

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии

Материалы
Международной научно-практической
конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

23-26 сентября 2015 года

Курск 2015

УДК 54(063) + 66-93(082)
ББК 24л0 + Л110я43
Ф94

Редакционная коллегия
Л.М. Миронович, д-р хим. наук, профессор (отв. редактор)
О.В. Бурыкина, канд. хим. наук, доцент

Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии: материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / редкол.: Л.М. Миронович (отв. ред.) [и др.]; Юго-Зап. гос. ун-т., ЗАО "Университетская книга", Курск, 2015. 255 с.

ISBN 978-5-9906896-9-5

Представлены материалы международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии», проходившей 23-26 сентября 2015 г. в Юго-Западном государственном университете. Отражены результаты научных исследований российских и зарубежных студентов, аспирантов и молодых ученых в области органического синтеза, теоретической и экспериментальной химии, химической технологии, экологии и ресурсосбережения.

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

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы.

УДК 54(063) + 66-93(082)
ББК 24л0 + Л110я43

ISBN 978-5-9906896-9-5

© Юго-Западный государственный университет, 2015
© ЗАО "Университетская книга", 2015
© Авторы статей, 2015

Программный комитет конференции

- Емельянов С.Г.** – председатель, ректор ЮЗГУ, профессор, д.т.н. (г.Курск).
Добросердов О.Г. – зам. председателя, проректор по научной работе ЮЗГУ, к.т.н. (г. Курск).
Будко Е.В. – зав.кафедрой общей и биоорганической химии Курского государственного медицинского университета, профессор, д.фарм.н. (г.Курск).
Зайков Г. Е. – Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эммануэля, профессор, д.х.н. (г. Москва).
Иванов А.М. – ЮЗГУ, профессор, д.х.н. (г. Курск).
Комиссаров Г.Г. – зав. лабораторией фотобионики ФГБУ науки «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», профессор, д.х.н. (г.Москва).
Миронович Л.М. – зав. кафедрой фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ, профессор, д.х.н. (г. Курск).
Миргород Ю.А. – ЮЗГУ, профессор, д.х.н. (г. Курск).
Ниязи Ф.Ф. – ЮЗГУ, профессор, д.х.н. (г. Курск).
Пашаян А.А. – зав. кафедрой химии Брянской инженерно-технологической академии, профессор, д.х.н. (г. Брянск).
Ряполов П.А. – декан естественно-научного факультета ЮЗГУ, доцент, к.ф-м.н. (г. Курск).
Сахно Т.В. – ВУЗ Укоопсоюза "Полтавский университет экономики", профессор, д.х.н. (г.Полтава, Украина).
Свергузова С.В. – зав.кафедрой промышленной экологии Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова., профессор, д.т.н. (г. Белгород).

Организационный комитет конференции

- Председатель - **Миронович Л.М.** – зав. кафедрой фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ, профессор, д.х.н. (г. Курск).
 Заместитель председателя – **Бурькина О.В.**, доцент кафедры ФХиХТ, к.х.н
 Ученый секретарь – **Подольникова А.Ю.**, аспирант кафедры ФХиХТ

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ 1. Фундаментальные исследования в области органического синтеза..... 10

Р.Н.Будагова, Г.Х.Ходжаев, М.Ф.Хыдырова,М.В.Мамедова, Т.М.Хазгердиева КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕСЯ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АНИЛИНА 11

А.Ю. Подольникова, Л.М. Миронович ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ДИКЕТОНОВ С 7-АМИНО-3-трет-БУТИЛПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6H)-ОНОМ 13

Д.Ф. Мерцалов, В.П. Зайцев, Ф.И. Зубков, Ю.И. Горак, М.Д. Обушак ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА К ФУРФУРИЛФУРИЛАЛЛИЛАМИНАМ 15

П.В. Афанасьев, В.С. Федеяев, Л.М. Миронович КИНЕТИКА ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНА С МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ 17

Л.Г. Мухторов, И.В. Блохин, А.Н. Шумский, Н.Е. Глаголева, Ю.М. Атрощенко АНИОННЫЕ АДДУКТЫ 2-МЕТИЛ-5,7-ДИНИТРОБЕНЗО[d]ОКСАЗОЛА С АЛКОКСИД-ИОНАМИ..... 19

