).

Tungsten nanopowder and elementary sulphur are used as reagents. Tungsten nanopowder is produced by electrical explosion of wire in argon and the particles have the average diameter in the range of 100–120 nm. Overstoichiometric mixture (excess of sulphur is 15 wt%) of nanodispersed powder of W and elementary sulfur is prepared, and further high-density cylindrical pellet with diameter 32 mm and height 14 mm is formed by pressing from this mixture. This pellet is placed into the reactor and the reaction is initiated between metal and sulfur by a nickel-chrome coil, argon pressure is 30 atm. The combustion temperature is recorded by thermocouple and oscillograph. According to the thermogram temperature is quickly increasing from 25 °C to 1900 °C and then slowly decreasing. Product of synthesis is easily disaggregated silvery-black cake which is a powder after milling and cleaning the sulfur traces in hexane with simultaneous treatment in the ultrasonic bath. After drying and sieving the synthetic products were investigated.

The powder was analysed by X-ray diffraction (XRD) using a Shimadzu XRD-7000 diffractometer with $K\alpha$ radiation from Cu. The scanning pitch of $0,02^\circ$ was applied to record the pattern in the range of $10\text{--}120^\circ$. According to the XRD data (002), (004), (006) and (008) peaks were indexed according to the $WS_2\text{-}2H$ polytype. The intensity of the (002) diffraction peak indicate that there is a strong orientation of the crystallites. Microphotographs of scanning electron microscope (SEM) show that particles have a lamellar shape and are agglomerated in crystallites with thickness about tens nanometers and the average width range from hundred nanometers to one micron. The sizes of x-ray coherent scattering regions are about $30\text{--}40$ nm.

For thermal research of tungsten disulphide a thermogravimetric analysis (TGA) with heating rate of 10°C per minute in air is used. In accordance with data of DTA there is an endothermic effect under 150°C , which is connected with expulsion of water, under 400°C tungsten disulphide begins to oxidize and under 600°C mass loss is about $1,6$ wt%.

Thus, nanolamellar tungsten disulfide is obtained by self-propagating high-temperature synthesis from nanodispersed tungsten and sulphur. The product of reaction is hexagonal WS_2 , particles of which have the thickness about tens nanometers and width from 100 nm to $1\ \mu\text{m}$. According to TGA nanolamellar tungsten disulfide is thermostable up to 400°C .

The work was performed in the framework of the Federal Targeted Programme "Scientific and pedagogical cadres of the Innovative Russia in 2009–2013 (the state contract No. P1042)

Bibliography

1. Elmer K. Preparation routes based on magnetron sputtering for tungsten disulfide (WS_2) films for thin-film solar cells // *Physica status solidi (b)*. — 2008. — 245. — № 9. — P.1745–1760.
 2. Jifen Wu, Xun Fu. A low-temperature solvothermal method to prepare hollow spherical WS_2 nanoparticles modified by TOA // *Materials Letters*. — 2007. — 61. — P.4332–4335.
 3. Shpak A. P., Korduban A. M., Kulikov L. M., Kryshchuk T. V., Konig N. B., Kandyba V. O. XPS studies of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2010. — 181. — P.234–238
 4. Shibin Sun, Zengda Zou, Guanghui Min. Synthesis of tungsten disulfide nanotubes from different precursor // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. № 114. P. 884–888.
 5. Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials // *C. R. Chimie*. 2008. № 11. P. 159–182.
-

Analysis of Reforming Catalysts Regeneration Cycles by Mathematical Modeling

Stanislav Y. Ivanov

Scientific advisor: DSc, prof. Emilia D. Ivanchina

Linguistic advisor: Ellina V. Andreeva

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., Tomsk, Russia, 634050,

JDinTheJar@gmail.com

In the majority of the petroleum industry processes catalysts with noble metals as active components are used. For the process of dehydrogenating of the highest paraffin platinum catalysts are applied, for reforming — bi-functional platinum-rhenium the catalysts on zeolite the carrying agent ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). [1]

During plant operation there is a drop of catalyst activity [2] that influences the basic parameters on quality of the released commodity. For the purpose of restoration of Pt-contact on termination of a raw cycle, reactivation of the catalyst is made. The main objective of the reactivation process is removal of coke and restoration of the disperse surface structure of a catalyst. The process conducting in optimum conditions allows regenerating Pt-contact in the best way, to meliorate quality of the received product and to prolong endurance of the catalyst. [2]

The most common in the industry is reactivation of catalysts of the catalytic reforming process. It includes three stages. At the first stage there is a removal of coking by burning from a surface, at the second-oxidizing redispersion of the catalyst, on the third-bringing in of microquantities of sulphides to drop the redundant activity of the metallic centres.

In Chemical Technology of Fuels Department the modeling program allowing carrying out the calculation of the regeneration stages has been developed. At the heart of the program lies the mathematical model of the process, the input information for the process calculation are following arguments from arrays:

- air consumption
- air circulating factor
- reactor and separator pressure temperature
- oxygen and carbon dioxide content on an entry and on an exit of the reactor
- chlorine-agent discharge
- mass of catalyst

Consider the calculations on the example of the first stage of regeneration. It allows determining the mass of coke and its structure with C/H ratio.

The instance of calculation of a stage coke burning for various years on LCh-35-11/1000 installation is resulted (Tab. 1).

Table 1. Parameters of coke burning stage for different regeneration cycles of LCh-35-11/1000 installation

	2002	2003	2005	2006	2008	2009	2010
Coke mass	12201,2	9101,5	13577,6	8568,3	7734,5	3720,5	7676,5
C/H	1,74	1,86	1,71	1,43	2	2	2

Coke structure tends to be more graphitized from one regeneration cycle to another; mass of coke is also reducing which shows coke tightening.

Calculation of the stage of oxidative chlorination allows controlling optimum chlorine-agent supply in the reactor and conversion of hydrogen chloride — main parameters allowing redispersing a surface of the catalyst in the best way. Conversion of hydrogen chloride can be controlled with calculated values of $H_2O:Cl$ ratio and oxygen content at regeneration gases.

Thus, for the industrial engineer it is possible to trace the process in dynamics and operatively control the basic technological arguments for the purpose of the process conducting in optimum conditions.

Application and development of similar programs in chemical engineering is now concerned with progressive directions of progressing of the chemical industry. By implementation of computer modelling systems it becomes possible to raise efficiency of the modern industrial factories of oil and gas branch.

References

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

Ways of Carbonate Manganese Ores Concentration

A.A.Ivanova

*Scientific advisor — c.t.c., associate professor I.V.Frolova
Linguistic advisor — E.V.Andreeva, teacher of Foreign Languages for
Natural Resources Specialists Department
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk,
alenysa@sibmail.com*

Recently in Russia sharpest deficiency of commodity manganese products has been felt. There are no manganese deposits exploited in industrial scale. Current demands for iron and steel industry Russia making about 90 % of total needs of the country are estimated in 1,3–1,5 million commercial manganese ore, and become covered basically owing to import [1–3]. One of the ways of the solving the given problem is involving domestic deposits of carbonate manganese ores in industrial processing.

The object of the research was carbonate manganese ore of the Usinsk deposit.

The main ore minerals are manganese carbonates: rhodochrosite, manganese calcite and manganic calcite. There are manganese silicates as the secondary elements: tephroite, pyroxmangite, bementite, friedelite, oxides — black oxide of manganese, todorokit, vernadite, and also pyrrhotine, quartz, talc, stilpnomelane, chlorite.

The purpose of the given work was studying of physicochemical characteristics of ore and its washability research.

The chemical compound of manganese ore of the Usinsk deposit defined by the method of the chemical analysis is presented in the table 1.

Table 1.

Content of componentry in ore, mas. %								
Mn	Fe	P	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Los. in cal.
19,30	5,96	0,18	1,09	10,33	1,67	14,90	3,17	43,40

It is obvious from the table that the investigated ore is characterized by low concentration of manganese, and also presence of a significant amount of harmful impurity — first of all phosphorus.

Besides, an important characteristic of ores is their granulometric composition. The granulometric composition of manganese ores defined by the method of particle size analysis is presented in drawing 1.

The work provides the technological scheme of carbonate manganese ore enrichment including washing, crushing, grating into classes, and magnetic separation has been given.

Physical and mechanical characteristics of manganese ore after the enrichment defined by standard techniques are shown in the table 2.

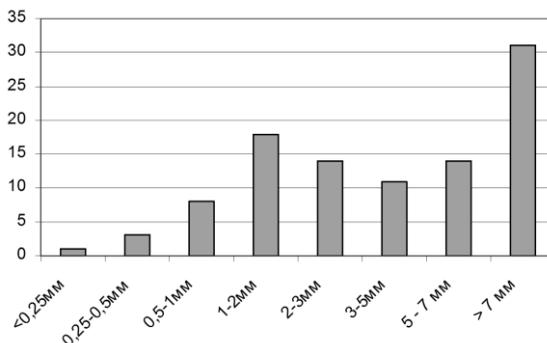


Table 2. Physical and mechanical characteristics of ore

Material	Physical and mechanical characteristics of ore			
	Moisture, %	Specific surface area, cm^2/g	Specific gravity, g/cm^3	Volume bulk weight, kg/m^3
Manganous ore	15,45	512,01	2,39	1410,94

Results of the Rontgen analysis of the initial and milled ores have shown that using the given scheme of concentrate makes it possible to increase the manganese concentration in ore in 2, 5 times.

References

1. Betehtin A.G. Industrial manganese ores USSR.M., 1946. 315 p.
2. Ligina, T.Z. Tehnologii of ore enrichment. Kazan: KGTU, 2008. 132 p.
3. Algebroistova N.K. research of ores on washability. Krasnoyarsk: Publishing house SFU, 2007. 124 p.

Creating Water-Resistance Magnesial Substances on the Basis of Diopside Materials

Olga V. Ivanova

Scientific advisor-associated professor S.V. Erdman

Linguistic advisor-teacher E.V. Andreeva

*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., 634050,
Tomsk, Russia, velik29@sibmail.com*

Along with Portland, the production costs which remain high in the building it is necessary to use other types of binders. These may be magne-

Table 1. The chemical composition of diopside

Oxide content, wt %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	Δm_{pr}
56,47	1,17	0,04	0,29	0,35	22,83	17,08	0,52	1,25

sium and composite magnesium binders derived from local raw materials and industrial waste magnesium.

Particularly urgent matters develop water-resistant magnesite cement composite materials involved in the production as a local man-made and natural magnesium silicate. As a result of purposeful management processes of hydration and oksochloride generated, forming water-resistant crystallization hardening structures in the MgO–MgCl₂–magnesium silicate system, it is possible to receive the composite magnesia binders with a simultaneous increase in strength, water resistance and other characteristics. Development of formulations and technology of waterproof composite binding on the basis of magnesium silicate helps address the problem of obtaining high-quality binders and diversification of construction materials, and improvement of ecological situation in the Russian Federation regions [2].

One of the ways to increase water resistance of magnesium materials is the introduction of additives in the composition of substances mixed magnesia. Use of natural supplements as a part of mixed magnesium compounds is of practical and scientific interest, in particular for elucidating the mechanism of formation of water-resistant structures.

We have studied the possibility of diopside raw material for production of magnesia materials for decorative finishing tiles.

In carrying out this work there have been investigated both binder-caustic magnesite, magnesite obtained firing the Note field and caustic magnesia powder (CMP-87), and additives used in magnesium-containing silicate (diopside), the chemical composition of which is shown in the table 1.

Diopside has been mixed with caustic magnesite or CMP-87 in ratios of 50 to 70 %. Test specimens have been prepared in the form of cubes measuring 20×20×20 mm, which hardened in the air and the air-humid environment for 28 days.

Depending on the number of an input component to define the basic physical and mechanical properties of materials developed: time setting, compressive strength, water absorption, bulk density, water resistance factor.

The introduction of diopside decreases setting time of samples and the values of the crush strength increased to 27,5 MPa. Water absorption of the samples did not exceed 7 %, bulk density is about 2 g/cm³; ratio 1,0–1,2 water-resistant.

Caustic magnesite fired at different temperatures and studied the activity of caustic magnesite ($m(\text{Mg}+) = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$).

Table 2. Determination of active MgO in caustic magnesite

Without firing	Firing temperature, °C								
	500			600			700		
	Curing time, min								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
4,02	6,00	5,24	5,04	8,24	9,40	6,20	11,32	7,40	6,68

The analysis of the experimental data have showed that caustic calcined magnesite has the highest activity at 700 °C for 10 minutes and caustic magnesite powder has been used in the work to get mixed magnesia materials with the desired properties.

The materials meet the requirements of Federal Standards and can be recommended for the production of magnesia-based materials diopside.

References

1. Vaivade AJ Magnesium binders. — Riga: 1971. — 332.
2. Volzhensky AV Mineral binders. — Moscow: Stroyizdat, 1986. — 372.

Improving the efficiency of natural gas separation with the use of modeling systems

Elena S. Khlebnikova

Research supervisor: Natalia V. Usheva, docent, DSc(CHE)

Linguistic advisor Anna A. Syskina, senior lecturer

National Research Tomsk Polytechnic University, helena@tpu.ru

On Russian gas condensate fields the widespread method of low-temperature separation (LTS) is used for gas and gas condensate preparation. LTS is a method of condensation of vapor and dissolved heavy hydrocarbons in gas at low temperatures.

Analyzing the causes of low industrial LTS plants efficiency attention was paid mainly to low productivity of separation apparatuses, and thermobaric conditions disturbance of the process [1]. The result of optimization of complex gas treatment plant (CGTP) operating practices can improve the efficiency of existing facilities and ensure the required quality and quantity of marketable products [2,3].

The following technological parameters affected on the effectiveness of the LTS by: the amount of raw materials consumption, temperature, pressure and separation stages.

The purpose of this study is to investigate the influence of technological parameters on the yield of marketable gas and the development of information and modeling system module determining the optimal operating running regime of Myldzhinskoye gas condensate field.

In the process of research temperature and pressure were varied at different stages of separation concerning a given operating running regime of separation unit (Table 1).

Table 1. The parameters of given operating running regime

Separator	Parameter	
	Temperature, °C	Pressure, MPa
1	22,5	5,6
2	0,5	7,1
3	-33,7	3,9

With the use of modeling systems basic parameters of the separation process were calculated: the condensate yield, the yield of marketable gas, the content of C₅₊ hydrocarbons, moisture content and dew point for hydrocarbons.

It was proved that the decrease in temperature or increase in pressure leads to increase in the yield of marketable gas and decrease in the condensate yield. The values of dew points correspond to the State Standard.

The obtained data were analyzed by parametric sensitivity, which was calculated as the ratio of change in yield of marketable gas and dew point temperature for hydrocarbons to the interval of pressure and temperature changes.

It was determined that the yield of marketable gas in the range of variation of parameters is significantly affected by temperature and pressure changes in the third separator (Table 2), and parametric sensitivity of the pressure is higher than the temperature.

Table 2. Parametric sensitivity of the main indicators of CGTP

Key indicators	Parametric sensitivity		
	S1	S2	S3
	5 °C temperature decrease		
The yield of marketable gas	0,06	0,03	0,25
The dew point for hydrocarbon	0,08	0,04	0,96
	1 MPa pressure decrease		
The yield of marketable gas	0,3	0,3	1,1
The dew point for hydrocarbon	0,4	0,2	0,2

Thus, parametric sensitivity analysis reveals the regularities of changes in technological conditions which we can use in evaluating the optimal modes of treatment plant.

As a result of this work the optimum operating conditions of CGTP are determined, at which the increase of the marketable gas yield can be

reached under a slight decline in its quality that is permissible and corresponds to the State Standard.

References

1. Yu.P. Korotaev. Selected works. — Moscow: Nedra, 1999. Т. 3. 364.
2. V.P. Tronov. Separation of gas and oil losses reducing. — Kazan: FAN, 2002. 407.
3. V.I. Murin. Technology for natural gas and condensate processing. — M.: Nedra Business center, 2002. 517.

Modelling of drops formation process in gas condensate commercial preparation

A. S. Kislova

Scientific Supervisor: associate prof., DSc(CHE) N.V. Usheva

Linguistic Advisor: lecturer E.V.Andreeva

*Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., Tomsk, 634050, Russia,
ravilage@yandex.ru*

Mathematical models of gas condensate trade preparation processes have been developed in the department of chemical technology of fuel, TPU. The technological modeling system (TMS) for calculation of material, thermal balances and the operative analysis of technological modes are based on these mathematical models. Mainframes of TMS of gas condensate complex preparation are modules of calculation separation, drops formation, separation of liquids [1].

When the process of drops formation was calculated, some constant value of superficial tension was accepted on border of the phases' section, which was reflected in accuracy of calculations of liquids separation process.

At the given stage TMS demands completion in calculation modules of drops formation and liquid divider. To solve this problem, calculation of the middle drops diameter presented in the following formula by Rosencvaig:

$$d = 52,68 \cdot D(\mu_{\pi}/\mu_c)^{-0,54} \cdot Re^{0,41} \cdot (u^2 D \rho_c / \sigma), \quad (1)$$

where d — diameter of drops, m; σ — superficial tension, N/m.; μ_{δ} — viscosity of a disperse phase, Pa·sec.; u — speed of a stream, km/s.; D — diameter of pipeline, m; μ_c — viscosity of the continuous environment, Pa·sec; ρ_c — density of the continuous environment of kg/m; Re — criterion of Reynold's, equation $Re = (uD\rho_c/\mu_c)$.

The purpose of the work is perfection of the calculation module of drops formation process of (TMS) taking into account superficial tension variation. For achievement of the purpose two design procedures of superficial tension have been chosen and investigated.

From the formula (1) it is seen that before calculating the drops diameter it is necessary to calculate superficial tension of water and methanol mixture. For this purpose we have been used calculation method based on the Broke — Brad — Miller method:

$$\sigma_i = p_c^{2/3} \cdot T_c^{1/3} \cdot Q \cdot (1 - T_r)^{11/9}, \quad (2)$$

$$Q = 0,1207 \cdot (1 + [T_b/T_c \cdot \ln(p_c)] / (1 + T_b/T_c)) - 0,281, \quad (3)$$

where p_c — critical pressure of a component; T_c — critical temperature of a component; T_b — normal temperature of boiling of a component; $T_r = T/T_c$, T — temperature of process.

This method is very convenient for use in calculations because the formulas (2) and (3) include only constants which can be found in the reference books.

The superficial tension of water and methanol is approximated by the expressions:

$$\sigma_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0226 - 0,00008 (T - 293,0); \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0732 - 0,000143 (T - 288,0); \quad (5)$$

On the basis of Broke — Brad — Miller's method the program for calculation of superficial tension of pure components has been designed. Checking up of this method for adequacy was done by the comparison of some experimental and calculated data.

Also we have been used method based on calculation of hydrocarbons superficial tension by their density. Superficial tension of oil products with relative density $\rho_{277}^{293} = 0,60 - 0,92$ is calculated according to the following formula:

$$\sigma_0 = 10^{-5} (5\rho_{277}^{293} - 1,5) \quad (6)$$

The superficial tension of oil products is the temperature function:

$$\sigma_\Delta = \sigma_0 - 10^{-3} \hat{E} (\Delta - \Delta_0), \quad (7)$$

where coefficient $K = 0,07 - 0,1$. Coefficient K is equal to 0,1.

On the basis of this method the program for calculation of superficial tension of pure components has been designed too. Checking up of calculation method for adequacy was done by the comparison of some experimental and calculated data.