Л.Г. Мухторов, И.В. Блохин, А.Н. Шумский, М.Р. Маликова, Ю.М. Атрощенко ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ФЕНИЛ-5,7-ДИНИТРОБЕНЗО[d]ОКСАЗОЛА С МЕТОКСИДОМ НАТРИЯ 22

А.С. Захарова, А.А.Сизова, Л.М.Миронович НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ (АКРИД-9-ОН-10-ИЛ) УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ 24

Ю.Б. Никозять, Е.Д.Иващенко СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРА ВИНИЛОВОГО ТИПА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ 26

Ш.И. Каграманова, Э.А.Кулиева, Г.З. Сулейманов,У.А. Керимова, Т.Я.Аскерова ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАРГАНЦА (II) С ВАЛИНОМ И В-АЛАНИНОМ 29

А.Ю. Подольникова, К.Е. Валугева, А.В. Градинар 7-АМИНО-3-трет-БУТИЛ-4-ОКСО-6H-ПИРАЗОЛО [5,1-с][1,2,4]-ТРИАЗИН-8-КАРБОНИТРИЛ В РЕАКЦИЯХ КОНДЕНСАЦИИ..... 32

В.С. Гринёв, М.А. Железнова, А.Ю. Егорова В.С. СТЕКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ 34

О.В. Бурухина, В.С. Гринёв, А.В. Новичкова, В.А. Кузнецова РЕАКЦИИ 2-АРИЛКАРБОНОГИДРАЗОНОИЛДИЦИАНИДА С (ТИО) МОЧЕВИНОЙ	37
А.В. Фильчагина, А.А. Давиденко, А.И. Слободина, Л.М. Миронович СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 7-АМИНО-3-трет-БУТИЛ-8- <i>R</i> -ПИРАЗОЛО [5,1- <i>c</i>][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6 <i>H</i>)-ОИОН	40
И.И. Устинов, Н.В. Хлыти, О.И. Бойков, Ю.М. Атрощенко ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 8-ХЛОР-5,7-ДИНИТРОХИНОЛИНА С КИСЛОТОЙ МЕЛЬДРУМА	42
И.И. Устинов, Н.В. Хлыти, М.Б. Никишин, Ю.М. Атрощенко СИНТЕЗ 2 МЕТИЛ-5-НИТРООКСАЗОЛО[4,5- <i>h</i>]ХИНОЛИНА	43
В.А. Шкуратова, Я.Ю. Галаева, А.Ю. Подольникова, Л.М. Миронович СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 7-АМИНО-3-трет-БУТИЛПИРАЗОЛО[5,1- <i>c</i>][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6 <i>H</i>)-ОНА	44
Д.В. Будыкина, Д.Ю. Разиньков, Л.М. Миронович ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО[5,1- <i>c</i>][1,2,4]ТРИАЗИНОВ	46
Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокопчук, А.Л. Шутова ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕПЛОМУ СТАРЕНИЮ НАПОЛНЕННЫХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ	49
Э.А. Байджыев, А.Н. Гусев КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ	52
СЕКЦИЯ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ	56
Е.А. Замниус, А.Н. Гусев КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	57
В.С. Болдырев, В.В. Синкевич, Г.Н. Фадеев БИОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ	61
Н.А. Макаревич ФАКТОР В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ УЧЕТА НЕИДЕАЛЬНОСТИ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ	64
Н.А. Макаревич АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ В УРАВНЕНИЯХ АДСОРБЦИИ	66
Н.А. Борщ, Л.С. Агеева МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТАЛЬКА НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА	67
Б.И. Кашкаров, Е.Ю. Мощенская, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И АКТИВНОСТЬ	

РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ ГЕТЕРОГЕННОГО СПЛАВА В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	71
С.Э. Голощанова ВЫБИРАЕМОСТЬ КРАСИТЕЛЯ ПРЯМОГО БИРЮЗОВОГО ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫМ МАТЕРИАЛОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ИСПОЛЪЗУЕМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	74
3.3. Бекирова КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С ДИАЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА	76
Р.А. Nikolaychuk THE POTENTIAL – pH DIAGRAM FOR Fe – H ₂ O SYSTEM	80
М.А. Зубарев ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ	83
В.И. Балакай, Н.А. Сопина, О.Э. Цевменко ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ	86
В.И. Балакай, А.В. Арзуманова, А.В. Ткаченко КОМПОЗИЦИОННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-БОР	90
Е.В. Дуба, Л.Б. Островская, О.Н. Кононова СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ МЕДИ (II) НА СЕЛЕКТИВНЫХ ИОНИТАХ	93
В.С. Малюхов ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОТХОДОВ МЕДИ В БУТАНОЛЕ	97
А.Ю. Найдыш, Л.П. Бондарева РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМИНОКАРБОКСИЛЬНОГО ИОНООБМЕННИКА	100
Е.Н. Кунахова, А.Ю. Найдыш, Л.П. Бондарева СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ	102
Ю.А. Мезенов, Е.С. Манаенкова МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОТХОДОВ НИХРОМА В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ	104
О.А. Гасанова, В.В. Чадина, В.Н. Целуйкин, О.Г. Неверная, Г.В. Целуйкина ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ 5-ФЕНИЛ-3-(2-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН)-3Н-ФУРАН-2-ОНА	107

<i>А.И. Корольчук, А.С.Щетинин, Т.В. Макеева, С.Д. Пожидаева</i> ИЗУЧЕНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ИЗ МЕДИ, ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ И ИХ СПЛАВОВ В ПОДКИСЛЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ.....	110
<i>В.И. Балакай, К.В. Мурзенко, А.В. Старунов</i> КОМПОЗИЦИОННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ.....	113
<i>Е.Ю. Мощенская, В.В. Слепушкин, Б.И. Кашкаров, Ю.В. Рублинецкая</i> СПОСОБ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ «СОСТАВ-ТЕМПЕРАТУРА» ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	116
<i>Р.А. Nikolaychuk</i> THE POTENTIAL – pH DIAGRAM FOR Mn – H ₂ O SYSTEM.....	120
СЕКЦИЯ 3. БЕЗОТХОДНЫЕ, РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОСТИ.....	124
<i>А.Л. Шутова, Е.Н. Сабадаха, Л.А. Ленартович, Ю.С. Пученя, М.В. Корней</i> СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВЯНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	125
<i>Ю.А. Миргород</i> ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИИ.....	128
<i>Э.А. Назаренко, Ю.Б. Никозять, Е.Д. Иващенко</i> ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИДОВ НА ЗДОРОВЬЕ НАЦИИ.....	131
<i>Ж.А. Сапронова, М.Ж. Гомес</i> ПОВЫШЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ГЛИН АНГОЛЫ.....	134
<i>Ю.И. Дивоняк, О.А. Иванкив, В.М. Светлицкий</i> ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРОДУКТИВНЫХ НЕФТЕГАЗОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ.....	138
<i>А.Ю.Завьялова, А.В.Звягинцева</i> ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПЫЛЕГАЗОВЫМИ ВЫБРОСАМИ ПРИ ВЗРЫВАХ НА КАРЬЕРАХ.....	141
<i>И.А. Аркатова, Ю.К. Рубанов</i> ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ.....	145
<i>В.И. Балакай, М.Н. Астахова, С.П. Иванова</i> ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ОТРАБОТАННОГО ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ.....	148