Method based on calculation of hydrocarbons superficial tension by their density is recommended for calculation diameter of drops and then calculations and the analysis of technological operating modes are carried out of complex installation of gas preparation.

The result of the work is an enclosure to already existing and functioning technological modeling system (TMS). It is a calculated mathematical model of the water and methanol extraction process by commercial preparation of gas condensate.

Economically, calculation of commercial preparation of gas condensate will allow improving quality of gas condensate. It is known, that the higher quality of a hydrocarbon product is, the cheaper the transportation in pipelines and its specification, because it helps prevent pipes from breakages.

References

1. A.V. Kravtsov, N.V. Usheva // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2007. V. 311. № 3. С. 56–59.

Adsorption of gases of an air mix on a surface of disperse materials on the basis of difficult oxides metals and nickel

V.S.Kudryavtseva, A.C. Selyanin, D.V.Savostikov

The scientific supervisor: D.V. Savostikov

The linguist: teacher A.E.Marhinin

*Tomsk polytechnical university, 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenina street,
valerija_kud@mail.ru*

To reduce carbon monoxide in the exhaust gases of combustion engines and industrial emissions oxidation catalysts based on platinum and palladium are used. The main disadvantage of such devices is their high price.

In order to find alternative materials, we studied the adsorption of gas air mixture on the surface of dispersed materials based on complex metal oxides: CoO: NiO: MnO₂: CeO₂, CuO: CoO: Cr₂O₃: NiO: MnO₂, CuO: Cr₂O₃: CoO, CuO: Cr₂O₃ and nickel by methods of thermal desorption spectroscopy and simultaneous thermal analysis. Analysis of the surface of dispersed materials was carried out by infrared spectroscopy. Previously, the samples were outgassed in air for 4 hours at $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressure $P = 760\text{ mmHg}$ $\delta = 75\%$ and relative humidity.

Method of thermal desorption spectrometry on a mass spectrometer MX-7203 determined the composition of gases adsorbed on metal surfaces and complex metal oxides, which were identical for both metals, and complex metal oxides. The main components are H₂, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂ and NO₂. The analysis of all samples shown a pronounced selectivity for carbon monoxide, which ranged from 4–20 % of the volume of complex metal oxides and 73 % of the volume of nickel. According to [1] we calculated the main kinetic parameters of desorption of gases from the sample surface. The results are shown in Table 1.

In contrast with metal oxides, carbon monoxide secretion from the surface of the nickel occurs in two stages with a large activation energy of desorption, while carbon dioxide showed a weak form of adsorption.

In addition, samples of oxides observed high gas saturation with molecular oxygen.

The study of the nickel surface was carried out by infrared spectroscopy FT-IR spectrometer Nicolet 5700.

Table 1. Kinetic parameters of desorption gases from a surface; samples: nickel, CuO:CoO:Cr₂O₃:NiO:MnO₂ — 1, CuO:Cr₂O₃ — 2, CuO:Cr₂O₃:CoO — 3, CoO:NiO:MnO₂:CeO₂ — 4.

Samples	Gas, % volume	Energy of activation, Dzh/mol	The factor of frequency, c ⁻¹	Reaction order
Nickel	CO (15 %)	67564	1,84 · 10 ⁸	The first
		87492	1,35 · 10 ¹²	The second
	CO ₂ (73 %)	28752	3,1 · 10 ⁵	The first
1	CO (4 %)	30223	3,18 · 10 ⁵	The first
	CO ₂ (5 %)	61784	2,25 · 10 ⁸	The second
2	CO (10 %)	26074	1,06 · 10 ⁵	The second
	CO ₂ (67 %)	57878	9,08 · 10 ⁷	The second
3	CO (5 %)	29882	5,12 · 10 ⁵	The first
	CO ₂ (21 %)	38855	9,41 · 10 ⁶	The first
4	CO (4 %)	39895	5,93 · 10 ⁵	The first
	CO ₂ (10 %)	53789	7,21 · 10 ⁸	The first

The analysis of the data revealed the absorption spectra corresponding to the stretching vibrations of carbon monoxide molecules on the surface of nickel. Sharp bands of the spectrum with the frequencies 1692 cm⁻¹, 1651 cm⁻¹, 1553 cm⁻¹ correspond to the formation bridge between two nickel atoms of the CO, while the lines with frequencies of 1483 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹ and 1331 cm⁻¹ indicates the presence of a bridging group between Ni and CO through an oxygen atom. The broad band in the spectrum, with characteristic frequencies of 2372 cm⁻¹, 2354 cm⁻¹, 2297 cm⁻¹ indicates the presence of free atoms of CO₂ on the surface of nickel [2].

In the course of simultaneous thermal analysis we found that the change in sample mass due to gas adsorption air mixture at the surface of nickel is accompanied by heat, which amounted to 7,1 J/g.

Obtained results made possible with sufficient confidence to confirm the presence of the selective adsorption of surface samples, followed by oxidation to CO₂ and breaking of chemical bonds between surface atoms and carbon dioxide.

Literature

1. Aart A. van Gorkum/J. Appl. Phys. May 1980. Vol. 51. No. 5. p. 2594–2601
2. Nakamoto K. Infrared spectra and spectra KP of inorganic and coordination connections. M: the World. 1991. 536 p.

Geochemical analysis of Beitiantang district's groundwater

E. A. Kupriyanov

Research supervisor: Prof. D.Sc. S. L. Shvarsev

Linguistic advisor: associate prof. L. V. Nadeina

*National research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk,
634050, Russia, evgkupriyanov@mail.ru*

To study the groundwater of Beitiantang district (China, Beijing) were used the results of chemical analysis of water samples from 19 wells. Total mineralization varies from 0,6 to 1,8 g/L, it means, that here, both fresh and light-salted water might be observed.

The pH value varies from 7,0 to 7,8. According to pH value, the water is mostly neutral, although there might be alkalescent water. Ionic composition of groundwater is represented mainly by ions HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^2 , Mg^2 , Na and K. The predominant anion of groundwater is Hydrogenion varies from 0,2 to 0,6 g/L, the average— 0,3 g/L. The content of chloride-ion varies from 0,05 to 0,4 g/L, average value is 0,2 g/L. There is also sulfate-ion, whose concentration varies from 0,08 to 0,2 g/L, average value is 0,1 g/L. With the salinity increase, the concentration of the main ions also increases. Calcium strongly dominates among the cations (varies from 0,08–0,2 g/L, its average content is — 0,1 g/L). The second-largest cation in content is — magnesium — 0,037–0,1 g/L (average value is — 0,07 g/L). Sodium — 0,07–0,2 g/L (average content is — 0,01 g/L). The content of potassium is very small in comparison with calcium ions (the average content of K is 0,001–0,01 g/L). The content of Ca^2 , Mg^2 , Na, as well as the content of major anions, increases with the amount of ions [1].

According to the classification of O. Alekin, the groundwater of district Beitiantang is predominantly hydrocarbonate calcium-magnesium.

Microcomponent composition in the results of analysis is presented very poorly. Iron is almost absent. It was probably due to the fact that the samples with water stayed motionless for a long time, as a result the component precipitated.

It is known, the chemical characteristics of groundwater is primarily determined by its genetic type. The amount of rainfall strongly affects its evaporation [3]. The climate of the region is hot and evaporation dominates over precipitation, the landscape is steppe with small islands of vegetation. Accordingly, the studied underwater, can be attributed by G. Kamensky to groundwater of continental salinity and salinity of groundwater is due to evaporation processes of the concentration of salts. It can be checked by using the relationship $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$, the so-called chloride-sulphate ratio [4]. If its value varies from 0,9 to 1,1, then the evaporation of water takes place.

It can be concluded, if the value of this ratio is less than 0,9, then, in addition to the evaporation of water there is an additional source of sulfate. The same thing happens with the chloride at a value of chloride and sulfate ratio over 1,1 [4].

The chloride contamination is common in the west, northwest and southwest of the investigated area, whereas the sulfate contamination extends from north to south district. The areas, whose values fall in the range from 0,9 to 1,1, are located in the east, northeast and southeast of the investigated area [2].

It is also important to note that at this salinity maximum content of NO_3^- is 5,78 mg/L [4]. But the results of chemical analysis of water samples, show that nitrate content exceeds permissible values ten times more, indicating significant pollution of water by this component.

If to take into consideration water pollution by manganese and fluorine, it is negligible except for a few points: where the average content of F equal to 0 and only at this point there was a sharp jump to 1,9 mg/L, while the content of Mn, respectively, from 0 to 7,3 mg/L, which in nature cannot be.

In general, we can conclude that groundwater status of the area from the point of view of ecology today is characterized as dysfunctional. There is an additional source of components such as NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , and F and Mn. Such a source could be a huge waste landfill which existed on the study area before.

In favor of anthropogenic pollution of water is the fact that the mineralization with depth is not increasing, which is typical for the groundwater forming in vivo supergene zone. Maximum depth from which water samples were taken, salinity ranges from 700 to 800 mg/L, while the lowest — from 1200 to 1700 mg/L.

Bibliography

1. S. L. Shvarev. Geological evolution and self-organizing of "water-rock" system: In 5 volumes. Volume 1. — N.: 2005–244.
 2. S. L. Shvarev. Geological evolution and self-organizing of "water-rock" system: In 5 volumes. Volume 2. — N.: 2007 — 389.
 3. S. L. Shvarev. The general hydrogeology. Textbook for high schools — M.: Nedra, 1996 — 423.
 4. S. L. Shvarev. Hydrogeochemistry of supergene zone. — M.: Nedra, 1998. — 336.
-

Quantum dot solar cells

M. Larionova

*Linguistic advisor: assistant prof. N. Yu. Gutareva
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk,
634050, E-mail: lva42@mail.ru*

Quantum dot solar cells are an emerging field in solar cell research that uses quantum dots as the photovoltaic material, as opposed to better-known bulk materials such as silicon, copper indium gallium selenide (CIGS) or CdTe. Quantum dots have bandgaps that are tunable across a wide range of energy levels by changing the quantum dot size. This is in contrast to bulk materials, where the bandgap is fixed by the choice of material composition. This property makes quantum dots attractive for multi-junction solar cells, where a variety of different energy levels are used to extract more power from the solar spectrum.

The potential performance of the quantum dot approach has led to widespread research in the field.

Current research:

1. DSSC efforts. Another modern cell design is the dye-sensitized solar cell, or DSSC. DSSCs use a sponge-like layer of TiO_2 as the semiconductor valve as well as a mechanical support structure. During construction, the sponge is filled with an organic dye, typically ruthenium-polypyridine, which provides the electrons. This dye is relatively expensive, and ruthenium is a rare metal.

2. Multi-junction efforts. A colloidal suspension of these crystals is spin-cast onto a suitable substrate, often a thin glass slide, potted in a conductive polymer. These did not use quantum dots, but had a number of features in common with them. In particular, the method of casting a thin layer of crystals would work just as well as with quantum dots, and the use of a thin film conductor would both be applicable with few changes

3. Hot-carrier capture. Another way to improve efficiency is to capture the extra energy in the electron when emitted from a single-bandgap material.

4. Other issues. Although research is still at a pre-commercialization stage, in the future quantum dot based photovoltaics may offer advantages such as mechanical flexibility (as in quantum dot-polymer composite photovoltaics) as well as low cost, clean power generation and an efficiency of 65 %.

One concern for any QD-based approach is the buildup of heat in the dots. A key to the dots operation is their natural isolation from the surrounding material, but this means that phonons are highly reflected off the interface. This process would lead to heat buildup within the dots.

At the time, the science of quantum dots, or "wells" as they were known, was in its infancy and early production examples were just becoming available. Early examples used costly molecular beam epitaxy processes, but alternative inexpensive fabrication methods have been developed. These attempts rely on quantum dot synthesis using wet chemistry (colloidal quantum dots — CQDs) and subsequent solution processibility of quantum dots. CQD solar cells currently hold the performance record for quantum dot solar cells. Their efficiency of 5,1 % is yet low compared to that of commercial bulk silico cells (about 17 %), but it has a potential for improvement.

Bibliography

1. B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature* 353, (1991) 737—740.
2. D.S. Ginger and N.C. Greenham, *Phys. Review B*, 59, (1999) 10622.
3. Ilan Gur, Neil A. Fromer, Michael L. Geier, and A. Paul Alivisatos, *Science* 310, (2005) 462—465.

Study processes of ultra- and nanofiltration of iron colloid solution

K. I. Machekhina

Research supervisor: Prof., D.Sc. V. V. Korobochkin

Linguistic advisor: assistant prof. A. N. Oleynik

*National research Tomsk polytechnic University, 30 Lenin av., Russia,
634050, lab024@yandex.ru*

In spite of the large number of water in the territory of Western Siberia — rivers, lakes and water reservoirs — mainly groundwaters are used for drinking water supply. It is connected with ecological vulnerability of open water reservoirs which does not allow using them as sources for preparation of drinking water. However, quality of underground waters on a number of parameters does not accord to normative requirements. The basic component of an impurity, which exceeds normative values, is iron. It is present in all underground sources. Monitoring of underground waters of Western Siberia had allowed to divide ferriferous underground waters into two types.

The first type is water with a high concentration of hydrocarbonate where iron is present in the form of hydrocarbonate iron. Such waters are characteristic for Tomsk and its region. The second type is water where iron is present partly in the form of hydrocarbonate iron and partly as a complex with dissolved organic substances. This water is characteristic for the northern Tomsk area. The second type water has a lower pH-value and a lower hardness. On the other hand, it shows a higher chromaticity and a higher

permanganat index which specifies the presence of organic matter. After aeration only hydrocarbonate iron precipitates and the iron-NOM complexes do not form deposits. The presence of stable iron complexes is the basic feature of groundwaters of the Western-Siberian region. Therefore, special water treatment technologies are required.

The basic treatment steps used in the Western Siberian are: aeration, sedimentation and filtration. This kind of treatment allows receiving drinking water only from water of the first type. However, traditional ways of water-preparation do not always allow to provide the necessary water quality from water of the second type. This is due to special features of well waters of this type, for example, the presence of steady iron-NOM complexes.

That is why the purpose of the work is the research of properties of colloid systems on the basis of connections of iron, similar in structure to natural waters and studying possible ways of removal colloid particles by filtration methods.

Studying the processes of ultra- and nanofiltration are provided with the use of the model solution containing ions of iron, silicon and natural organic substances (NOM) which concentration corresponds to their contents in natural waters. The basic characteristics of a model solution are shown in table 1.

Table 1. Initial parameters of the model solution

	C_{NOM} , mg/L	C_{Fe} , mg/L	C_{Si} , mg/L	pH	ζ -potential, mV
Model solution	2,43	6,92	20,14	7,5	-21-(-32)

The properties of the model solution have been investigated. Particle-sizing iterferometry and ζ -potential measurements were conducted.

The application of NF and UF for a model solution similar to the groundwater of the Tomsk region was investigated. R_{NOM} slightly increases for all investigated membranes. The increase in retention can possibly be explained by a change of the membrane surface properties due to fouling. An enhanced negative surface charge because of adsorbed NOM-molecules might cause higher electrostatic repulsion and hence an increased retention. R_{Fe} did not show significant changes over the experimental period. R_{Si} increased for NF90 and GR81PP, but decreased for NF270. For Si only the membrane NF90 shows high retention (86 %). For the other membranes R_{Si} is very low, for NF270 it is about 35 % and for UF it is about 16 %. It means that Si goes through the membrane. If Si has to be removed from the solution, the membrane NF90 should be chosen. And we can also say that the molecular weight of the most compounds in the model solution is more than 100 g/mol. Organic substances, iron and silicon, were removed best

with nanofiltration (NF90). But the permeability of that membrane is lower than NF270 membrane.

In the end of the work, it is supposed that the NF and UF can be used for the cleaning of the model solution which is similar to the groundwater of the Tomsk region. For the selection of one treatment method, the elimination performance as well as the energy consumption should be taken into account. Additionally, a combination of the processes and, hence, the order of the separation stages could be investigated. For further evaluation of the processes experiments in pilot scale should be performed.

Bibliography

1. Tryfanov A. Formation of ferriferous groundwaters. Germany: The Science, 1982. 131 p.
 2. Mulder M. Basic principles of membrane technology. London: Kluwer academic publishers, 2003. 365 p.
-

Photometric manganese analysis in air aerosols

Z.A. Mardieva, V.V. Morozova, Z.N. Fakhretdinova

Supervisor — PhD, associate professor E.V. Larionova

Linguist — senior teacher M.E. Nakonechnaya

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

Welding processes, overlay welding and thermal cutting of metals are accompanied by release of welding fumes and gases. Welding fumes and aerosols emitted by the flame cutting consist mainly of welded metal oxides or alloy components (iron, manganese, titanium, aluminum, etc.). Influencing human organism heavy metals aerosols can cause a number of specific diseases (illness of lungs, allergic reactions, etc.). Heavy metals can be accumulated in an organism causing serious consequences, such as mutagenic, carcinogenic, teratogenic ones. In this context the necessity of sanitary conditions monitoring of air working and industrial zone does not raise any doubts.

Photometric methods are widely used in analyzing different natural environments because of their high sensitivity and selectivity, rapidity and accuracy. Simplicity, universality and availability of photometric methods have caused their wide application in industrially-sanitary analytical chemistry for controlling air, water and land pollutions.

Various types of photoelectric colorimeters are used for photometric researches. They are manufactured both by Russian and foreign industries (for example, concentrated photometric colorimeter CPC-2, CPC-3, CPC-5M, etc.). In Tomsk Polytechnic University new instruments for photometric

analysis, their methodological support and software for solving academic problems and research tasks are being developed. Devices for industrial control of the environment are also worked out. LLC «Universal educational technologies» and TPU proposed a training laboratory complex (TLC) «Environmental Monitoring» which is intended for laboratory work on industrial ecology and environmental monitoring. It includes a photocolormeter, a universal controller, a thermostat-calorimeter, a module for electrochemical measurements and general laboratory complex.

The purpose of the work is to develop a methodology of photometric determination of manganese in air working zone in the welding laboratory and its testing for the module «photocolormeter» TLC «Environmental Monitoring». The principle of work of the module «photocolormeter» is based on the measurement of absorbance of color solutions in a polychromatic beam of light in the visible spectrum (400–660 nm). The device is executed on the basis of the one-beam scheme when a stream of radiation passes successively through a dish with a blank and analysed solution. For completing this task a well-known one-beam photocolormeter CPC-2 was chosen.

Photometric determination of manganese is based on the oxidation of manganese compounds to the ion MnO_4^- . Oxidation occurs in the acidic medium by ammonium or potassium persulfate using silver as a catalyst. As a result, pink colouring appears.

In this work we received calibration characteristics of photometric determination of manganese on CPC-2 and module «photocolormeter» ULC «Environmental Monitoring» at the chosen wavelength and thickness of the dish. Linear regression analysis was carried out for each calibration characteristics. The hypothesis about linearity of calibration plot is confirmed, however, the existence of significant systematic error is revealed. Metrological characteristics of a technique of the model solutions were estimated according to State Standard R ISO 5725 (index of repeatability, accuracy, intralaboratory precision). The estimation accuracy of the photometric method for manganese determination was carried out (table).