<i>В.И. Дмитренко, И.Г. Зезекало</i> ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДВУХФАЗНОЙ СРЕДЕ.....	151
<i>Е.В. Суханов</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ЦЕХА (ЭСПЦ).....	154
<i>Е.В. Суханов</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЫЛИ ЭСПЦ В ПРОЦЕССЕ КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	156
<i>И.Г. Воробьёва, С.Б. Большанина</i> СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЦИНКА.....	159
<i>Р.К. Гасанов, Ф.З.Абдуллаев, К.С. Гасанов, В.Г. Валиев, А.Ф. Абдуллаев</i> ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНОГО РАЗЛИВА ФЕНОЛА.....	162
<i>О.В. Гатилова, О.В. Бурыкина</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ КАТИОННОГО РОЗОВОГО 2С ДУБОВЫМИ ОПИЛКАМИ.....	166
<i>А.В. Нестеров, А.А. Пашаян</i> ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ СОЧЕТАНИЕМ СОРБЦИОННЫХ И ЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ.....	168
<i>Е.И. Кулакова, Н.П.Григорова, Г.Л. Звягинцев, Л.А. Семенова</i> АНАЛИЗ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИЗНЕС-ПРЕДЛОЖЕНИЯ КАФЕДР ЮЗГУ.....	172
<i>В.И. Балакай, Д.Б. Набиева, А.А. Галимзянова</i> ВОЗМОЖНОСТЬ ЗАМЕНЫ ТОКСИЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ.....	176
<i>В.И. Балакай, И.Ф. Бырылов, Т.В. Власова</i> СНИЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	179
<i>А.К. Котова, А.В. Сазонова, Ф.Ф. Ниязи</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ДРОБИЛЬНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЯ КАТИОННЫЙ СИНИЙ О.....	182
<i>Н.П. Беляева</i> ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПЕТЕНТНОСТЬ КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОСТИ.....	185
<i>С.В. Свергузова, М. Корчагина</i> ШЛАМ ХИМВОДООЧИСТКИ БЕЛГОРОДСКОЙ ТЭЦ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Ni ²⁺ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.....	189
<i>С.В. Свергузова, Б.С. Коваль</i> ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ШЛАМОВ ТЭЦ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ.....	192

А.Н. Ефремова, О.В. Бурыкина ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МЕЛОВОЙ ПОРОДЫ КУРСКОЙ ОБЛАСТИ	195
М.Н. Спирин ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СОЕВОГО МАСЛА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОТХОДОМ САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	197
А.Н. Положенцева, В.С. Мальцева ОХРАНА МАЛЫХ ВОДОЁМОВ ЩИГРОВСКОГО РАЙОНА КУРСКОЙ ОБЛАСТИ.....	200
Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО САТУРАЦИОННОГО ОСАДКА	204
М.А. Сивачева, О.А. Филинова, А.В. Чугрова МИКРОБЫ-ЭКСТРЕМОФИЛЫ В ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	208
Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов, С.В. Свергузова ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ САТУРАЦИОННОГО ОСАДКА	211
В.П. Горшунова, Д.Э. Иванова ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	214
А.В. Звягинцева, А.О. Артемьева ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ.....	216
В.В. Минайчев, Д.А. Кузнецов, Т.Е. Сиголаева, В.В. Иванецев НАКОПЛЕНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПРОРОСТКАМИ <i>RISUM SATIVUM L.</i> ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ В СРЕДЕ.....	220
Е.Н. Сабадаха, А.Л. Шутова ПРИНЦИПЫ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ ПРИ СОЗДАНИИ БИОЗАЩИТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	224
А.С. Паневин, В.С. Мальцева ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВЫХ ВОД КУРСКОГО РЕГИОНА БЫТОВЫМИ ФИЛЬТРАМИ.....	228
К.И. Шабалина, В.С. Мяснянкина, А.В. Сазонова ВЛИЯНИЕ МАССЫ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК НА СТЕПЕНЬ СОРБЦИИ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH СРЕДЫ	232
М.В. Дорохина, А.В. Звягинцева АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ ОТ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОСФЕРЫ	239

СЕКЦИЯ 1

Фундаментальные исследования в области органического синтеза

УДК 547:62.642.66.51

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕСЯ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АНИЛИНА

Р.Н.Будагова, Г.Х.Ходжаев, М.Ф.Хыдырова,
М.В.Мамедова, Т.М.Хагвердиева

Институт Катализа и Неорганической химии имени
акад.М.Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку,
e-mail:rahila.budaqova@mail.ru

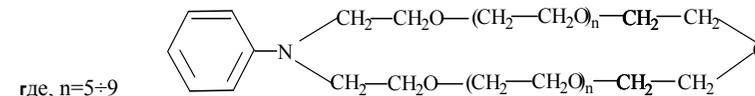
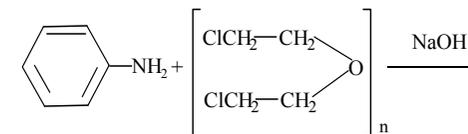
Осуществлена реакция конденсации анилина с хлорексом в присутствии щелочи. Синтезированы новые краун-эфиры. Состав и структуры полученных соединений доказаны ЯМР ¹H и ИК-спектроскопией.

Condensation reaction of aniline with chlorex has been performed at the presence of alkali. New crown-ethers have been synthesized. Composition and structure of the produced compounds were confirmed by using NMR ¹H and IR-spectroscopy methods.

Макроциклические полиэфир, благодаря своей способности образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов, являются отличными экстрагентами различных металлов. Они широко используются в аналитической химии, тонком органическом синтезе, медицине, электрохимии, агрономии, металлургии, межфазном катализе и экологии. В связи с этим, является актуальным поиск новых путей синтеза краун-эфиров.

Ранее нами был разработан способ получения краун-эфиров на основе алициклических диоксимов и кетонов с оксидом этилена [1-4]. В данной работе исследуется возможность получения макроциклических полиэфиров на основе анилина.

Целью нашей работы явился направленный синтез новых азотсодержащих макроциклических полиэфиров реакцией поликонденсации анилина с хлорексом в присутствии щелочи. Реакция взаимодействия анилина с избытком хлорекса протекает по следующей схеме:



Реакцию проводили в среде инертного растворителя – бензола при температуре 30-35°C и постоянном добавлении избытка хлорекса в присутствии щелочи. Продолжительность реакции 10-12 ч. Состав и структуры синтезированных краун-эфиров были установлены ЯМР ¹H и ИК-спектроскопией.

Предварительные испытания полученных краун-эфиров показали выраженную способность их к комплексообразованию и высокоselectивную избирательность при экстракции щелочноземельных и благородных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зейналов С.Б., Гусейнов И.Ш. / Док. НАН Азерб. 2009. Т.65, № 5. С.49.
2. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А. / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. С.484.
3. Будагова Р.Н., Абдуллаева М.И., Садыхова Г.К. / Всероссийск.научн. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва. 2012. Ч.I. С.200.
4. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Касумова Н.А. /Материалы конф., посвящ. 85-летию акад. Т.Н. Шахтахтинского. Баку. 2011. С.29.

УДК 547.873

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ДИКЕТОНОВ С 7-АМИНО-3-*т*-БУТИЛПИРАЗОЛО[5,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6*H*)-ОНОМ

А.Ю. Подольникова, Л.М. Миронович

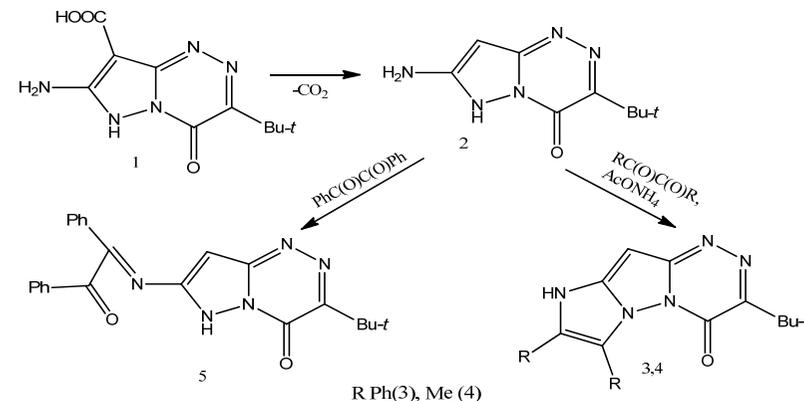
*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
e-mail: Anyta1701@yandex.ru*

*Декарбоксилированием 7-амино-3-*т*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазина-8-карбоновой кислоты получен 7-амино-3-*т*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-он. Конденсацией которого с α -дикетонами выделены 3-*т*-бутил-7,8-*R*-9*H*-имидазо[1',2':2,3]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4-оны.*

*Decarboxylation of 7-amino-3-*tert*-butyl-4-oxo-6*H*-pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-8-carboxilate is received 7-amino-3-*tert*-butylpyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-4(6*H*)-one. By its condensation with α -diketones are received 3-*tert*-butyl-7,8-*R*-9*H*-imidazo[1',2':2,3]pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-4-ones.*

В качестве биологически активных веществ, в частности, фармакологических препаратов и пестицидов, широко применяют производные 1,2,4-триазинов [1]. Ранее нами исследована реакционная способность производных пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов [2,3].