Table — Estimation of the accuracy of the photometric determination of manganese by the method «put in-found» $P = 0,95$, $n = 3$, $L = 3$, $t_{tab} = 4,303$

CPC			Module «photocolormeter» ULC «Environmental Monitoring»		
Put in $C_{Mn} \cdot 10^{-4}$, mol equev/l	Found $C_{Mn} \cdot 10^{-4}$, mol equev/l	$t_{calcul.} \cdot 10^{-4}$	Put in $C_{Mn} \cdot 10^{-4}$, mol equev/l	Found $C_{Mn} \cdot 10^{-4}$, mol equev/l	$t_{calcul.} \cdot 10^{-4}$
1,8	1,7±0,2	5,7	1,8	1,3±0,8	27
2,5	2,24±0,08	2,7	2,5	2,4±0,3	8
3,2	3±1	34	3,2	2,6±1,1	34

Preliminary sample preparation is necessary to conduct photometric determination of air aerosols. In this work sample preparation was carried out by processing the filter-test acids followed by evaporation to wet salts. For manganese determination in the air working zone the sample was analyzed by the developed photometry technique. It turned out that the concentration of manganese in air welding laboratory $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$ does not exceed laboratory admissible TLV_{Mn} (threshold limit value) in the air working zone — $3 \times 10^{-4} \text{ g/m}^3$.

Research of potassium fluoride hydration-dehydration process

A.V. Matyskin

Supervisor: PhD, ass.prof. R.V. Ostvald

Linguistic adviser: PhD, ass.prof. A.S. Parnyugin

*Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., Tomsk, Russia, 634050,
matyskin@tpu.ru*

Chemistry of inorganic hydrates is a field of science which is of major importance for the production of fertilizers, sorbents, catalytic agents and luminophors. Inorganic hydrates are also widely used in oil and gas industry. Potassium fluoride is one of these inorganic substances which has the ionic type of bond and which has a property of hydrolyzing under normal conditions in the air.

The objective of this research was to carry out the hydration-dehydration process of potassium fluoride under different temperatures, to determine the quantity of fixed water molecules, to hypothesize the mechanism and kinetics of process.

The industrial standard was chosen for hydration-dehydration research. According to documentation, the composition of compound is $KF \cdot 2H_2O$.

Within the research framework the thermo-gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) of potassium fluoride desorption were carried out with the use of a combined TGA/DSC analyzer SDT Q600 and TA instruments Universal V4.2E software data processing. The heating rate was $1 \text{ }^\circ\text{C/minute}$. The obtained derivatogram can be observed in figure 1. During the experiment the sample mass was reduced from 100 % to 63,9 %. According to the law of mass action the initial sample contained 2 molecules of water. The first thermal effect $\Delta H=178,2 \text{ J/g}$ corresponds to KF phase transition at temperature $42,54 \text{ }^\circ\text{C}$. This value agrees with literature [1]. The second endothermic effect at $69,2 \text{ }^\circ\text{C}$ is connected with the first water molecule evaporation and characterized by the value of

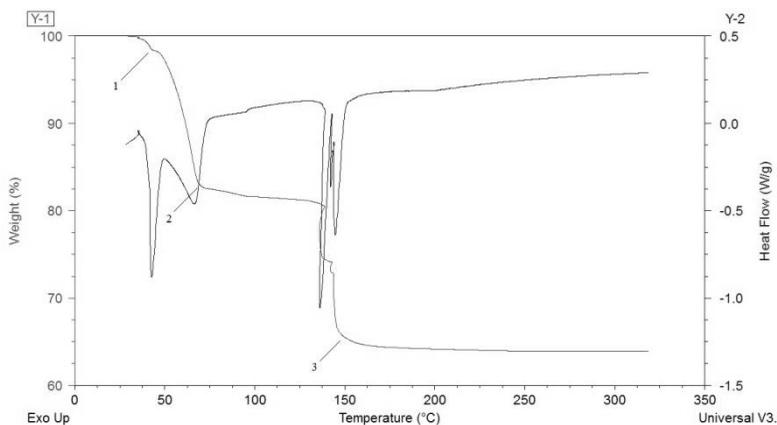


Figure 1. Derivatogram of the $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decomposition

$\Delta H=281,1$ J/g. The second water molecule was evaporated at $149,3$ °C with $\Delta H=336,7$ J/g. As a result of the thermal effect, the system was cooled to 3 °C. Hydrates with fractional hydrate numbers were not formed.

The process of hydration was carried out in a cryostat at temperatures of $5, 10, 15, 25$ °C with the constant air flow through the sample. During the experiment at temperatures of $5, 10, 15$ °C the potassium fluoride sample was turned from solid to the liquid phase. It was calculated with the use of the mass action law that at these temperatures KF adsorbs 4 molecules of water. It was concluded that the mechanism of sorption is physical. According to classification [2] water is outside the lattice.

References

1. Rabinovich V.A., Chavin Z.Y. Short course in chemistry. Leningrad: Chemistry, 1978. p.70
 2. Makatun V.N. Chemistry of inorganic hydrates. Minsk: Science and technology, 1985. p.245
-

Reactive-Distillation Column Research and Optimization

O.E. Mityanina, K.V. Dyorina

Scientific advisor — D.Phil., associated professor, M.A. Samborskaya

Linguistic advisor — E.V. Andreeva

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

KD89@sibmail.com

This research work presents the results of the steady-state testing of an reactionary distillation system of methanol, isobutene and n-butene.

Steady-state equilibrium and non-equilibrium models for reactive distillation have been developed and validated with the experimental data from a packed distillation unit configured at finite reflux. The approach presented in this work linked the physically-based process dynamic model with the control software used in the process, using HYSYS.

As an input, the results of another authors [1], [2] have been used.

As changed specification reflux ratio and steam number have been chosen, because this specification helps to receive enough amount of the product, which has the required characteristics.

Figure 1 shows the dependence of MTBE amount in vat residue flow on the steam number. The dependence is nonlinear and the steam number increasing (more than 8) causes maximum of MTBE content in flow. Figure 2 shows the dependence of MTBE amount in vat residue flow on reflux ratio. The figure unequivocally shows that an optimal reflux ratio is 6, because this reflux ratio corresponds to the highest MTBE content in flow.

Another part of the work was vapor and liquid flows investigation (Figure 3–4), which shows that vapor and liquid difference on trays are constant. Consequently, there is the equimolar condensation-evaporation phenomenon and the column heat balance can be neglected, if we model a new column.

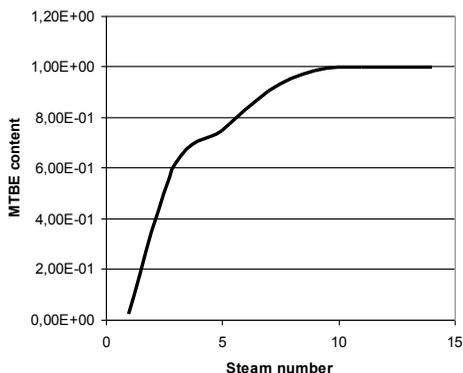


Figure 1. Dependence of MTBE amount on steam number.

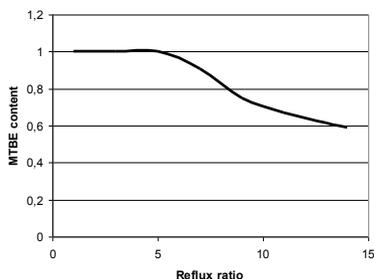


Figure 2. Dependence of MTBE amount on reflux ratio

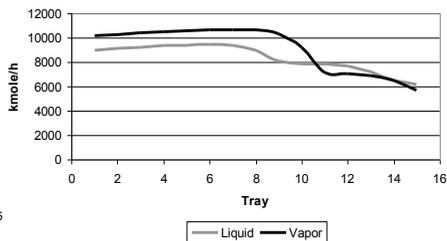


Figure 3. Vapor and liquid flows composition

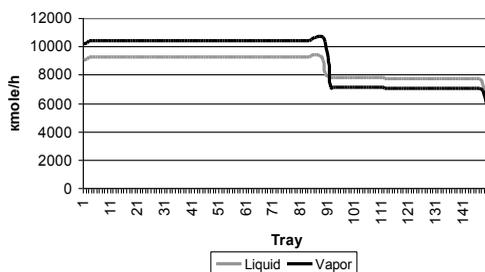


Figure 4. Vapor and liquid flows composition

There are some optimal specifications for a reactive-distillation tower. Usage of these optimal specifications helps to receive bigger amount of methyl tert-butyl ether, this effect could be used in an industry. Optimum steam number is 8, optimum reflux ratio is 6. Column heat balance can be ignored while tower mathematical modeling.

Bibliography

1. Jacobs, R.; Krishna, R. Multiple solutions in reactive distillation for Methyl tert-Butyl Ether synthesis. *Znd. Eng. Chem. Res.* 1993,32, p. 176–179.
2. Hauan S., Hertzberg T., Lien K. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. № 34 (3). P. 987–991.
3. Cardoso M.F., Salcedo R.L., Feyo de Azevedo S. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2000. V. 55. — P. 50–59.
4. De Villiers, Waldo E.; French, Raymond N.; Koplos, George J. (2002). Navigate phase equilibria via residue curve maps. *Chemical Engineering Progress.*98(11) — p. 66–71.
5. Venkataraman, S.; Chan, W. K.; Boston, J. F. Reactive distillation using ASPEN PLUS. *Chem. Eng. Prog.* 1990, Aug. — p. 45–54.

Nobel Prizes in chemistry

E.V. Mokrinskaya, D.V. Iskrizhitskaya

Senior lecture I.E. Rymanova

Tomsk Polytechnic University, my-mail2@vtomske.ru

The Nobel Prize in Chemistry is awarded annually by the Royal Swedish Academy of Sciences to scientists in the various fields of chemistry. It is one of the five Nobel Prizes established by the will of Alfred Nobel in 1895, awarded for outstanding contributions in chemistry, physics, literature, peace, and physiology or medicine. The award is presented in Stockholm at an annual ceremony on December 10, the anniversary of Nobel's death. The first Nobel Prize in Chemistry was awarded in 1901 to Jacobus Henricus van 't Hoff, of the Netherlands, "for his discovery of the laws of chemical dynamics and osmotic pressure in solutions." [3]

Stanford Professor Roger D. Kornberg has been awarded the Nobel Prize in Chemistry in 2006 for determining how DNA's genetic blueprint is read and used to direct the process for protein manufacture. Kornberg carried out a significant part of the research leading to this prize at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory. [1]

Kornberg was the first to create an actual picture of how transcription works at a molecular level in the important group of organisms called eukaryotes (organisms whose cells have a well-defined nucleus). Humans and other mammals are included in this group, as is ordinary yeast. Kornberg's studies have provided an understanding at the atomic level of how the process of transcription occurs and also how it is controlled. Because the regulation of transcription underlies all aspects of cellular metabolism, Kornberg's research also helps explain how the process sometimes goes awry, leading to birth defects, cancer and other diseases.

One more significant discovery has been done by Osamu Shimomura, Martin Chalfie and Roger Tsien.

Two U.S. scientists and a U.S.-based Japanese researcher will share the 2008 Nobel Prize in chemistry for discovering and developing a glowing green protein that has been key to improving our understanding of cell development. [2]

Over a period of thirty years Osamu Shimomura caught at least 800 000 jellyfish. Shimomura found that in the jellyfish, *Aequorea victoria*, a protein called aequorin produces blue light. However, instead of emitting blue light the light is absorbed by green fluorescent protein (GFP) and emitted as green light. [2]

Applying Shimomura's findings, Martin Chalfie was the first to make use of known promoters — DNA regions that assist gene expression — to

express GFP in *Escherichia coli* and in neurons of *Caenorhabditis elegans*. That work led to Chalfie being awarded his share of the Nobel Prize. GFP has developed into a tremendously useful molecule with applications in many areas of science and medicine. [2]

Using GFP, scientists have been able to map the role of different proteins in the body. Researchers also use the protein to observe previously invisible processes, such as the growth of a nerve cell in the brain or the spread of a cancerous tumor. [2]

The latest epoch-making discovery in chemistry is the research of Richard Heck, Ei-Ichi Negishi and Akira Suzuki.

The 2010 Nobel Prize in chemistry was awarded to three professors for a tool to make carbon-carbon bonds in organic chemistry, the Royal Swedish Academy of Sciences announced. [3]

The professors are Richard Heck of the University of Delaware, Ei-Ichi Negishi of Purdue University and Akira Suzuki of Hokkaido University.

The tool the professors devised is called palladium-catalyzed cross-coupling. [3]

The tool has applications in a wide range of fields, from agriculture and pharmaceuticals to coatings for electronic components, like chips, the Nobel committee said. [3]

"The key word here is versatility," Negishi said. "One of our dreams is to be able to synthesize any organic compounds of importance, whether it is medically important compounds ... or important from the point of view of material science. And we believe that our technology or our chemistry will be applicable to a very wide range of compounds, without knowing what they might be." [3]

"Palladium-catalyzed cross coupling solved that problem and provided chemists with a more precise and efficient tool to work with," the committee said. "In the Heck reaction, Negishi reaction and Suzuki reaction, carbon atoms meet on a palladium atom, whereupon their proximity to one another kick-starts the chemical reaction." [3]

The method, referred to as 'palladium-catalysed cross couplings', works by using metal palladium as a catalyst to make carbon atoms bond to each other quicker and easier than previous substances used. [3]

It is being used to create new antibiotics that work on resistant bacteria and a number of commercially available drugs, including the anti-inflammatory Naproxen, while it is also used worldwide in the commercial production of molecules used to make electronics. [3]

The award in chemistry requires the significance of achievements being recognized is "tested by time." In practice it means that the lag between the discovery and the award is typically on the order of 20 years and can be

much longer. As a downside of this approach, not all scientists live long enough for their work to be recognized. Some important scientific discoveries are never considered for a Prize, as the discoverers may have died by the time the impact of their work is realized.

References:

1. Chemistry central journal
 2. www.science daily.com
 3. www.Nobel prize.org
-

Designing of non steady state mathematical model of pentane-hexane fraction isomerization process

T. V. Novikova, E. A. Osipenko

Research supervisor N.V. Chekantsev, associate professor

Linguistic advisor — A. A. Siskina, senior lecturer

*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., 634050,
Tomsk, Russia, sister290@mail.ru*

With time catalyst changes its activity under the influence of complicated physical and chemical phenomena. The nonpermanent phenomena and regimes in the reactor can be determined by both external and internal factors. The dynamic process in the contact device makes the calculation and optimization of industrial apparatus complicated. The main objectives are evaluation of the catalyst deactivation and definition of work of the catalyst using the mathematical model. The dynamic character of industrial isomerization is determined by the change of catalyst activity during its work. We used characteristics of a catalyst based on sulfated zirconium dioxide “SI-2” in this work.

We name the main causes of catalyst deactivation.

- Sulphur and nitrogen contained in the raw material in the form of organic compounds;
- Content of hydrogen sulfide in the circulating gas;
- Water which can be brought with the hydrogenate;
- Carbon monoxide, which is adsorbed on platinum surfaces the result in the catalyst deactivation;
- Reducing of mixture and heating of the catalyst above 300 °C in hydrogen gas lead to recovery of sulfate group, which implies catalyst deactivation.

The technique of designing a stationary kinetic model of the isomerization was described in [1]. A mathematical model was redesigned with the

additional deactivation of the catalyst in this report. Under the deactivation of the catalyst the certain set of the listed reasons was adopted. It was suggested to assess the activity of the catalyst SI-2 as the output of the unit trust product per unit of raw material. The main product was iso-pentane. Changing of this value and its substitution into the mathematical model was implemented in the "Delphi 7". The Graph shows, that observations were made for the change of catalyst activity with time.

The selection of activity by simple iterations for iso-pentane (fig. 1):

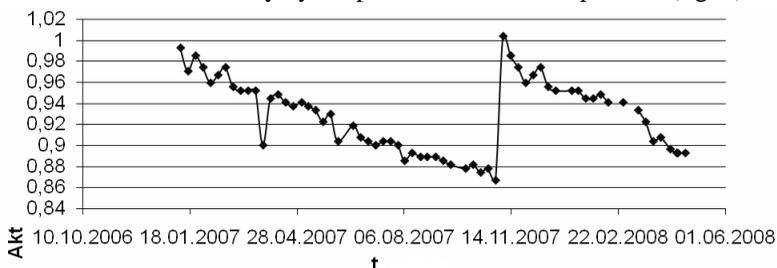


Figure 1. The change of catalyst activity with time, $Akt=f(t)$

According to the data you can see that the main component of iso-pentane can be quite clearly traced in slowdown of catalyst activity. In November 2007 there was a dramatic increase of its activity, it is related to changes in operating conditions at the facility, particularly to a change in consumption of processed raw materials.

So, the complete mathematical model of the isomerization process reflects the dynamic process of falling activity and selectivity of industrial catalysts with time. Thus, the using of such mathematical models can make a prediction of operation of the catalyst, not only in the specific steady-state conditions, in the moment of loading to the reactor block, but also predict the dynamics of deactivation and poisoning in the operation, and therefore the reliability of the forecast catalytic properties of the system increases greatly.

References

1. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Kostenko A.V. Chekantsev N.V., Gyngazova M.S. Accounting for the reactivity of hydrocarbons and catalyst in innovative technologies for monitoring industrial processes, reforming and isomerization of gasoline // Refining and petrochemicals. 2008. № 9. — P.10–16.

The effect of potassium chloride's concentration and current density on electrochemical oxidation of tin

G. K. Nurlubaeva

Research Supervisor — PhD, Senior Lecturer D. A. Gorlushko

Linguistic advisor — senior lecturer A. A. Syskina

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av. Tomsk

At the present time modern science considers superfine powders which are based on metal oxide greatly. Their application is so broad that it covers practically all industries, including the production of catalysts, catalyst carriers, sorbents, glass, ceramics, lacquers, paints, fillers, polymers, etc.

The research work is devoted to studying the behavior of tin by electrolysis using an alternating current (AC). The following factors influence on the rate of formation of metal oxides: composition and concentration of the electrolyte, temperature and density of the electrolysis AC [1].

To study the effect of electrolyte concentration on the breakdown rate of tin, series of experiments were carried out at constant temperature (100 °C) and at constant current density (1A/cm²) concentration of potassium chloride varied from 3 % to 25 % wt. The obtained experimental results are shown in Figure 1.

The graph shows that with increasing electrolyte concentration in the range of 3–25 % wt. oxidation rate decreases. In the article “Electrochemical synthesis's kinetics of nanopowder tin oxides on alternating current” by Korobochkin V. V., Balmashnov M. A., Gorlushko D. A., Usol'tseva N. V., Bochkarev V. V. [1] a similar dependence was observed.

However, the greatest impact on the speed of the process has a density

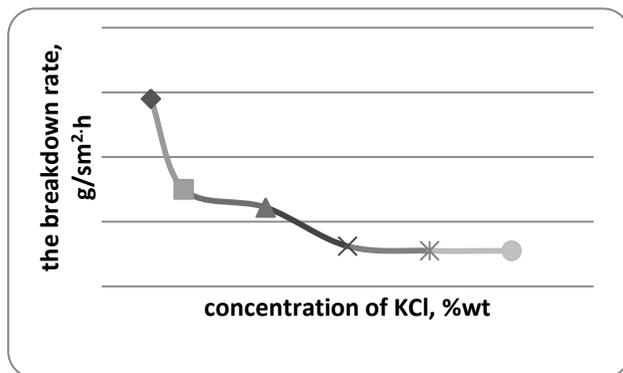


Figure 1. The dependence of the breakdown rate of tin on the electrolyte concentration at constant temperature and current density.

of AC [2]. Figure 2 shows the tin breakdown rate dependence on the current density at the constant temperature (100 °C) and concentration of KCl (10 % wt.). With increasing current density the breakdown rate increases and reaches 0,275 g/cm²·h. Similar results were obtained in the article “Corrosion resistance of copper in chloride solutions under the action of the AC” by Bogodyazh J. E., Repina D. A [3].

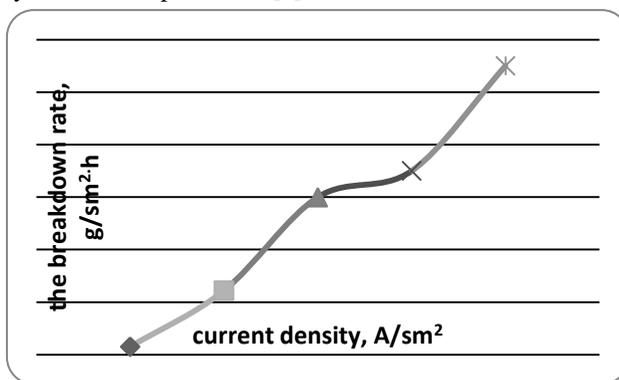


Fig.2 Dependence of the breakdown rate on the current density.

Thus, according to the data the optimum conditions for carrying out this process can be chosen. The process is most profitable to operate with a constant temperature (100 °C), current density –2,5 A/cm² and concentration of potassium chloride — 3 % wt.

References.

1. Korobochkin V. V., Balmashnov M. A., Gorlushko D. A., Usol'tseva N. V., Bochkarev V. V. Electrochemical synthesis's kinetics of nanopowder tin oxides on alternating current. // News of the Tomsk Polytechnic University. 2011. №. 4. p.89–93.
2. Khanova E. A., Korobochkin V. V. Parameters investigation of the titanium dioxide's porous structure, which was produced by electrochemical synthesis on the alternative current // News of the Tomsk Polytechnic University. 2003.T. 306. №3. p.89–94.
3. Bogodyazh J. E., Repina D. A., Corrosion resistance of copper in chloride solutions under the action of the AC / Chemistry and Chemical Technology in the XXI Century: Materials of XI All-Russian scientific-practical conference of students and graduate students — Tomsk Polytechnic University, May 12–14. Tomsk. 2010.T. 1. p. 7–9.

Modeling compounding Commercial gasoline

A.G. Orlovskaya

Scientific supervisor: Docent, A.I. Levashova

Lengvist: E.V. Andreeva

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Using different methods of obtaining fuel, get different results. High-octane reformat and isomate are not then varnam products. Preparation of commercial gasoline realized mixing different hydrocarbon streams to the addition of π additives and supplements. In this case, the main criterion for determining the yield of the product is the octane number of products, which determines the antiknock motor fuel.

Were made watching the results of the Achinsk and the Omsk Refinery. After made observations and calculations, you can say for sure that by mixing the various components of fuel should be aware that the detonation resistance mixture is not additive property. Each component has its mixing characteristics. After the settlement of high mixing components with other components of gasoline octane numbers of observed deviations of binary mixtures of octane numbers, calculated by the additivity law. Changes deviations can reach 10,8 points and must be determined for each mixture, the quantity of high octane blending component.

Calculation of the octane numbers for raw materials, stable catalysate, lateral pursuit, fraction C₅–C₆.

Were calculated based on experimental data and the results of octane numbers for the refinery, using the modeling process.

Table 1 — octane number, different threads

Achinsk Refinery		
Flow	ONR	ONM
For raw materials	58,14	53,01
For stable catalysate	93,43	81,84
For lateral shoulder strap	77,14	74,79
Fraction C ₅ –C ₆	88,89	79,34
Omsk Refinery		
Flow	ONR	ONM
For raw materials	49,07	36,85
For stable catalysate	90,94	80,85
For lateral shoulder strap	77,81	75,84
Fraction C ₅ –C ₆	90,95	81,39

The highest octane numbers on the research and the motor method is characterized, according to calculations by the program, for a stable catalysate the Achinsk refineries and fractions of C₅–C₆ for the Omsk Refinery.

Variations of the ratios of additives, evaluation of their effect on the eyes and EAR gasoline Achinsk and the Omsk oil refinery. Used additives: MTBE, ADA, FC-4

Table 2 — Studies on the effect of additives on the octane number Achinsk Omsk

Achinsk			Omsk		
MTBE, %vol.	ONR	ONM	MTBE, %vol.	ONR	ONM
1	89,72	81,69	1	92,90	84,29
2	91,25	83,83	2	94,92	87,11
3	92,69	85,77	3	96,81	89,66
ADA, %vol	ONR	ONM	ADA, %vol	ONR	ONM
1	87,86	78,74	1	90,45	80,40
2	88,35	79,26	2	91,10	81,09
3	88,82	79,90	3	91,71	81,94
4	89,26	80,67	4	92,29	82,95
5	89,66	81,56	5	92,83	84,12
FK-4, % vol	ONR	ONM	FK-4, % vol	ONR	ONM
10	88,15	80,19	10	90,98	82,62
12	88,38	80,66	12	91,29	83,27
14	88,62	81,17	14	91,62	83,96
16	88,88	81,71	16	91,98	84,69
18	89,16	82,28	18	92,36	85,46
20	89,46	82,89	20	92,77	86,29
22	89,78	83,53	22	93,21	87,15
25	90,30	84,56	25	93,67	88,06

Based on the results, we conclude, the more added to gasoline-high-octane additives to motor fuels — the higher the octane number of gasoline produced. When you add a 3 % vol. MTBE octane for Research and Motor methods will be increased to a greater number of points. Likewise, the other two considered additive — the more additive is added, the greater the number of points will increase the octane number.

References:

1. EV Yurkina, A. Smyshlyayeva, NV Chekantsev; Scient. hands. ED Ivanchina Modeling blending commercial gasoline — Tomsk, 2009. — S. 260–261.

Development of a dynamic model for oil multicomponent distillation

V. V. Pavlik

Research supervisor: Ph.d., docent M.A. Samborskaya

Linguistic adviser: senior lecturer A.A. Syskina

*Tomsk Polytechnic university, 30 Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia,
ashmaka@mail.ru*

The research is devoted to development of a dynamic model for oil multicomponent distillation control and optimization. Model construction is based on the following assumptions [1]:

- The column has perfect plates;
- Instant mixing of the liquid on plates;
- The rates of the liquid and vapor are constant for top and lower parts of column;
- Hydraulic delay of the liquid and vapor is negligible;
- Vapor holdups on trays are negligible;
- Plates numbering runs from bottom to top;

We consider a column consisting of n trays and a condenser. The dynamic behavior will be described by system of differential equations [1]:

For n -th tray:

$$\frac{dX_{i,n}}{dt} = \frac{1}{H}(V_{i,n-1}Y_{i,n-1} + L_{i,D}X_{i,D} - V_{i,n}Y_{i,n} - L_{i,n}X_{i,n}) \quad (1)$$

For intermediate k -th tray:

$$\frac{dX_{i,k}}{dt} = \frac{1}{H}(V_{i,k-1}Y_{i,k-1} + L_{i,k+1}X_{i,k+1} - V_{i,k}Y_{i,k} - L_{i,k}X_{i,k}) \quad (2)$$

For feed tray:

$$\frac{dX_{i,f}}{dt} = \frac{1}{H}(V_{i,f-1}Y_{i,f-1} + L_{i,f+1}X_{i,f+1} - L_{i,f}X_{i,f} - V_{i,f}Y_{i,f} + FX_{i,f}) \quad (3)$$

Transition functions are the conventional (the most commonly accepted) way to connect leaving and coming flows of each tray [2].

Transition function for for k -th plate is:

$$\frac{L_k}{L_{k+1}} = \frac{1}{1 + \tau_2 p} \quad (4)$$

For top tray:

$$L_n = \frac{L_D}{\tau_2 p + 1} \quad (5)$$

For feed tray:

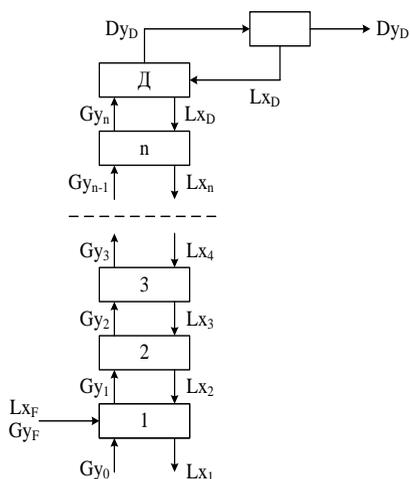
$$L_f = \frac{L_{f+1}}{\tau_2 p + 1} + q \frac{F}{\tau_2 p + 1} \quad (6)$$

This model allows estimating influence of feed content and rate of feed and distillate disturbances on column performance.

Varying of the hold time and transition function types allows controlling the process more effectively.

References

1. Anisimov I.V. Automatic control of distillation process. Moscow: Government scientific publishing house of oil and mining and fuel literature. 1961, 180p.
2. Rose A. and Williams T.J.// Ind. Eng. Chem. 1955. T. 47. №11. C. 352.



Pic.1. Material balance of tray distillation column

Calculations of binding energies of hydrocarbons for mathematical model design for the octane numbers prediction in the compounding process

A.A. Petrova

Supervisor: assistant J.A. Smyshlyaeva.

Linguistic advisor: teacher of Foreign Languages for Natural Resources Specialists Department E.V. Andreeva.

Tomsk Polytechnic national research university, 30 Lenin av., Tomsk, 634050, Russia, petrova-a@sibmail.com.

One of the most critical economic issues for a petroleum refiner is selecting the optimal combination of components to produce final gasoline products. Gasoline blending is much more complicated than a simple mixing of components. First, a typical refinery may have as many as 8 to 15 different hydrocarbon streams to consider as blend stocks. These may range from butane, the most volatile component, to a heavy naphtha and include several gasoline naphtha from crude distillation, catalytic cracking, and thermal processing units in addition to alkylate, polymer, and reformate.

Product blending is an important technique used in the refining industry. It is the final stage in the conversion of crude oil into useful fuels. The blender mixes together several streams from various process units to provide fuel that meets government, international or customer specifications. Due to the fact that it is the final stage in a refinery process, the optimization of this process is vital.

That's why the developing of the new model of octane number calculation based on taking into consideration a very important factor of detonation effect, is urgent.

Octane number definition depends on content, structure, density, absorption spectrum, dielectric permeability, compression degree, refraction degree, etc. of hydrocarbons.

Developing of the mathematical model, based on calculation of binding energy considers the detonation effect.

Detonation involves an exothermic front accelerating through a medium that eventually drives a shock front propagating directly in front of it. A detonation characteristic is hydrocarbons resistance to oxidation.

The stage of initiation of the chain reaction can be realized in two ways:

1. R^{\cdot} и H^{\cdot} : $R-H \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$;
2. R^{\cdot} : $R-R \rightarrow R^{\cdot} + R^{\cdot}$;

The reaction according to the type 1 leads to the formation of peroxides, then it is oxidized with the explosion and the resulting detonation occurs, whereas the reaction according to the type 2 leads to combustion.

According to the enthalpy, we can calculate the energy of dissociation, which is a measure of detonation resistance, and, consequently, the quality of gasoline. In this study, we calculated the enthalpies of the hydrocarbons molecules, from which the gasoline consists, under standard conditions.

But since clear dependence has not been observed under the standard conditions, it was necessary to calculate the values of the dissociation energy under the conditions of fuel combustion.

It can be calculated with help of the computer programs Hyperchem and Gaussian.

From these calculations we see that enthalpies for reactions according to the first type for the hydrocarbons are negative in comparison with enthalpies for the second type of mechanism. Therefore, for the normal alkanes it is more likely to pass according to the first type, hence, it has low octanes numbers.

According to these dependencies, we can estimate the detonation, i.e., the easier a molecule breaks, the lower octane. Hence, hydrocarbons having the lowest values of dissociation energy have the lowest detonation resistance.

This research as a part of a mathematical model will allow raising technological efficiency of the process without excessive capital investments and quality of fuel.

References

1. Леффлер, Уильям Л. Переработка нефти : пер. с англ. / У. Л. Леффлер. — М. : Олимп-Бизнес, 2005.
2. Chemical Interpretation of Octane Number / Anton Perdih, Franc Perdih // Acta Chim. Slov., 2006. — с. 306–315.

Investigation of indirect oxidation of aniline

A.N. Ryazanova

Scientific Leader — Ph.D., docent T.N. Volgin

*Scientific Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina av., 634050,
Tomsk, Russia, millennia@danet.in*

Aniline is the most toxic and biologically stable contaminant; it has a negative impact on the environment. More than six thousand tons of aniline falls into the waste of one million tons of production of aniline, it should be scrapped.

Purpose is to work out the analytical method of determining aniline and get acquainted with the theoretical basics of the process and possible products of liquid phase and the electrochemical oxidation and cathodic reduction of aniline.

Oxidation of aniline in sulfuric acid was performed on the installation. It consists of electrochemical cell with lead electrode (area of 7 cm^2), DC power supply enable (1–5 A). Electrolysis is carried out under constant stirring with a magnetic stirrer during the period of time. Solution of aniline in sulfuric acid is poured into the cell. Temperature was measured at regular intervals and color change. Samples were taken for spectrophotometric measurements at the same time.

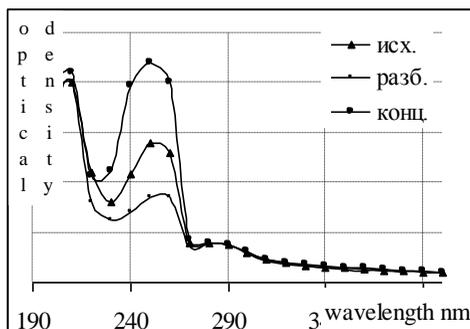


Figure 1. Dependence of the optical density of the sulfuric acid solution of aniline on the wavelength

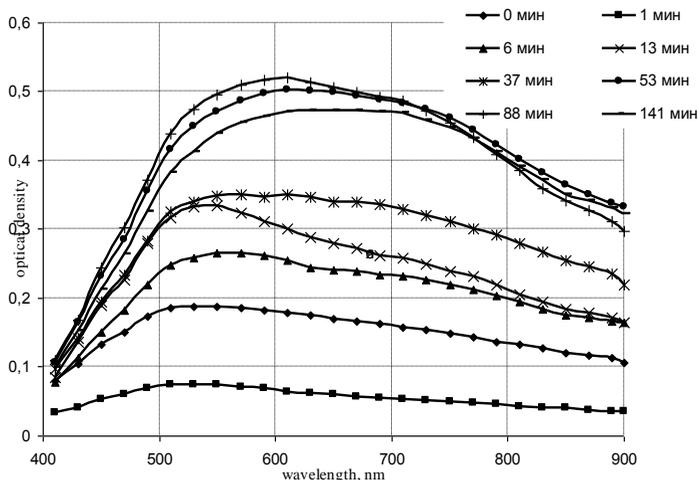


Figure 2. Change in optical density of the sulfuric acid solution of aniline in the indirect oxidation

Aniline in water has the following maximums: $\lambda_{\text{maks1}} = 230 \text{ nm}$ ($\lg \varepsilon = 3,93$) and $\lambda_{\text{maks2}} = 280 \text{ nm}$ ($\lg \varepsilon = 3,16$). In our conditions, the absorption maxima are displaced due to the high acidity of the the medium and are 210 and 250 nm, respectively (Fig. 1). λ_{maks1} corresponds to the double bonds of the aromatic structure, and λ_{maks2} is regard, C–NH₂.

Absorption intensity does not depend on the initial concentration of aniline at high concentration of aniline in the solution. Spectrophotometric method of analysis cannot be used as an analytical method to monitor the process of oxidation.

Indirect oxidation process was performed in 20 % sulfuric acid solution with the concentration of aniline, 0,027 mol / L in non-diaphragm electrolytic cell with lead cathodes. For the first time we watched the elementary electrochemical reaction, an instant education on the anode — oxygen, and at the cathode — hydrogen

Lead anode is oxidized to lead dioxide. Further, in the anode space of a process of liquid-phase oxidation of aniline occur through a combination of an oxidizer, it is obtained by electrolysis of sulfuric acid. Oxidizers are hydrogen peroxide, oxygen and ozone. In the first minutes of the experiment observed the appearance of color (Fig. 2).

The growth of optical density in the visible range is from 400 to 500, and the density reaches its maximum value (500–600 nm), after falls. Optical density at all wavelengths increases with time of the process.

References

1. Zubarev S.V., Kuznetsova E.V., Berzun J.S., Rubinsky E.V. Application of oxidation methods for wastewater refining and petrochemical industries. MM: TsNIITENefte-chem, 1987. 360.
 2. Kharlampovich G.D., Kudryashov R.I. Non-waste technological processes in chemical industry. M.: Chemistry, 1978. 280s.
 3. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass spectrometry of organic compounds. M.: Chemistry, 1986. 312.
 4. Razumovsky S.D., Zaikov G.E. Ozone and its reaction with organic compounds. M.: Chemistry, 1974. 322.
-

Investigation of antioxidant properties of some amino acids by voltammetry

A.S. Scherbakova

Scientific advisor — professor E.I. Korotkova

Linguistic advisor — teacher of Foreign Languages for Natural Resources

Specialists Department E.V.Andreeva

National research Tomsk Polytechnic university, 30 Lenin av., 634050,

Tomsk, Russia, anya211@mail.ru

Oxidative processes in the body growing under the influence of various unfavorable factors are the main mechanisms of the oxidative stress syndrome. Reactive oxygen species play a decisive role in the development of free radical pathologies that are accompanied by lipid peroxidation, mutagenic changes in proteins and the violation of cellular metabolism.

Biooxidizing agents create the antioxidant defense system, regulate excessive levels of reactive oxygen species in the cells of living organisms. Therefore, assessment of the antioxidant status of the organism is a highly promising trend in the modern medical research with the aim of further diagnosis and correction of free radical pathologies. However, antioxidant properties of complex biological fluids cannot be explained without taking into account the mechanism of the antioxidant action of each component or a component group.

The antioxidant defense system of cells is represented by different enzymes and low molecular weight antioxidants.

Amino acids are another important class of low molecular weight organic compounds in biological systems. At present, antioxidant properties of these substances have been studied cursory and their role in the processes related to oxidative stress is not entirely clear.

The purpose of the work is to study antioxidant properties of some water-soluble amino acids in relation to the process of electroreduction of oxy-

gen by voltammetry.

We have used amino acids. Eight of them are proteinogenic amino acids involved in the formation of natural proteins (glycine, alanine, valine, leucine, Serine, threonine, lysine, histidine). One amino acid (ornithine) is contained in the tissues of humans and animals and plays an important role in the biosynthesis of urea. The remaining two (norleucine and Norvaline) acids are not found in natural objects and have been used in experimental studies of the structure and function of proteins, as well as for the synthesis of biologically active peptides.

The measurements have been performed with the help of the automated voltperimetric analyzer "Antioxidant" and electrochemical cell connected to it with an electrochemical cell consisting of background electrolyte solution.

The cathodic waves of oxygen electroreduction inhibition testifies interaction of the investigated materials with products of oxygen reduction.