Для расширения спектра биологически активных соединений в классе 1,2,4-триазинов синтезирован 7-амино-3-*т*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-он (2). Реакцию проводили при нагревании 7-амино-3-*т*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты (1) в среде ДМФА [2]. Взаимодействие соединения (2) с дифенилэтандионом или диацетилом в присутствии ацетата аммония приводит к нуклеофильному замещению по аминогруппе гетероцикла кетоном с последующей конденсацией, приводящей к замыканию нового имидазольного цикла – и выделением 3-*т*-бутил-7,8-*R*-9*H*-имидазо[1',2':2,3]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4-онов (3,4). Взаимодействие дифенилэтандиона с 7-амино-3-*т*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-оном (2) в отсутствие ацетата аммония привело к выделению 3-*т*-бутил-7-[(бензоилфенилметилен)амино]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-она (5).



Структура полученных соединений установлена по данным элементного анализа, УФ, ИК, ЯМР¹H, масс-спектрометрии.

В ИК спектрах соединений 3,4 характеристические полосы карбонильных групп находятся при 1683-1672 см⁻¹. В спектре ЯМР ¹H (соединения 3) мультиплет протонов фенильных заместителей расположен при 7,3-4,4 м.д. Масс-спектр соединения 3 подтверждает строение: [M]⁺ 383. В ИК спектре соединения 5 появляется характеристическая полоса поглощения при 1700 см⁻¹ (C=O) и сохраняется полоса поглощения при 1683 см⁻¹ (C=O), имеющаяся в ИК спектре исходного соединения (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Промоненков В.К. 1,2,4-триазины. М.: Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия. 1990. Т.22. 263с.
2. Миронович Л.М., Подольникова А.Ю. // ЖОХ. 2014. №12. С. 2064-2066.
3. Миронович Л.М., Щербинин Д.В. // ЖОрХ. 2015. Т.51. № 2. С. 302-304.

УДК 547.722: 547.75

**ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
К ФУРФУРИЛФУРИЛАЛЛИЛАМИНАМ**

Д.Ф. Мерцалов¹, В.П. Зайцев¹, Ф.И. Зубков¹, Ю.И. Горак²,
М.Д. Обушак²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия,
e-mail: keithred@mail.ru, vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

²Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов,
Украина, e-mail: pnc_obushak@mail.lviv.ua

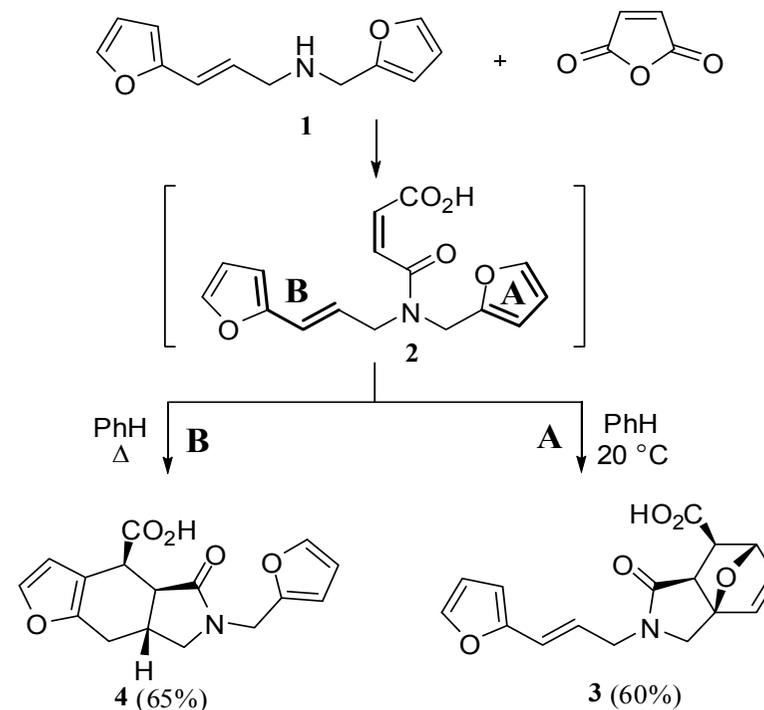
Показана регио- и стереоселективность [2+4]-циклоприсоединения малеинового ангидрида к фурфурилфурилаллиламинам.

It is shown the regio- and stereoselectivity [2+4] cycloaddition of maleic anhydride to furfurylfuryllalamines.