There is a potential shift in the wavelength region of positive potentials.

To evaluate the antioxidant activity of amino acids the kinetic criterion reflecting the number of active oxygen radicals in reaction with anti-oxidant per unit time has been used.

Table 1 shows the results of quantitative evaluation of the antioxidant activity of the investigated amino acids:

Amino acids K, mmol / 1 min K *, (ORAC)

Histidine, $7,00 \pm 0,35$ $4,00 \pm 0,12$

Glycine $6,24 \pm 0,32$ $4,20 \pm 0,20$

Ornithine $6,24 \pm 0,33$ $4,16 \pm 0,22$

Valine $5,92 \pm 0,24$ $3,95 \pm 0,15$

Norvaline $5,90 \pm 0,25$ $3,93 \pm 0,18$

Threonine $5,64 \pm 0,26$ $3,76 \pm 0,15$

Lysine $4,26 \pm 0,20$ $2,83 \pm 0,14$

Serene $4,25 \pm 0,22$ $2,84 \pm 0,08$

Conclusion:

Thus, use of the voltammetric method has most fully investigated the antioxidant properties of some amino acids to identify the most active compounds, to compare the results obtained using the international criteria ORAC. In addition, suggestions about the probable mechanism of interaction of amino acids with the reactive oxygen species and the active center of the investigated amino acids in their interaction have been made.

References

1. Korotkova E.I., Avramchic O.A., Angelov T.M., Karbainov Y.A. Investigation of antioxidant activity and lipophilicity parameters of some preservatives // *Electrochim. Acta.* –2005. — V.51. P.324–332

2. Липских О.И., Короткова Е.И., Бакибаев А.А. Метод вольтамперометрии в исследовании каталитических свойств каталазы и супероксиддисмугазы //Хим.-фарм. Журнал. — 2010. — № 10. — С.53–56

Influence of temperature on oligomerization C₉ fraction using a catalyst SnCl₄

E.G.Shakirova

Research supervisor: D.Phil.(CHE), Asistant Prof., V.G.Bondaletov

Linguistic advisor: Asistant Prof., A.N.Oleynik

National Research Tomsk Polytechnic University,

elvirochka.tomsk@mail.ru

Petroleum resins are cheap and affordable thermoplastic oligomers having a number of valuable properties. Petroleum resins are used as an ingredient for the production of building paints, varnishes and modification of film-forming substances as well as for the adhesive compositions in the shoe industry. They are used as effective plasticizers instead of expensive vegetable oils, coumarone-indene resins and rosins [1].

Nowadays, petroleum resins are obtained by catalytic, initiated and thermal oligomerization. Among the catalysts the most widely used in practice, the Lewis acid are used for the synthesis of petroleum resins. As a rule, they have a high activity and a low cost. In addition to Lewis acids, as catalysts, Ziegler-Natta can be used in ion-coordination catalytic systems [2].

It is also known that stannous tetrachloride is one of the most active catalysts for polymerization [3]. In given work the oligomerization of unsaturated compounds of C₉ fraction, using SnCl₄ a catalyst was investigated. The dependence of petroleum resins yield on temperature and reaction time was also studied.

The C₉ fraction at the plant EP-450 of the Angarsk Petrochemical Company was chosen as an object of investigation. Synthesis of petroleum resins was carried out by the catalytic oligomerization of C₉ fraction at temperatures of 80 and 40 °C for 300 minutes in a glass three-necked reactor equipped with mechanical stirrer and reflux. The concentration of SnCl₄ was 2 %. Catalyst complex was deactivated by propylene oxide with an excess of 10 % according to stoichiometric.

Physico-chemical properties of coatings on the basis of these resins are presented in this table.

Table.

Process temperature	Yeild, %	Adhesion, mark	Hardness, kg	Strength, sm	Elasticity, mm
80 °C	34	2	0,2	< 3	12
40 °C	24	1	< 0,2	< 3	12

Kinetic curves of the synthesis of petroleum resins are shown in Figure.

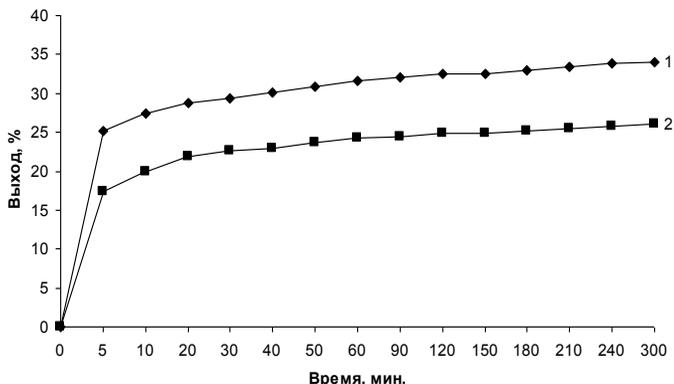


Figure. Yeild ratio of the petroleum resins on the temperature and time of synthesis: 1 — 80 °C, 2 — 40 °C

As it is evident from the plot shown in Figure, an increase of temperature of the synthesis from 40 to 80 °C leads to an increase in petroleum resins yield 10 %. It is found that at the temperature of 40 °C the conversion 80 % reaches during 30 minutes while 80 °C during 5 minute.

From the results we can conclude that the use of SnCl_4 as an independent catalyst does not lead to desirable results, as compared to results obtained with the use of AlCl_3 . However, the results suppose searching for homogeneous soft catalytic systems that lead to the petroleum resins with different sets of characteristics. Thus, the relevance of research in this direction is determined, by the need to find effective and suitable for industrial use catalytic oligomerization catalysts, as well as for the need to improve methods of synthesis of petroleum resins [4].

References

1. Dumsky U.V. Petroleum resins. — M.: Chemistry, 1988. — pp 168.
2. Fiterer E.P., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I. Polymerization of high boiling fractions of pyrocondensate at catalytic systems.// Chemical and Chemical technology. — 2004. — T. 47. — issue 1. — pp. 127–130.
3. Sutaygin V.M., Bondaletov O.V., Fiterer E.P. and other. Syntesis and properties of petroleum resins modified by acrylates.// Chemical and Chemical technology. — 2009. — T.52. — issue 5. — pp. 98–101.

4. Azanov A.R. Synthesi of petroleum resins based on pyrolyzed C9, C5, C10 fractions of hydrocarbons in the presence of catalytic complexes $AlCl_3$: Thesis. ... Candidate of Ch.Sc. — М.: 2003.
-

Monitoring of reforming plant of Komsomolsk Oil Refinery

E. S. Shemeryankina

Scientific advisor— prof, E. D. Ivanchina

Linguistic advisor — E. V. Andreeva

*Tomsk Polytechnic National Research University, 30 Lenin Avenue, Tomsk,
634050, Russia, Lyona@sibmail.com*

Catalytic reforming is an important process in petroleum refining used to convert low-octane naphthas into high-octane gasoline blending components. This is achieved mainly by conversion of straight chain paraffins in naphtha to iso-paraffins and aromatics over a catalyst. It is necessary to monitor this process, because catalytic reforming continues to have a significant impact on refinery profitability as it is still the key source of much of the high-octane blendstock and hydrogen produced in the refining industry.

Improvement of each technological process depends on parameters optimization, because choice of temperature or pressure optimum meaning allow increasing the outcome and quality of product. Due to loss of the activity of a catalyst with time, the reforming process is intrinsically dynamic; hence its optimization results in an optimal control problem.

Optimization of the process is impossible without parameters monitoring. Therefore the aim of this project work is monitoring of the catalytic reforming plant. This work has been done with the help of the computer system “Activ”.

Earlier activity and selectivity estimation of the reforming catalyst has been executed by a laboratory method. Now it is made by computer systems, which are based on mathematical models. This method raises the efficiency of the processes because modern computer systems for petrochemical plants are based on mathematical models, which take into account physicochemical features of the processes.

The computer system “Activ” has been designed in the chemistry of fuel and chemical cybernetics department. This program is intended for monitoring and prognostication of reforming plant working. The calculation of the current and optimum activity of a catalyst, catalyst deactivation rate have been defined by the program; also influence of raw material composition on the catalyst activity has been researched. This calculation has been done for

6 platinum catalyst cycles of the reforming plant L-35-11/450K of Komso-molsk oil refinery, namely for the period from 07.04.2009 to 15.02.2011.

The performed calculation shows that the current activity is rippling, which is connected with raw materials composition and consumption changes. But the meanings of the current and optimum activities are close to each other. It means that catalyst regeneration after the 5-th cycle was qualitative. Also this closeness indicates the correct choice of the process conditions. It contributes the increase of catalyst lifetime and period between regenerations.

However, in the explored period the current activity is decreasing. The reason of this is deactivation of the active catalyst surface by coke formation.

After researching coke formation dynamics (fig.1) we have made a conclusion about differences between the current and optimum coke concentration changes.

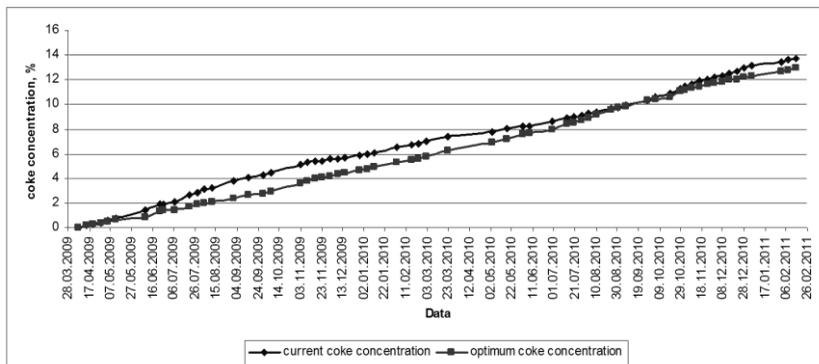


Figure 1 — Current and optimum coke concentration changing with time

At the current activity, coke concentration is higher than coke concentration at the optimum activity; therefore it is profitable to apply parameters which correspond to the optimum activity. Optimum activity allows maximizing length of the working cycle for the given platinum catalyst; also it allows maximizing selectivity of the process and the total product output.

Thereby the computer system application allows meeting the challenges of monitoring and optimization of reforming process parameters, and also allows making prognostic calculation of reforming plant parameters for increasing the exploitation level.

References

1. Unmesh Mohan Taskar, B.S.Ch.E. Modeling and optimization of a catalytic naphtha reformer. 1996

Singularity of chemical composition of the Tom-Yaya interfluve' water

E.A. Soldatova

Research supervisor: PhD, Associate Prof., Y.G. Kopylova

Linguistic advisor: PhD, Associate Prof., L.V. Nadeina

*National research Tomsk polytechnic university, 30 Lenin av., 634050,
Russia, Tomsk, 2a61@mail.ru*

Studying the chemical composition of water in the Tom-Yaya interfluve is the part of improving methods of hydrogeochemical prospecting in semi-enclosed geological structures. The methods of hydrogeochemical prospecting are particularly well in the identification of deposits in the semi-enclosed structures, such as the Kolyvan-Tomsk folded area within the Tom-Yaya interfluve. The experience of hydrogeochemical investigations in Siberia in the Kolyvan-Tomsk folded zone showed that it can be used to detect promising areas for detection of various zones of mineralization [1, 2].

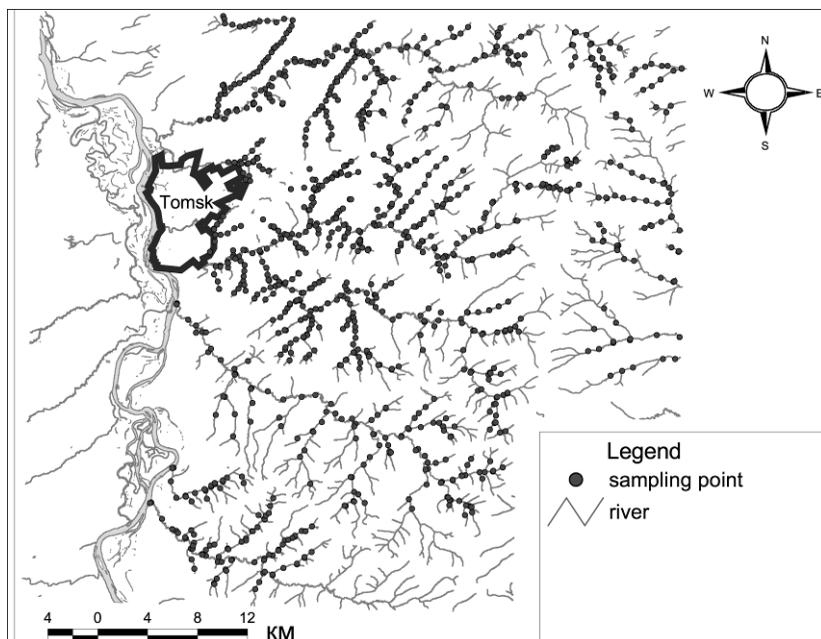
The field research of the Tom-Yaya interfluve is conducted from 1992 to 2009. Hydrogeochemical sampling area included a route mainly along the river network to research surface watercourses and water reservoirs in low-flow period (i.e. during their groundwater feed), natural and anthropogenic outcrop of water. Different methods such as titration, turbidimetry, potentiometry, photocolormetry, inverse voltamperometry, atomic absorption, ionic chromatography, inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy were used to analyze samples. On basis of the findings the database had been created. It includes more than one thousand samples took from rivers, streams, lakes, ponds, springs, boreholes, wells, sewers and tanks. The sampling network is shown in the picture 1.

Mineralization varies from 102,77 to 2753,49 mg/L, but water mainly is fresh with salinity up to 1000 mg/L. Geochemical environment is characterized by pH-values from 6,3 to 8,3, water predominantly is near neutral and alkalinescent. Total hardness changes widely, from 0,9 to 19,6 degree of hardness, but prevailing water with hardness from 3 to 9 degree of hardness [5].

The Tom-Yaya interfluve' water is characterized mainly by hydrocarbonate calcium and hydrocarbonate magnesium calcium. Typical formulas of macroconstituent composition are presented below:



HCO₃-Ca-Mg, HCO₃-Na, Cl-HCO₃-Ca-Na, Cl-Na and other are also presented among chemical types. There are more than 17 types of water.



Picture 1. Map of sampling points

One more special feature of water is high concentration of ammonium, nitrate-ion and potassium. Content of potassium reaches 180 mg/L, NO_3^- — 565 mg/L, ammonium — 230 mg/L.

Average concentrations of microcomponents in all data array had been calculated with using of determining distribution law. In this way it was found that content of Ti, Cr, Sn, Br, Sc, As, Au, Sr, Li, Fe is higher than Clark of river water [3]. Iron concentration in water of interfluvium is tenfold higher than Clark of river waters and the average content of this element in the waters of the leaching zone [4]. Content of Cu, Sb, Al, Ni, Zn, Pb is below than Clark of river water [3].

This study was supported by the Analytical departmental target program "Development of Scientific Potential of Higher School" (project ADTP –2.1.1/2490).

References

1. Udodov P.A. et al. Hydrogeochemical studies of Kolyvan-Tomsk folded zone. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University, 1971. 284 p.
2. Udodov P.A., Onufrienok I.P., Parilov Y.S. Experience of hydrogeochemical studies in Siberia: The methodology and results of investigations. Moscow: Graduate School, 1962. 190 p.

3. Concise manual of geochemistry / Ed. G.V. Voitkevich etc. Moscow: Nedra, 1977. pp. 9–10.
4. Shvartsev S.L. Hydrogeochemistry of hypergenesis zone. Moscow: Nedra, 1998, pp. 197–198.
5. Soldatova E.A. Chemical composition of Tom'-Yayskoe interfluve' water // Materials of International scientific conference "Lomonosov 2011". http://lomonosov-msu.ru/rus/event/400/list_of_selected.html

The modified membranes

E. N. Titova

Research supervisor: Prof., Dr. V. V. Korobochkin

Linguistic advisor: assistant prof. A. N. Oleynik

National research Tomsk polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, 634050, Russia, t_elena@mail2000.ru

Membrane technologies of clearing and division of different mixes are widely used in various industries. These technologies have obvious advantages and certain lacks connected with loss of productivity of membranes, decrease in their selectivity and mechanical properties. One of ways of improvement of these lacks is modification of ready membranes. This method results in an increase of selectivity of division and productivity due to change of geometrical characteristics of pores and an increase of mechanical properties.

This work is directed to creation of a dynamic membrane with the given properties which combines in itself advantages of membranes and possesses much more opportunities. For modifying we have chosen a membrane firms "Millipore". In table 1 some characteristics of the given membranes are given.

As a modifying material the special interest represents aluminum oxo-hydroxide with nanofibrous structure, which consist of nanofibres in diameter 2–8 nanometers and with a ratio length / thickness 50–500.

The main task of modifying technology consists in change of surface

Table 1 — Characteristics of the membrane

The membrane of firm "Millipore"	Characteristics of the membrane				
	Material of a membrane	Size of pores, mkm	Porosity, %	Work pressure, MPa	Type of filtered particles
	nitrocellulose	12	30–40	0,03–0,3	Shallow suspensions, particles, bacteria

and volumetric properties of membranes. For placement of aluminium particles in membranes pores we created a method which consists of three steps. The first is preparation of water solution containing a powder of aluminium with concentration 0,02 mg/l. The second is pulp filtering through the membrane. The last step is putting the membranes processed into water at 60°C for 12 hours. During this period of time the thermohydrolysis reaction of alumina with formation of AlOOH takes place.

Procedure of filtering on membrane processed already was repeated several times. The modified membranes were investigated. The basic parameters such as productivity and sorption capacity of modified membranes were investigated. At the beginning we have estimated a degree of nanofiber fastening by chemical methods. The results show that there was a significant washing away of oxohydroxide aluminium from the membranes pores not more than 5 % and this dependence has a decreasing character. Only part of nanofiber AlOOH which is unreliably fixed in membranes pores leaves.

The productivity of membranes changes from 5 % at 2 multiple and up to 15 % at 4 multiple modifying.

Sorption characteristics of the 4 times modified membranes have been investigated by a dynamic mode on modelling solutions: diclofenac, eriochrome black T, and the water solution containing particles Fe(OH)₃. The results of experiment of the modified membrane was calculated sorption capacity taking into account nanofiber weight. The results can be seen in table 2.

Table 2 — Sorption capacity of the modified membranes

	Model solution		
	Diclofenac	Eriochrome black T	Iron hydroxide
Sorption container, mg / g	85,0	97,0	355,0

The obtained results allow to draw the following conclusions:

1. The opportunity to modify the membrane was shown.
2. The opportunity of use of the modified membranes as water treatment from the impurity of formed true solutions according to adsorptive mechanism, and from colloidal nanometer and micron particles according to the mechanism of mechanical separation of particles depending on sizes.

Bibliography

1. Baker, P.M.: "Membrane Technology and Applications", 2nd edition, John Wiley and Sons, England, (2004).
2. Csernica J.: "Modification of Polystyrene", *Macromolecules*, 3612–3617, (1991).

Pt–Sn/Al₂O₃ reforming catalyst surface analysis

D.D. Uvarkina, M.S. Gyngazova

Scientific supervisor — Sc.D. prof. E.D. Ivanchina

Linguistic advisor — lectures A.A. Syskina

*Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, 30 Lenina av.,
dina8908@gmail.com*

The catalytic reformer occupies a key position in a refinery providing high value-added reformat for the gasoline pool, hydrogen for hydroprocessing operations, and, frequently, benzene, toluene, and xylene aromatics for petrochemical uses. The main objective of catalytic reforming is to transform paraffins and naphthenes in naphtha to aromatics-rich products with as little ring opening or cracking as possible [1].

Improvement of catalysts for the petrochemical industry is always an actual topic, because these catalysts are inevitably deactivated by the coke formed via the hydrocarbons used in the catalyzed process. Catalyst activity, however, is usually reversible, since it can be recovered by controlled coke burning off. The research about deposited coke on reforming catalysts involves not only its content and location but also its structure and nature [2].

The mechanisms of coke formation are complex and are not absolutely clear, as it involves many processes that depend on countless parameters [3].

In the present work, we used the BET (Brunauer–Emmett–Teller) and TGA (thermogravimetry) analyses of fresh, regenerated and used naphtha reforming catalysts (Pt–Sn/Al₂O₃) to determine the coke structure and catalyst specific surface area.

According to TGA results the mean coke content on the surface of the catalyst at the reactor outlet is about 5 %. The coke is supposed to be amorphous. The combustion of the coke of this type takes place at 450–540 °C. At the regenerated catalyst the coke content is about 1–2 %.

Results of the study of the catalyst surface by the BET method were analyzed. It was found out that the catalyst specific surface increases after recovery, compared with used catalyst, but it is smaller than the surface of the fresh catalyst.

Conclusions:

1. Research has shown that coke has an amorphous structure, its content in the samples Pt–Sn/Al₂O₃ reforming catalyst at the outlet of the reactor block is 4–6 %. Coke burning on the surface of the used catalyst occurs at 450–540 °C. Coke content on the regenerated catalyst is about 1–2 % wt. Coke was found on the metal centers and on the support, coke burning occurs at 230–240 °C and 450–550 °C respectively.

2. According to BET results the surface of the used catalyst is 22 % less than the surface of the fresh catalyst. The surface of the recovered cata-

lyst is 9 % less than fresh catalyst surface.

3. Regeneration increases the specific surface area, but fails to achieve the original.

4. The results will be used for the reforming process modeling.

References

1. Abdullah M. Aitani. Catalytic Naphtha Reforming//Encyclopedia of Chemical Processing DOI 10.1081/E-ECHP-120039766,pp 396–406.
2. Li C.L., et al. Coke formation on an industrial reforming Pt–Sn/Al₂O₃ catalyst//Catalysis Letters 65 (2000), pp/ 209–216.
3. Garcia-Dopico M. et al. Modeling coke formation and deactivation in a FCCU//Applied Catalysis A: General 303, pp. 245–250 (2006).

Human health risk assessment based on geochemical data

D.V. Vasilenko

Scientific advisors — N.A. Osipova, associate professor of Geoecology and Geochemistry Department; I.A. Matveenko, associate professor of Foreign Languages Department

*Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, 634050, Russia,
13dashav@mail.ru*

Techniques of human health risk assessment at chemical contamination of the environment components (drinking and surface water, soil, air) have been developed and widely used [1,4]. Of all environmental components air influences directly the human organism. At the moment in Russia a series of projects on human health risk assessment at air pollution has been performed in different cities of Russia [1], including some of them on Tomsk [3].

In this research health risk assessment is made on the basis of the data of soil contamination. The research is performed in the territory of Tomsk, a regional centre with the population 495 thousand people with in discomfort natural conditional for a man (sharp continental climate). Chemical and physical composition of soil in the territory of Tomsk accounts for the peculiarities of the region located in the vicinity of industrial enterprises of nuclear fuel cycle and the character of industrial activity conditioned by operation of thermal stations and oil-chemical plant [4].

Assessment and analysis of spatial distribution of ecological risks has been made on the basis of the soil composition at every sampling point [2]. The method applied in this work has a number of advantages.

Firstly, it extends the range of chemical compounds involved in risk assessment significantly. Using the data of stationary observation stations the

range of researched pollutants is limited by the standard set of key pollutants. Modern soil analysis techniques allow for determination of up to 20 heavy metals in snow and soil samples.

Soil as a depositing environment accumulates pollutants resulting in secondary air pollution, for instance, when dust. Contaminants from soil enter the human organism with dust by inhalation route and, which is particularly harmful, in children's organism in their direct contact with soil in children's playground etc.

Analytical information and composing computer charts as a result of its processing are used as a basis for establishing connections, dependences between separate indicators of impact on the city environment, its changes and consequences for city dwellers' health.

As applied software the following program is chosen: «Risk Assistant». It has found its application in risk assessment of chronic effect of pollutants. It permits us to estimate the risk for health connected with the presence of chemical compounds in the environment, in particular conditions.

Industrial production of various branches in the city area is a cause of wide ranged pollutants in the environment. In Tomsk and in direct vicinity of it there is a number of large industrial enterprises that are the main contaminators of soul with heavy metals.

Comparing different city regions to the level of individual carcinogenic risk one can notice that it is an order higher for Kirovskiy and Leninskiy regions (it is in the range $2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$). The most dangerous microregions in Leninskiy region are microregion Peski and backstreet Baranchukovskiy, in Kirovskiy region — Krasnoarmeyskaya and Uchebnaya street, in Oktyabrskiy region — the area of Match factory and Tomsk-2. Among all carcinogens contributed to additional individual risk one could distinguish chromium and beryllium, the individual risks of which amounts $5 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ and $5 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-6}$, respectively. Hence, in some regions the general risk is nearly equal to the risk of these substances' impact. It shows that these elements make significant contribution to the predicted possibility of disease. As for the danger rate (an indicator of non-carcinogen risk), some regions are distinguished by their value in Kirovskiy, Oktyabrskiy and Sovetskiiy regions. Thus, in the area of Match factory (Oktyabrskiy region) it amounts 2,275, but in Kashtak (Leninskiy region) and Mokrushin (Kirovskiy region) amounts respectively 1,923 and 1,628. The territories with high risk level of cancer disease and high danger coefficient do not always coincide.

Application of modern geoinformation techniques gives us the possibility to systemize a large number of initial materials simpler and quicker, to solve a lot of problems related to the revealing and analysis of ecological risk zones within the urbanized areas.

References

1. Guidelines for human health risk assessment caused by chemical substances polluting the environment. / Manual P. 2.1.10.1920-04. Moscow: Federal centre of Gossanepidnadzor of RF Health Ministry, 2004. 273 p.
2. Ivanova E.V., Bykova V.V., Osipova N.A. Assessment of human health risk caused by chemical pollutants of the atmosphere/. Atmos. Oceanic Opt, 2006. — V. 19, №. 11. P.867–869
3. U.S.Environmental Protection Agency. 1998. Guidelines for ecological assessment. EPA/630/R-95/002F. Washington, DC.

Oligomerization of Dicyclopentadiene Fraction with the Use of Monoalkoxytetrachloride Titanium as a Catalyst

E.V. Volchok

The supervisor — A.A. Manankova, assistant prof.

The linguistic adviser — E.V. Andreeva, senior lecturer

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, volchello777@mail.ru

The pyrolysis of the hydrocarbon material is one of the main processes in the petroleum refining industry. Such gaseous products as ethylene, propylene and large quantities of the liquid pyrolysis product (LPP) are the result of this process. The LPP is narrowly fractionated. Unsaturated and aromatic hydrocarbons are concentrated in these fractions. A preparation of polymeric petroleum resins (PPR) is one of the promising directions in the refining of LPP [1].

The PPR have a special place among synthetic substitutes of food raw materials (vegetable oils in paint materials, albumin in the production of fibreboard), and it is widely used as an ingredient for the production of adhesive compositions in the manufacture of footwear and in the manufacture of rubber and artificial leather. Also it is used as effective plasticizers instead of the coumarone-indene resin and the resins [2].

As a subject of this research was selected the liquid pyrolysis product of the plant EP-300 LLC “Tomskneftekhim” with a high concentration of dicyclopentadiene (DCPD), more than 50 %, has been chosen.

The purpose of this study is to investigate the oligomerization of the dicyclopentadiene fraction (DCPDF) with the use of the modified catalytic systems based on titanium alkoxides. The choice of reaction catalyst is specified by searching the ways of getting PPR with the improved performance characteristics and the possibility of low-temperature polymerization.

The PPR based on monoalkoxytetrachloride titanium have been synthesized to achieve this goal. The monoalkoxytetrachloride titanium was prepared by the

addition of phenyl glycidyl ether, in one case, and dehydrated isopropyl alcohol, in another case, to the titanium tetrachloride. Component ratio is 1:1.

Oligomerization prepared by distillation CPDF is realized in a glass reactor equipped by a mechanical stirrer and a reflux condenser, at 20, 40, 60, 80 °C during 60 minutes.

The addition of the organic aluminium compounds as a cocatalyst of oligomerisation allows to obtain PPR of higher quality and stability [3].

The synthesis of PPR with the use of catalytic complex based on monoalkoxytitanium chloride titanium and diethylaluminumchloride $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in a mole ratio of 1:1 was the next stage of this work.

According to the facts, presented in the table, the use of a catalytic complex with $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ significantly increases the yield of PPR.

The yield of resin due to additional protonation of the olefin and the initiation of chain growth also increases during the synthesis of PPR with the addition of dehydrated isopropyl alcohol.

The table — The properties of PPRCPDF

Temperature, °C	Catalyst							
	$\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl})\text{Cl}_3$		$\text{Ti}(\text{O}_2\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl})\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$		$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{Cl}_3$		$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{Cl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	
	Yield, % mas.	Color of 30 % sol. PPR, mg 1/100 ml KI	Yield, % mas.	Color of 30 % sol. PPR, mg 1/100 ml KI	Yield, % mas.	Color of 30 % sol. PPR, mg 1/100 ml KI	Yield, % mas.	Color of 30 % sol. PPR, mg 1/100 ml KI
20	17	50	19	30	10	40	20	10
40	20	60	22	40	15	50	35	15
60	23	80	25	50	18	70	45	20
80	24	150	27	80	20	80	50	25

Physicochemical properties of the resins and films based on them have been determined in this research. The use of monoalkoxytitanium chloride titanium as a catalyst allows obtaining light resins, films on the base of which are smooth, glossy. They have good technical characteristics: adhesive 1 point, resilience <1 mm, strength 10 sm. The addition of the catalyst system on a base of monoalkoxytitanium chloride titanium and diethylaluminumchloride give mat films, but their shock resistant characteristics increases.

List of references

1. Dumskiy Yu.V., Polymeric petroleum resins, M:Chemistry, 1988. 142 p.
2. Aliev V.S., Altman N.B. Synthetic resins from the oilstock. M.:Chemistry, 1965. 156 p.
3. Fiterer E.P., Bondaletov V.G., Novikov S.S., Prihodko S.I. // Chemistry and chemical technology. 2004.V. 47. No.10. p. 101–104.

Standartization of soil quality for mercury: international (France) and russian standards

Ye. D. Xenofontova

*Scientific supervisors: D.Phil.(CHE), associate professor N.A. Osipova,
D.Phil., associate professor I.A. Matveenko
Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

Soil pollution can be caused by different substances — metal trace elements, organic pollutants, side products of sewage disposal and disinfection, crop protecting agents, hydrocarbons and radioactive substances. Mercury is accumulated in the components of natural environment as a result of domestic and industrial activity. The most part of contaminated lands are located in large industrial areas, such as Nod-par-de-calms, Ile-de-France and Rona Alps.

Anthropogenic soil contamination called for development of particular reclamation and protection methods. According to UNEP program on decrease of mercury release in many countries of the world there arranged activity in revealing the problem. The policy of France in the field of soil and residence area pollution is based on three concepts: prevention, rectification and reclamation, and awareness. It is mostly directed to filling in the gaps in the information on the given areas, and by 2011 the entire national land register should be made.

The French Federal Law on Soil Protection adopted in July, 12, 1999 uses the standards for pollutant content different in categories of objects and character of land utilization. All city soils are divided into four categories: 1) Children's playgrounds for games (except for sand in sandpits). 2) Residential areas (including inner gardens). 3) Parks and recreation grounds, public and private areas in particular, as well as open for people areas with open ground. 4) Industrial objects and commercial property.

Among the most toxic elements in biosphere mercury should be mentioned first of all. One of the common methods for mercury analysis is the nuclear-adsorption method of "cool vapour". Nearly all nuclear-adsorption methods for mercury determination in biosamples include the stage of sample decomposition by acids that increase the range of determination, analysis time and is the main source of источником погрешности.

The purpose of the given research is to consider the problem of mercury content standardization in soil of France as well as to compare the soil pollution standards in foreign countries with maximum concentration limit and approximate permissible concentration for soil in Russia. Critical levels of pollutant concentration in France increase the maximum concentration levels for soil in Russia 10 and 100 times.

Besides, the research on mercury concentration determination in soil of Paris has been made. The samples are selected in the course of geoeological practice (the academic exchange program of TPU and Paris-11 University. 26 samples are selected on the territory of Ile-de-France region, in Paris. Mercury concentration is determined by nuclear-absorption method with the device Mercury analyzer «RA-915+» with pyrolytic attachment «PYRO-915+» in soil. Mercury concentration in researched samples change in the range from 14 ng/g to 81 ng/g, the average concentration is 52 ng/g that increase the ambient level 3,8 times. One should note that the level of mercury accumulation in soil of Ile-de-France region is insignificant. For instance, in soil of Tomsk it accounts 250 ng/g.

For the moment we cannot state that the level of mercury concentration is much lower than maximum concentration limit adopted in France, the same is for Russia. To compose the international land register in accordance with the national environmental policy it is necessary to accumulate the detailed information on mercury concentration in soils of different types of utilization.

Reference

1. Krapchatov V.P. et al/ RCTU named after D.I. Mendeleev, Moscow. The Hampshire Research Institute, Alexandria.

Extraction gold from ashes after burning the kuzbass coals

Julia S.Yakysheva

Scientific adviser: senior lecturer Olga K. Semakina

Languishes adviser: senior teacher Ellina V. Andreeva

*Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin str., 634050,
yulchana@sibmail.com*

Precious metals are used in different types of industry. After extraction of valuable minerals waste are thrown away but one of the popular origins for obtaining precious metals is second raw material. Waste products from enrichment factory present important value for including ores minerals. At the first stage of development industrial production raw materials were richer but degree of extraction was low than nowadays. The objective of this work was extraction of precious metals from ashes to choose an optimum mode of extraction of valuable minerals from ashes. Extraction of these minerals can be realized using the method of granulation in liquid medium.

For extraction of precious metals from ashes after burning the Kuzbass coals, it is essential to choose an optimum mode of extraction of valuable

minerals from ashes. The method of granulation in liquid environmental with supporter was used. Supporter collected in granules consists of polyolefins parts. Analyzing condition of application of this process positive and negative factor can be inferred. Positive factors are hydrophobic nature of gold and higher density. Negative factor is a little size of gold part [3].

For definition of superficial properties of ashes it was necessary to define factor of wetting of a powder. For definition of specific sedimentation volume liquids of different polarity were used. They are organic substance octane and nonorganic substance water. The powder ($m=1\text{ g}$) were placed in two test tubes ($V = 10\text{ ml}$). Then in the first test tube water was filled in. In the second test tube octane was filled in. Test tubes were stirred up and then left at a room temperature for sedimentation. The next day specific sedimentation volume was measured and the wet ability factor was defined. The received results are presented in the table.

Table 1. Specific sedimentation volume of ashes

Material	Specific sedimentation volume		K(wetting factor)
	In octane	In water	
Ashes	1,25	1,20	0,96

On the basis of the received results it is visible that the wetting factor $K < 1$ means a powder surface is water-wetting. On the basis of the result polar liquids water was select as a medium.

In ashes precious minerals can be in oxidized and placer conditions. For nonoxidized metals in a glass ($V = 500\text{ ml}$) cold water was poured in which 5 g ashes have been added and a granule of polypropylene in weight of 0,6940 g. The received suspension is stirring about 30 minutes. Then the solution is passed through a sieve and left to dry the granules of polypropylene which have remained on the sieve. After drying their weight has made 0,6943g, that corresponds to increase in weight on 0,0003g. The granules of polypropylene with taken minerals have been given to analytical laboratory for definition of valuables components.

For the oxidized minerals in a glass with cold water in volume of 200 ml were ashes placed in weight of 5 g. For rendering hydrophobic surfaces of valuable minerals 3 drops of olein acid were added and stirring about 15 minutes. Then polypropylene granule was added in number of 0,8668g and stirring process continued about 30 minutes. Then granules were separated from a solution on the sieve and left to dry up. After drying their weight was 0,8673g what corresponds to increase in weight on 0,0005g. The granules of polypropylene with taken minerals have been given to analytical laboratory for definition of valuables components.

In this work superficial properties of ashes were investigated. The factor of wetting of the material was found. This fact is based on relation of spe-

cific sedimentation volumes of deposit in polar and nonpolar liquids. As experiment have shown that the factor of wetting of ashes makes $K=0,96$. It is less than one. It means that the surface of particles is nonpolar. On the basis of factor of wetting for extraction of valuable minerals the method of granulation has been used and water has been chosen as a polar environmental. The usage of polypropylene granules for sedimentation precious minerals was effective.

References

1. Gold production [web-side] Retrieved on February, 25 from www.inorganicchemistry.ru.
2. G.V. Kashkan (2000). Inorganic chemistry. Text book, 2. Tomsk
3. Бабенко С. А., Семакина О. К. и др. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах. Томск: Издательство ИОА, 2003. –346с.

Researches and application of nanotechnologies in chemistry, biology and medicine

E.V. Zangieva, E.A. Skrebotun

I.E. Rymanova

Tomsk Polytechnic University, windpipe-ska@rambler.ru

Nanotechnology (sometimes shortened to "nanotech") is the study of manipulating matter on an atomic and molecular scale. Generally, nanotechnology deals with structures sized between 1 to 100 nanometre in at least one dimension, and involves developing materials or devices possessing at least one dimension within that size. Quantum mechanical effects are very important at this scale, which is in the quantum realm.

The use of nanotechnology in medicine offers some exciting possibilities. Some techniques are only imagined, while others are at various stages of testing, or actually being used today.

Nanotechnology involves manipulating properties and structures at the nanoscale, often involving dimensions that are just tiny fractions of the width of a human hair. Nanotechnology is already being used in products in its passive form, such as cosmetics and sunscreens, and it is expected that in the coming decades, new phases of products, such as better batteries and improved electronics equipment, will be developed and have far-reaching implications.

One area of nanotechnology application that holds the promise of providing great benefits for society in the future is in the realm of medicine. Nanotechnology is already being used as the basis for new, more effective

drug delivery systems and is in early stage development as scaffolding in nerve regeneration research. Moreover, the National Cancer Institute has created the Alliance for Nanotechnology in Cancer in the hope that investments in this branch of nanomedicine could lead to breakthroughs in terms of detecting, diagnosing, and treating various forms of cancer.

Nanotechnology medical developments over the coming years will have a wide variety of uses and could potentially save a great number of lives. Nanotechnology is already moving from being used in passive structures to active structures, through more targeted drug therapies or “smart drugs.” These new drug therapies have already been shown to cause fewer side effects and be more effective than traditional therapies. In the future, nanotechnology will also aid in the formation of molecular systems that may be strikingly similar to living systems. These molecular structures could be the basis for the regeneration or replacement of body parts that are currently lost to infection, accident, or disease. These predictions for the future have great significance not only in encouraging nanotechnology research and development but also in determining a means of oversight. The number of products approaching the FDA approval and review process is likely to grow as time moves forward and as new nanotechnology medical applications are developed.