Ранее нами была разработана и показана новая домино-реакция базирующаяся на взаимодействии *N*-алкил(арил)фурилаллиламинов типа **1** с малеиновым ангидридом приводящая к образованию фууро[2,3-*f*]изоиндолов [1]. В настоящей работе нами изучена зависимость направления данной реакции от температуры.

Исходный *N*-фурфурилфурилаллиламин **1** (полученный конденсацией фурфуриламина с фурилакroleином с последующим восстановлением) легко вступает в реакцию циклоприсоединения с малеиновым ангидридом, образуя при комнатной температуре кинетический аддукт реакции **3**. Присоединение, как и следовало ожидать, протекает через промежуточное образование фурфуриламида малеиновой кислоты **2** и последующее *экзо*-[2+4]-циклоприсоединение неопределенного фрагмента к фурановому кольцу **A** [2].

В кипящем бензоле циклоприсоединение малеинового ангидрида к амину **1** также протекает стерео- и региоселективно. В этом случае из реакционной смеси был выделен исключительно продукт циклоприсоединения по винилфурановому фрагменту **B**. Строение фууро[2,3-*f*]изоиндола **4** приписано по аналогии с работами [1,3].



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00105 и 13-03-90400.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horak, Y. I. et al. *Tetrahedron Lett.* 2015. *in press.*
2. Zubkov, F. I. et al. *Tetrahedron.* 2014. 70. 1659.
3. Horak, Y. I. et al. *Acta Crystallographica Section E.* 2013. E69. o273.

УДК 547.873

КИНЕТИКА ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНА С МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ

П.В. Афанасьев, В.С. Федяев, Л.М. Миронович

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: pavlik.afanasev.92@mail.ru*

Синтезированы производные пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазины. Изучена кинетика протекания реакции. Определена энергия активации реакции.

Synthesized derivatives of pyrimido [4',5':3,4]pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine. The kinetics of the reaction. The activation energy of the reaction.

Разработка новых методов синтеза 1,2,4-триазинов является актуальной задачей. Для усовершенствования метода бициклических систем на основе 1,2,4-триазина сняты кинетические характеристики и определена энергия активации реакции, проходящей в условиях термического и микроволнового нагрева.

7-Амино-3-*трет*-бутил-5-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазин-8-карбонитрил и 20 мл муравьиной кислоты кипятили в течение 4 ч и выделили 3-*трет*-бутилпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дион [1].

Кинетические исследования проводили с использованием видеоденситометра «Сорбфил», обработку хроматограмм проводили по программе «Сорбфил 1.8». Для анализа применяли высокоэффективные пластины «Сорбфил» ПТСХ-П-В-УФ. В качестве элюента использовали предварительно подобранный состав подвижной фазы.

Брали аликвоты через каждые 20 мин и растворяли в диоксане микропробы так, чтобы концентрация компонента была 0,5 мкмоль/л. Далее разбавленные пробы поочередно наносили микрошприцом на активированную хроматографическую пластину. Объем наносимой пробы 1±0,3 мкл. Затем пластину помещали в хроматографическую камеру для элюирования. Платину высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 ± 5 °С в течение 5 мин. Хроматограмму обрабатывали на видеоденситометре

«Сорбфил» при длине волны 254 нм.

Результаты исследования реакции циклоконденсации в условиях термического нагрева представлены на рисунке 1.

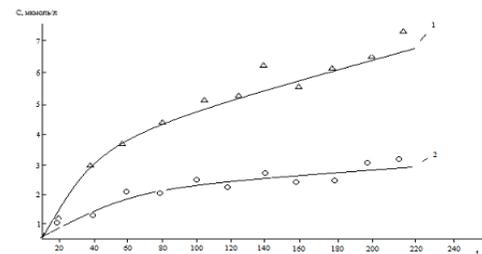


Рисунок 1. Кинетические кривые образования 3-*трет*-бутилпиримидо [4',5':3,4] пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-диона при температурах: 1 – 131°С, 2 - 100°С

По данным рисунка рассчитывали константу скорости реакции циклоконденсации, необходимую для нахождения энергии активации. Константа скорости равна тангенсу наклона кривой в данной точке: $\text{tg } \varphi = -k$, где k константа скорости.