To better understand current and future applications of nanotechnology in various fields of medicine, the project has developed two web-based resources that track medical developments focused on cancer and drug delivery systems.

Nanotechnology in medicine involves applications of nanoparticles currently under development, as well as longer range research that involves the use of manufactured nano-robots to make repairs at the cellular level (sometimes referred to as nanomedicine).

One application of nanotechnology in medicine currently being developed involves employing nanoparticles to deliver drugs, heat, light or other substances to specific types of cells (such as cancer cells). Particles are engineered so that they are attracted to diseased cells, which allows direct treatment of those cells. This technique reduces damage to healthy cells in the body and allows for earlier detection of disease. For example, nanoparticles that deliver chemotherapy drugs directly to cancer cells are under development. Tests are in progress for targeted delivery of chemotherapy drugs and their final approval for their use with cancer patients is pending, as explained on CytImmune Science's website. CytImmune has published the preliminary results of a Phase 1 Clinical Trial of their first targeted chemotherapy drug.

There is much debate on the future implications of nanotechnology. Nanotechnology may be able to create many new materials and devices with a vast range of applications, such as in medicine, electronics, bio-materials and energy production. On the other hand, nanotechnology raises many of the same issues as any new technology, including concerns about the toxicity and environmental impact of nanomaterials,[1] and their potential effects on global economics, as well as speculation about various doomsday scenarios.

Literature

1. <http://www.sciencedaily.com/>
 2. [http:// wikipedia.ru](http://wikipedia.ru)
 3. <http://jchemed.chem.wisc.edu/>
 4. <http://www.wiley-vch.de/publish/en/journals/alphabeticalIndex/2111/>
-

Research of influence of technological parameters on the processes of field preparation of oil

Anna N. Zuyeva

Supervisor: D.Phil.(TECH), senior lecturer O. E. Moyzes

Linguistic consultant: E. V. Andreeva

*Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, 634050,
zuyeva_annette@mail.ru*

Research of processes of dehydration is one of actual problems of field preparation of hydrocarbon raw materials. The increase of water cut of extracted oil which is observed at increase of term of operation of deposits, leads to decrease in efficiency of systems of gathering and preparation of borehole production.

The most effective way of destruction of emulsions is the use of chemical reagents. Pendular configuration is one of the basic stages of process of sedimentation, therefore it is important to know the influence of various parameters on the size of a drop and speed of their subsidence in the process of sedimentation.

The purpose of the research work is:

1. Processing and the analysis of experimental data of process of upholding of oil emulsions from deposits of Western Siberia;
2. Research of the process pendular configuration and upholding on mathematical model.

In the work calculation of diameter of drops and speed of their sedimentation by a technique based on Stokes' formula was carried out:

$$v = \frac{d_e^2 (\rho_a - \rho_i) g}{18\mu_i} \quad r = \sqrt{\frac{9\mu_i v}{2(\rho_a - \rho_i) g}}$$

where v — the deposition rate drops, m/sec; d_k — diameter of the drop, m; ρ_b, ρ_n — density of oil and water, kg/m³; g — acceleration due to gravity, m/sec²; μ_n — oil viscosity, Pa·sec.

The sedimentation rate of the drop is equal to:

$$v = \frac{H}{\tau}$$

where $H = \frac{V}{S}$ — the height of the water layer, m; τ — the time of sedimentation, sec; V — volume of water, m³; S — area of the contact tube.

The formula for calculating the radius of the drop is the following:

$$r = k \sqrt{\frac{H}{\tau}}$$

On the basis of this technique the program on an algorithmic language of Turbo Pascal has been developed. By means of the program diameter of drops and speed of their subsidence have been calculated at various parameters of process for emulsions of West Luginetskaya, Verhne-Salatskaya, Snezhnaya and Typical oils.

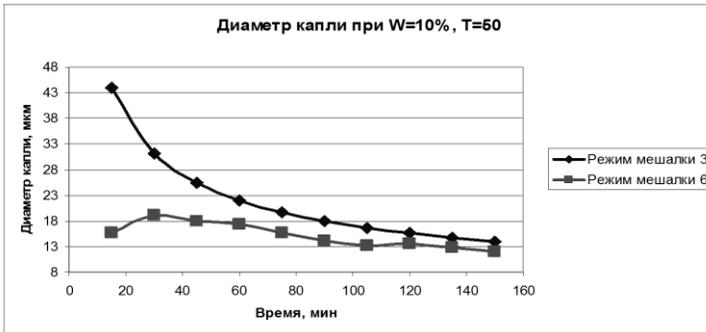


Fig. 1. Dependence of diameter of drops on upholding time at various water cuts for Snezhnaya oil without demulsifier (a hashing mode — 3, T=50)

As a result of this work the technique and algorithm of calculation of the size of drops have been studied and experimental data on process of destruction of water-oil emulsions were processed. Using the technique calculations of diameter of drops and speed of their subsidence for four oils of Western Siberia deposits have been carried out. Influence of various technological parameters on upholding process has been investigated. As a result it

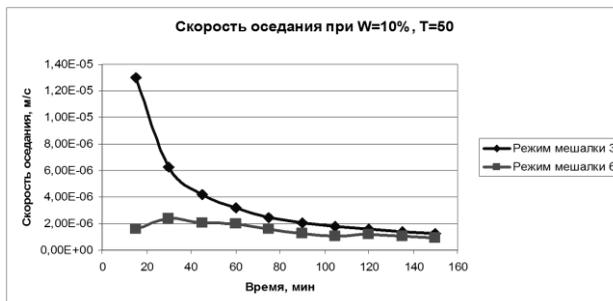


Fig. 2. Dependence of speed of drops' subsidence on upholding time at various water cuts for Snezhnaya oil without demulsifier (a hashing mode — 3, T=50)

has been found out, that the greatest influence on process render temperature and initial water cut of oils. Influence of a mode of hashing depends on physical and chemical properties and structure of oils, and also from mutual influence of temperature of process and water cut of oil.

References

1. V.P.Tronov. Systems of oil-and-gas gathering and hydrodynamics of main technological processes. Kazan: FEN, 2002. 512 p.
2. V.P.Tronov. Destruction of emulsions in oil extraction. M: Nedra, 1974. 272 p.
3. R.G.Gamarnik. Oil dehydration and demulsation on crafts. Baku: Aznefteizdat, 1951. 88 p.

Copolymerization of Styrene with Indene under Influence of the Catalyst System $TiCl_4-AlEt_2Cl$

E.B.Zyabbarova, E.I.Ionova

The supervisor — D.Phil.(CHE), associate professor A.A. Lyapkov

Linguistic advisor E.V.Andreeva

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, evgenya_nesquik@mail.ru

Indene-coumarone resins, synthetic resins of low molar mass. They are obtained by polymerization of mixtures of unsaturated compounds, primarily of indene and coumarone, which are separated from by-products of coking coal. Different varieties of indene-coumarone resins are produced, which differ in melting temperature from 60 °C to 140 °C and having a color from light yellow to dark brown. Natural resources indene-coumarone resins reach the world's 120–150 thousand tons per year.

Indene-coumarone resins are used in the manufacture of resin floor tiles, linoleum, adhesives, adhesive insulating tapes, artificial leather, typographical paints and inks. They are also used as plasticizers in some types of rubbers, the binder in the manufacture of abrasive tools and adhesives for paper and fabrics to make them watertight [1]. Indene-coumarone resins replace expensive natural resins in the manufacture of paints.

Raw materials are some unsaturated components of crude benzol and coal tar to produce indene-coumarone resins. These components include high-boiling unsaturated hydrocarbons: coumarone, indene, styrene and its homologues.

The composition of raw materials to produce indene-coumarone resins is a complex task and requires the use of different methods. The composition of raw materials to produce indene-coumarone resins is a complex task. It requires using different methods. The most effective method is to study the kinetics of polymerization of monomers, which are a part of tar-yielding components and their influence on each other in the process of copolymerization [2].

The solution of this problem is the use of modeling the process of obtaining indene-coumarone resins by copolymerization of styrene with indene. Substances have been used in various ratios with the concentration 0,172...1,210 mole/l. Copolymers were obtained by cationic polymerization in the solution under influence of the catalytic system $TiCl_4-AlEt_2Cl$. The experiment took place in an adiabatic reactor, the reactor of 100 ml volume, with the use of stirrer and temperature sensor. The thermometric method has been used to study the kinetics of copolymerization, because the thermometric curve is a kinetic curve with a small temperature difference. The thermometric curves were obtained in the experiment. These curves were converted into semi-logarithmic curves, which allowed calculating the observed rate constants of copolymerization. Further, the composition of copolymer was calculated. Copolymerization constants were computed from the curve of the copolymer [3]. The values of these constants are listed in the table 1.

Table 1 — Estimated values of the constants of copolymerization r_1 (styrene) and r_2 (indene)

Method of determining	r_1	r_2	Correlation coefficient
Faynemana Ross left	0,49±0,04	1,8±0,2	0,989
Faynemana Ross right	0,5±0,2	1,9±0,1	0,995
Kelena — Tyudesh	0,52±0,06	1,9±0,1	0,987
Ezrieleva — Brohinoy — Roskin	0,51±0,07	1,9±0,1	0,977

The constants value ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$) suggest that styrene and indene form a random copolymer. At the same time indene is more active monomer. The

product of $r_1 \cdot r_2 \approx 1$. This case is close to ideal copolymerization, when the two growing particles have the same ability to connect both monomers [4].

The experimental setup also allowed calculating heat dissipation in the system according to the equation of thermal balance, similar to that described in [2]. The calculated values showed that during the copolymerization process there is reduction in heat generation in the whole range of composition, in comparison with the values for homopolymerization of styrene and indene. This phenomenon is defined by the heat correlation of joining their own and other monomers' units.

References

1. <http://www.chem.asu.ru>
 2. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Romanova A.A. // Polzynovskii vestnik. 2009. Vol.314. № 3. P.106-111.
 3. Rovkina M.N., Lyapkov A.A. Laboratory workshop on the chemistry and technology of polymers. Tomsk.: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2007. 132 p.
 4. Oudian J. Fundamentals of polymer chemistry. M.: Mir, 1974. 616 p.
-

Содержание

Секция IV. Технология и моделирование процессов подготовки и переработки природных энергоносителей

Исследование процессов первичной подготовки нефти с применением моделирующей системы Т.А.Бестемьянова.....	1
Модернизация установки гидроочистки дизельного топлива с целью снижения потребления технологического топлива В. Д. Бойко	3
Исследование группового состава торфов Томской области М.В. Болдохонова.....	5
Моделирование процесса гидроочистки А.И. Бочкова	7
Исследование процесса перемешивания нефти и нефтепродуктов при их хранении и транспорте Е.В. Булычева.....	9
Моделирование процесса полимеризации изопрена на каталитической системе Nd(Vers)₃-ТИБА-ДИБАГ Т.А. Быкова	11
Влияние возмущений на управляемость систем ректификации многокомпонентных смесей А. В. Вольф, И.О. Рудникович.....	13
Композиционный нефтяной пек для получения анодной массы А.П.Горохов, А.С. Дамбинова, П.А. Лобова	15
Разработка неравновесных математических моделей многокомпонентной ректификации И.А. Грязнова, А.В. Вольф	17
Система моделирования работы реакторного блока процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учетом коксообразования М.С. Гынгазова, Д.Д. Уваркина, Тхак Нгуен Тиен, М.В. Короленко.....	19
Анализ устойчивости реакционно-ректификационной колонны синтеза метил-трет-бутилового эфира Д.А. Даулетбаков, О.Е. Митянина.....	21
Исследование технологических режимов и оптимизация реакционно-ректификационного процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира К.В. Дёрина	23

Анализ регенерационных циклов установки ЛЧ-35-11/1000 И.М. Долганов, С.Ю. Иванов	25
Разработка методики оптимальной подачи хлора в ректоры установки риформинга в течение сырьевого цикла на основе учета активности катализатора И.К. Занин, В.В. Дериглазов	27
Исследование процесса отстаивания водонефтяных эмульсий Л.В. Капустина	29
Оптимизация конструкции реакторного блока установки Л-35-11/1000 с применением математической модели А.Г. Каракулов.....	31
Исследования влияния технологических факторов на свойства торфо- угольных формовок А. А. Карандашев	33
Повышение ресурсоэффективности работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов производства ЛАБ М.В. Киргина, И.М. Долганов, С.В. Семакин.....	36
Математическое моделирование реактора гидрообессеривания дизельной фракции нефти В.А.Коченов.....	38
Получение высокооктановых компонентов бензинов путем гидроизомеризации n-гептана на Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализаторах Е. А. Кутихина, А. В. Казбанова	40
Применение программы расчета процесса изомеризации прямогонных бензиновых фракций для оптимизации производства Л. О. Липатова.....	42
Математическая модель химико-технологической системы процесса изомеризации пентан-гексановой фракции Е. И. Литвак, Фан Фу	44
Оптимизация процесса гидрирования диенов на никельсодержащем катализаторе с применением математической модели А. В. Лобах.....	46
Разработка групповой модели процесса получения линейных алкилбензолов и исследование кинетики реакций процесса А. Д. Мелешкин, В. А. Фетисова	48
Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно- ректификационного процесса синтеза высокооктановых добавок О.Е. Митянина, М.А. Самборская.....	50

Исследование процесса восстановления железа в торфо-рудных материалах	
М. А. Налепов	52
Расчет показателя точки росы по воде для товарного газа	
А.С. Нечаев	54
Предупреждение гидратообразования в газопроводе	
В.В. Норкина	56
Взаимосвязь параметров состава и свойств нефти Крапивинского месторождения	
Е.А.Осипенко	58
Влияние магнитной обработки на реологические свойства нефтей	
Л.В. Пейсенник, Е.П. Кузнецова	60
Определение химического состава пластового газа	
А.И. Петухова, А.Е. Скрыбина	62
Повышение эффективности процесса гидрирования высших алкадиенов в производстве синтетических моющих средств	
М.С.Полонская	64
Изучение поверхностного механизма реакций синтеза метанола на Zn–Cu–Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов анализа	
Е.В. Попок, К.А. Грибанова	65
Анализ влияния технологических параметров на эффективность процесса HF-алкилирования бензола моноолефинами	
В.И. Продан, В.А. Фетисова	67
Исследование кинетики дегидрирования высших парафинов и ее связей со свойствами платиновых катализаторов дегидрирования	
Р.В. Романовский, Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, И.М. Долганов	69
Исследование влияния режимов на основные технологические параметры установки изомеризации	
А.А. Рыбкина	71
Очистка пропан-бутановой смеси от сероводорода в барьерном разряде	
В.А. Саушкин	73
Изменение состава и свойств нефти на одном из месторождений Томской области	
О.В. Седельникова	75
Исследование процесса дегидрирования n-парафинов на катализаторе ДЕН-15	
М. Н. Селезнева	77

Совершенствование работы теплообменного оборудования реакторного узла дегидрирования парафинов в производстве ЛАБ методом математического моделирования С.В. Семакин, М.В. Киргина, И.М. Долганов, Ю.И. Афанасьева	79
Разработка математической модели расчёта октановых чисел для процесса компаундирования товарных бензинов А.А. Петрова, Ю.А. Смышляева	81
Моделирование процесса дегидрирования высших парафинов А. В. Трусов, Ю.И. Афанасьева	83
Кинетика реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола высшими олефинами Н.С. Белинская, В.А. Фетисова	85
Разработка способа увеличения ресурсоэффективности работы катализатора дегидрирования высших парафинов Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева.....	88
Исследование влияния рециркуляции нормальных углеводородов на эффективность процесса изомеризации Н.В.Чеканцев, Е.О. Горда	90
Исследование влияния технологических параметров на процессы каплеобразования при промысловой подготовке нефти К.А. Шакина	92
Анализ стабильности Pt-катализатора риформинга с использованием компьютерной моделирующей системы Е.С. Шарова, А.Г. Каракулов	94
Мониторинг промышленной установки каталитического риформинга бензинов Л-35-11/450К Комсомольского НПЗ Е. С. Шемерянкина, Е. С. Шарова	96
Влияние активности катализатора на процесс алкилирования бензола высшими олефинами Ю.А. Щербакова, В.А. Фетисова	98
 Секция V. Химическая технология редких элементов	
Переработка металлических радиоактивных отходов А. И. Аброськин, А. А. Чернышов, Д. Г. Рыжих	101
Сорбция урана углеродным сорбентом А.Б. Абулкасимов.....	103
Разработка низкзатратной технологии дообогачения моноизотопов, не имеющих летучих фторидов Д.В. Акимов	105

Фотолиз $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ в водно-изопропиловой среде Д.А. Булатов.....	107
Масс-спектрометрический анализ газовых продуктов вскрытия шлифотходов РЗПМ В.А. Воевода, П.В. Сокин	109
Исследование возможности извлечения ценных компонентов и олова из сульфидных хвостов Новосибирского оловянного комбината М.Ю. Войтенко	110
Получение марганецсодержащих продуктов из марганецсодержащей руды при хлораммонийной переработке С.И. Ефремов	113
Исследование термической устойчивости тетрафтороброматов щелочных металлов С. И. Ивлев	115
Исследование сорбции рения ионитом Ambersep 920U для комплексной переработки растворов подземного выщелачивания урана А.Ю. Калинин, Г.Г. Андреев	117
Переработка отвального гексафторида урана И.С. Кантаев.....	119
Способ получения трифторида калия А. Д. Киселёв.....	120
Исследование поверхности титана при химическом травлении во фторсодержащих средах А.С. Крикуненко, Л.А. Леонова	122
Термодинамические исследования процессов удаления фтора из комплексного берилл-берtrandит-фенакит-флюоритового сырья. И. И. Литвинов, А. С. Толстикова, С. Ю. Толстиков.....	124
Определение содержания бора на разных стадиях технологии переработки отходов высокоэнергетических магнитов Е. С. Ляпунова.....	126
Использование хлорида аммония для вскрытия сульфидных хвостов Новосибирского оловянного комбината Л.Н. Малютин	128
Гидроксипатит как неорганический сорбент урана Н.А. Никитеева, А.В. Пасынкова, Л.А. Леонова, О.А. Лелюк.....	130
Синтез композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и диоксида титана Д.С. Пахомов.....	132

Способ получения фторида алюминия с использованием гексафторкремниевой кислоты И. В. Петлин	134
Сравнение кинетических закономерностей растворения золота Е.В. Савочкина, Л.С. Маслова	136
Синтез тетрафтороброматов щелочноземельных металлов В.И. Соболев.....	138
Возможности использования газогидратной технологии для улавливания радона (Rn) М.Н.Соколов.....	140
ЭДТА для неорганического синтеза С. В. Чеботарёва, И.А. Калыгина	141
Электролитическое восстановление гексафтортитаната аммония А. А. Шахов, Д.С. Пахомов	143
Секция VI. Охрана окружающей среды и экология <i>Homo Sapiens</i>	
Исследования по созданию технологии разделения бутанольно-толуольной смеси в производстве кремнийорганических эмалей А.Н. Балобанова, М.Н. Клейменова, Ю.С. Лазуткина	145
Использование силикатов щелочных металлов для очистки сточных вод от ионов железа Н.Р. Биктимерова, А.Е. Осипова, Е.С. Брюханова	147
Новые препараты полифункционального действия для повышения урожайности и пищевой ценности сельскохозяйственной продукции Д.Л. Бобровская, А.В. Кравец	149
Модификация нефтеполимерных смол полученных на основе фракций жидких продуктов пиролиза Л.С. Богданова.....	151
Использование модифицированных винилбутиловым эфиром нефтеполимерных смол для получения масляно-смоляных композиций Ю.Б. Варакина	153
Окислительная модификация нефтеполимерных смол в решении экологических проблем Д. А. Вяткина	155
Микроэлементный состав поверхностных и поровых вод Новосибирского водохранилища Е. Ю. Дрюпина	157

Получение пленкообразующих на основе циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза	
Е. И. Задорожная, Н. В. Власова	159
Разработка методов получения полимерных металлокомплексных катализаторов для очистки воздуха	
В.М. Заякин	160
Анализ методов обеспыливания на предприятиях по производству кирпича	
Т. А. Иванова, М. С. Гаврилова	162
Сополимеризация индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы $TiCl_4-AlEt_2Cl$	
Е. И. Ионова, Е. Б. Зяббарова	164
Высокоповерхностные углеродные нановолокна перистой морфологии	
Л.В. Комарова, И.А. Стрельцов	166
Электролиз в технологии сорбционной очистки сточных вод от анионного ПАВ — некаля	
О.В. Куренкова	168
Применение комплексов тетраоксида титана с акрилонитрилом в синтезе нефтеполимерных смол	
Е.А. Кустова	170
Синтез олигомерных плёнообразующих с использованием каталитических систем на основе хлоридов титана и алюминия	
А. В. Лымарева	172
Синтез нефтеполимерных смол на основе дициклопентадиеновой фракции	
А.А. Мананкова, Е.В. Волчок	174
Химические формы нахождения урана в объектах окружающей среды реки Шу	
И.В. Матвеева, Ш.Н. Назаркулова, Б.С. Сатыбалдиев	176
Влияние шлаковых отвалов металлургических предприятий на объекты гидросферы (на примере металлургического производства завода ЮрМаш)	
М.А. Мельниченко, Н.А. Фадеева, Е.С. Торосян	178
Каталитическое окисление метанола в водных растворах на ураноксидном катализаторе	
Т.А. Никитина	180
Исследования по модификации древесных опилок для получения сорбционного материала	
В.М. Осокин, Н.П. Радченко, А.С.Озерская	182

Токсичность дыма и его вредное воздействие на окружающую среду Н.В. Паньшина, О.О. Погодаева	184
Покрытия на основе нефтеполимерных смол А. В. Петухова, Е. И. Ионова	186
Эффективность использования активных микробных культур, цеолитов и продуктов глубокой переработки торфа для детоксикации и биоремедиации нефтезагрязненных почв и воды А.Д. Писарчук.....	188
Исследование и разработка метода получения калия нитрата особой чистоты О.М. Полищук	190
Олигомеризация фракции C₉ в присутствии каталитических систем на основе хлоридов титана и алюминия Ю. Е. Похарукова	192
Влияние температуры на процесс непрямого окисления анилина А. Н. Рязанова.....	194
Исследование сорбционной способности отходов водозабора В.В. Самусенко	196
Исследование комплексов тетрахлорида титана с бутилметакрилатом Т.В. Синявина	198
Цветность природных вод в зависимости от форм нахождения компонентов, ее определяющих А.А. Скороходова.....	200
Исследование покрытий на основе нефтяных битумов, модифицированных нефтеполимерными смолами О.И. Славгородская, Э.Г. Шакирова.....	201
Применение газовой хроматографии / масс-спектрометрии в анализе натуральных стероидов Л. С. Соколова, Е. Г. Струкова.....	203
Фотометрический анализ аэрозолей воздуха на содержание марганца З.А. Мардиева, В. В. Морозова, З.Н. Фахретдинова	205
Биохимическое окисление высоковязкой нефти в почве Д.А. Филатов, И. А. Епифанова, Ю. З. Шагабиева.....	207
Секция VI. Химия и химическая технология (на английском языке)	
Compositions development for acid-resistant material obtaining Altynay V. Adykaeva	209

Modeling the process of dehydrogenation of higher paraffins	
A. Trusov, Y. Afanasjeva	211
Computer modeling system for diagnostics of the rejections causes in the working of the high paraffins dehydrogenation unit	
N.S. Belinskaya	213
Infrared photodissociation of 1,2-dibromoethyltrifluorosilane	
P. S. Dementyev	215
Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid	
A.A. Denish	217
Obtaining of sorbents from waste products	
E.V. Denisova, J.S. Yakusheva.....	219
Prognostication of reforming catalysts operation by mathematical modeling	
V.V. Deriglazov.....	221
Mathematical model of benzene alkylation process application to efficiency of catalyst regeneration analysis	
I.O.Dolganova	223
Research of Superdispersed Iron-Based Catalysts of Fischer-Tropsch Synthesis	
V. Dubinin.....	225
Working out of ceramic materials on a basis oxides zirconium and aluminum with additives nanopowders	
Evgenia V. Gaidaichuk, Olga V. Petrova	226
Research of influence recycling of normal hydrocarbons on the efficiency of isomerization by mathematical modelling	
E.O. Gorda.....	228
Prospects of Ural-Siberian clay raw materials usage in ceramic proppants technology	
L.P.Govorova, A.A.Reshetova	230
The program for calculating the allowable stress of vessels elements and equipment, that works in corrosion-active medium containing hydrogen sulfide	
I.V. Grishichev, I.V. Marchenko	232
Combustion of nanodispersed tungsten with sulphur	
Yu. Irtegov, F.Bozheev.....	234
Analysis of Reforming Catalysts Regeneration Cycles by Mathematical Modeling	
Stanislav Y. Ivanov.....	236

Ways of Carbonate Manganese Ores Concentration	
A.A.Ivanova	238
Creating Water-Resistance Magnesial Substances on the Basis of Diopside Materials	
Olga V. Ivanova	239
Improving the efficiency of natural gas separation with the use of modeling systems	
Elena S. Khlebnikova	241
Modelling of drops formation process in gas condensate commercial preparation.	
A. S. Kislova	243
Adsorption of gases of an air mix on a surface of disperse materials on the basis of difficult oxides metals and nickel	
V.S.Kudryavtseva, A.C. Selyanin, D.V.Savostikov	245
Geochemical analysis of Beitiantang district's groundwater	
E. A. Kupriyanov	247
Quantum dot solar cells	
M. Larionova.....	249
Study processes of ultra- and nanofiltration of iron colloid solution	
K. I. Machekhina.....	250
Photometric manganese analysis in air aerosols	
Z.A. Mardieva, V.V. Morozova, Z.N. Fakhretdinova	252
Research of potassium fluoride hydration-dehydration process	
A.V. Matyskin.....	254
Reactive-Distillation Column Research and Optimization	
O.E. Mityanina, K.V. Dyorina	256
Nobel Prizes in chemistry	
E.V. Mokrinskaya, D.V. Iskrizhitskaya.....	258
Designing of non steady state mathematical model of pentane-hexane fraction isomerization process	
T. V. Novikova, E. A. Osipenko	260
The effect of potassium chloride's concentration and current density on electrochemical oxidation of tin	
G. K. Nurlubaeva	262
Modeling compounding Commercial gasoline	
A.G. Orlovskaya.....	264
Development of a dynamic model for oil multicomponent distillation	
V. V. Pavlik.....	266

Calculations of binding energies of hydrocarbons for mathematical model design for the octane numbers prediction in the compounding process	
A.A. Petrova	267
Investigation of indirect oxidation of aniline	
A.N. Ryazanova	269
Investigation of antioxidant properties of some amino acids by voltammetry	
A.S. Scherbakova	271
Influence of temperature on oligomerization C₉ fraction using a catalyst SnCl₄	
E.G.Shakirova	273
Monitoring of reforming plant of Komsomolsk Oil Refinery	
E. S. Shemeryankina	275
Singularity of chemical composition of the Tom-Yaya interfluvial water	
E.A. Soldatova	277
The modified membranes	
E. N. Titova	279
Pt–Sn/Al₂O₃ reforming catalyst surface analysis	
D.D. Uvarkina, M.S. Gyngazova	281
Human health risk assessment based on geochemical data	
D.V. Vasilenko	282
Oligomerization of Dicyclopentadiene Fraction with the Use of Monoalkoxytitanium Chloride as a Catalyst	
E.V. Volchok	284
Standardization of soil quality for mercury: international (France) and Russian standards	
Ye. D. Xenofontova	286
Extraction of gold from ashes after burning the Kuzbass coals	
Julia S. Yakysheva	287
Researches and application of nanotechnologies in chemistry, biology and medicine	
E.V. Zangieva, E.A. Skrebotun	289
Research of influence of technological parameters on the processes of field preparation of oil	
Anna N. Zuyeva	291
Copolymerization of Styrene with Indene under Influence of the Catalyst System TiCl₄–AlEt₂Cl	
E.B.Zyabbarova, E.I.Ionova	293

Авторский указатель

- Adykaeva A. V., 209
Afanasjeva, Y., 211
Andreeva E. V., 213, 217, 221, 228,
238, 239, 243, 256, 264, 267,
271, 275, 284, 291, 293
Andreeva, E., 225
Andreeva, E. V., 236
Andreeva, E. V., 287
Belinskaya N. S., 213
Beljaev V. M., 232
Bondaletov V. G., 273
Bozheev, F., 234
Chekantsev N. V., 213, 228, 260
Chesnokov E. N., 215
Dementyev P. S., 215
Denish A. A., 217
Denisova E. V., 219
Deriglazov V. V., 221
Dolganova I. O., 223
Dubinin, V., 225
Dyorina K. V., 256
Erdman S. V., 239
Fakhretdinova Z. N., 252
Frolova I. V., 238
Gaidaichuk, E. V., 226
Gorda E. O., 228
Gorlushko D. A., 262
Govorova L. P., 230
Grishichev I. V., 232
Gyngazova M. S., 281
Habas, T. A., 226
Ionova E. I., 293
Irtegov, Yu., 234
Iskrizhitskaya D. V., 258
Ivanchina E. D., 221, 275, 281
Ivanchina, E. D., 236
Ivanov, S. Y., 236
Ivanova A. A., 238
Ivanova, O. V., 239
Ivashkina E. N., 223
Ivashkina, E., 211
Khlebnikova, E. S., 241
Kislova A. S., 243
Kopylova Y. G., 277
Korobochkin V. V., 234, 250, 279
Korotkova E. I., 271
Kudryavtseva V. S., 245
Kupriyanov E. A., 247
Larionova E. V., 252
Levashova A. I., 264
Levashova, A., 225
Lyapkov A. A., 293
Machekhina K. I., 250
Maletina L. V., 230
Maletina, L. V., 226
Manankova A. A., 284
Marchenko I. V., 232
Mardieva Z. A., 252
Marhinin A. E., 245
Matveenko I. A., 282, 286
Matyskin A. V., 254
Mityanina O. E., 256
Mokrinskaya E. V., 258
Morozova V. V., 252
Moyzes O. E., 291
Nadeina L. V., 247, 277
Nakonechnaya M. E., 252
Novikova T. V., 260
Nurlubaeva G. K., 262
Oleynik A. N., 234, 250, 273, 279
Orlovskaya A. G., 264
Osipenko E. A., 260
Osipova N. A., 282, 286
Ostvald R. V., 254
Parnyugin A. S., 254
Pavlik V. V., 266
Petrova A. A., 267
Petrova, O. V., 226
Pogadaeva N. I., 217
Reshetova A. A., 230

- Revva I. B., 209
Ryazanova A. N., 269
Rymanova I. E., 258, 289
Samborskaya M. A., 256, 266
Savostikov D. V., 245
Scherbakova A. S., 271
Selyanin A. C., 245
Semakina O. K., 219
Semakina, O. K., 287
Shakirova E. G., 273
Shemeryankina E. S., 275
Shvarsev S. L., 247
Siskina A. A., 260
Skrebotun E. A., 289
Smyshlyaeva J. A., 267
Soldatova E. A., 277
Syskina A. A., 219, 223, 232, 262,
266, 281
Syskina, A. A., 241
Titova E. N., 279
Trusov, A., 211
Usheva N. V., 243
Usheva, N. V., 241
Uvarkina D. D., 281
Vakalova T. V., 230
Vasilenko D. V., 282
Volchok E. V., 284
Volgin T. N., 269
Xenofontova Ye. D., 286
Yakusheva J. S., 219
Yakysheva, J. S., 287
Zangieva E. V., 289
Zuyeva, A. N., 291
Zyabbarova E. B., 293
Аброськин А. И., 101
Абулкасимов А. Б., 103
Акимов Д. В., 105
Андреев А. А., 143
Андреев Г. Г., 117
Арыстанбекова С. А., 62
Афанасьева Ю. И., 79, 83, 88
Балобанова А. Н., 145
Белинская Н. С., 85
Бестемьянова Т. А., 1
Бешагина Е. В., 1, 9, 56
Биктимерова Н. Р., 147
Бобровская Д. Л., 149
Богданова Л. С., 151
Бондалетов В. Г., 151, 174, 201
Бондалетова Л. И., 153, 170, 198
Борисов В. А., 110, 113, 128
Бочкарев В. В., 160
Бочкова А. И., 7
Бренчугина М. В., 180
Брюханова Е. С., 147
Булатов Д. А., 107
Бульчева Е. В., 9
Буркитбаев М. М., 176
Быкова Т. А., 11
Варакина Ю. Б., 153
Вендило А. Г., 190
Власова Н. В., 159
Воевода В. А., 109
Войтенко М. Ю., 110
Волгина Т. Н., 194
Волчок Е. В., 174
Вольф А. В., 13, 17
Вяткина Д. А., 155
Гаврилова М. С., 162
Гончаров И. В., 75
Горда Е. О., 90
Горохов А. П., 15
Грибанова К. А., 65
Грязнова И. А., 17
Гузев В. В., 101, 140
Гузеева Т. И., 122
Гынгазова М. С., 19
Дамбинова А. С., 15
Даулетбаков Д. А., 21
Дёмин А. М., 3
Дериглазов В. В., 27
Дёрина К. В., 23
Долганов И. М., 25, 36, 42, 69, 79
Дошлов О. И., 15
Дрюпина Е. Ю., 157
Дьяченко А. Н., 120, 134
Егоров Н. Б., 103, 105, 107
Епифанова И. А., 207
Ефремов С. И., 113
Жерин И. И., 124
Задорожная Е. И., 159
Задорожная Т. А., 162

- Занин И. К., 27
Заякин В. М., 160
Зяббарова Е. Б., 164
Иванов С. Ю., 25
Иванова Т. А., 162
Иванчина Э. Д., 25, 27, 31, 36, 69,
81, 85, 90, 94, 96
Ивашкина Е. Н., 46, 48, 64, 67, 69,
79, 83, 98
Ивлев С. И., 115
Ионова Е. И., 164, 186
Казбанова А. В., 40
Калинин А. Ю., 117
Кальгина И. А., 141
Кантаев А. С., 132
Кантаев И. С., 119
Капустина Л. В., 29
Каракулов А. Г., 31, 94
Киргина М. В., 36, 79
Киселёв А. Д., 120
Клейменова М. Н., 145
Комарова Л. В., 166
Комарова Л. Ф., 145
Короленко М. В., 19
Коченов В. А., 38
Кочнев А. И., 11
Кравец А. В., 149
Кравцов А. В., 19, 50, 88
Крайденко Р. И., 119
Крикуненко А. С., 122
Кудряшов С. В., 73
Кузнецов П. Н., 40
Кузнецова Е. П., 60
Кузьменко Е. А., 29, 54, 58
Кукурина О. С., 155
Куренкова О. В., 168
Кустова Е. А., 170
Кутихина Е. А., 40
Лазуткина Ю. С., 145
Ларионова Е. В., 205
Лелюк О. А., 130
Леонова Л. А., 122, 130, 141
Липатова Л. О., 42
Литвак Е. И., 44
Литвинов И. И., 124
Лобях А. В., 46
Лобова П. А., 15
Лоскутова Ю. В., 60
Лымарева А. В., 172
Ляпков А. А., 164, 186
Ляпунова Е. С., 126
Малютин Л. Н., 128
Мананкова А. А., 159, 174
Мардиева З. А., 205
Маслов С. Г., 52
Маслова Л. С., 136
Матвеева И. В., 176
Мелешкин А. Д., 48
Мельниченко М. А., 178
Митянина О. Е., 21, 50
Мишаков И. В., 166
Мойзес О. Е., 11, 92
Морозова В. В., 205
Назаркулова Ш. Н., 176
Налепов М. А., 52
Нечаев А. С., 54
Никитеева Н. А., 130
Никитина Т. А., 180
Норкина В. В., 56
Озерская А. С., 182
Осипенко Е. А., 58
Осипова А. Е., 147
Осокин В. М., 182
Оствальд Р. В., 115, 138
Паньшина Н. В., 184
Пасынкова А. В., 130
Пахомов Д. С., 132, 143
Пейсеник Л. В., 60
Петлин И. В., 134
Петрова А. А., 81
Петухова А. В., 186
Петухова А. И., 62
Писарчук А. Д., 188
Плотникова Г. В., 184
Погадаева Н. И., 7, 38
Погадаева О. О., 184
Полищук О. М., 190
Полонская М. С., 64
Попок Е. В., 65
Похарукова Ю. Е., 192
Продан В. И., 67
Радченко Н. П., 182

- Реутова О. А., 3
Романовский Р. В., 69
Рудникович И. О., 13
Русских И. В., 196
Рыбкина А. А., 71
Рыжих Д. Г., 101
Рязанова А. Н., 194
Савичев О. Г., 200
Савочкина Е. В., 136
Самборская М. А., 13, 17, 21, 23,
50
Самусенко В. В., 196
Сатыбалдиев Б. С., 176
Саушкин В. А., 73
Седельникова О. В., 75
Селезнева М. Н., 77
Семакин С. В., 36, 79
Синявина Т. В., 198
Сироткина Е. Е., 196
Скороходова А. А., 200
Скрябина А. Е., 62
Славгородская О. И., 201
Славинская Г. В., 168
Смышляева Ю. А., 81
Соболев В. И., 138
Сокин П. В., 109
Соколов М. Н., 140
Сомин В. А., 182
Страшко А. Н., 109, 126
Стрельцов И. А., 166
Терещенко Н. Н., 149, 188
Толстикова С. Ю., 124
Толстикова А. С., 124
Торосян В. Ф., 178
Торосян Е. С., 178
Трусов А. В., 83
Тхак Нгуен Тиен, 19
Уваркина Д. Д., 19
Ушаков Г. В., 147
Ушева Н. В., 75
Фадеева Н. А., 178
Фан Фу, 44
Фахретдинова З. Н., 205
Фетисова В. А., 48, 67, 85, 98
Филатов Д. А., 207
Фитерер Е. П., 172
Францина Е. В., 69, 88
Чеботарёва С. В., 141
Чеканцев Н. В., 71, 90
Чернышов А. А., 101
Шагабиева Ю. З., 207
Шагалов В. В., 136
Шакина К. А., 92
Шакирова Э. Г., 201
Шарова Е. С., 94, 96
Шахов А. А., 143
Шемерянкина Е. С., 96
Щербакова Ю. А., 98
Эйрих А. Н., 157
Юрьев Е. М., 65, 77