Энергию активации рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{акт}} = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

где, k_1 и k_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; R – газовая постоянная 8,314

Энергия активации реакции циклоконденсации в условиях термического нагрева составляет 519 кДж/моль. В условиях микроволнового нагрева энергия активации 260 кДж/моль. Видно, что в условиях микроволнового нагрева реакция циклоконденсации проходит в более экономически выгодных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Костина М.В., Подольникова А.Ю. // ЖОрХ. 2013. Т.49. № 5. С.775-777.

УДК 547.787.31

АНИОННЫЕ АДДУКТЫ 2-МЕТИЛ-5,7-ДИНИТРОБЕНЗО[d]ОКСАЗОЛА С АЛКОКСИД-ИОНАМИ

Л.Г. Мухторов¹, И.В. Блохин¹, А.Н. Шумский²,
Н.Е. Глаголева¹, Ю.М. Атрощенко¹

¹Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия, e-mail: blokhiniv@mail.ru
²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
Москва, Россия

Изучено взаимодействие 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазола с алкоксид-ионами. Установлено, что атака нуклеофила на 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазол идет по атому углерода C-2 оксазольного цикла с образованием устойчивых анионных аддуктов. Реакция подчиняется зарядовому контролю.

The interaction of 2-methyl-5,7-dinitrobenzene[d]oxazole with the alkoxide ions was studied. It is established that the attack of the nucleophile on 2-methyl-5,7-dinitrobenzene[d]oxazol is on the carbon atom C-2 oxazole cycle with the formation of stable anionic adducts. The reaction is subject to charge control.

Реакции нуклеофильного ароматического замещения, протекающие через стадию образования анионных σ -аддуктов, привлекают внимание химиков-синтетиков как один из инструментов функционализации субстратов, в качестве которых могут выступать как ароматические, так и гетероароматические полинитросоединения [1, 2].

Целью данной работы было исследование взаимодействия 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазола с алкоксид-ионами. На начальном этапе работы полуэмпирическим методом РМ6 в газовой фазе и в метаноле были рассчитаны заряды на атомах, а также вклады p_z -орбиталей атомов в НСМО молекулы субстрата для определения предпочтительных реакционных центров для атаки нуклеофила (табл. 1).

Как следует из данных таблицы 1, положительный заряд в исследуемой молекуле, как в газовой фазе, так и в метаноле, сосредоточен на атомах углерода C-2, C-4, C-6, а также атоме 7a, причем заряд на атоме углерода гетероцикла C-2 более чем в три раза

больше, чем на атомах углерода бензольного кольца.

Таблица 1 - Заряды на атомах и вклады p_z -орбиталей в НСМО 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазола, рассчитанные методом РМ6 в газовой фазе и метаноле

Атом	Газовая фаза		Метанол	
	Заряд на атоме	Вклад p_z -орбитали в НСМО	Заряд на атоме	Вклад p_z -орбитали в НСМО
O-1	-0,267	0,08711	-0,283	0,11500
C-2	0,374	0,23658	0,425	0,20783
N-3	-0,306	-0,16065	-0,354	-0,14168
C-3a	-0,077	-0,13652	-0,070	-0,11581
C-4	0,077	0,57995	0,096	0,55850
C-5	-0,308	-0,21572	-0,293	-0,19129
C-6	0,096	-0,21905	0,124	-0,18418
C-7	-0,328	0,35799	-0,319	0,30930
C-7a	0,279	-0,38844	0,308	-0,42256

Положительные значения коэффициентов вклада p_z -орбиталей в НСМО субстрата, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о связывающем действии при образовании связи с ВЗМО нуклеофила, а отрицательные значения – о разрыхляющем. Таким образом, с точки зрения орбитального контроля, атака метоксид-иона наиболее вероятна по атому C-4 аннелированного бензольного ядра.

При обработке 2-метил-5,7-динитробензоксазола (1) карбонатом цезия в метаноле при комнатной температуре был выделен ярко-красный кристаллический продукт с выходом 100%, который, согласно данным ЯМР спектроскопии, представляет собой структуру (2a) с положением метоксильной группы у второго атома углерода оксазольного цикла (схема).

В спектре ЯМР ¹N цезиевой соли аддукта (2a) наблюдается 4 сигнала: два узких дублета (J=0,1 Гц) протонов Н-6 и Н-4, соответственно при δ 8.49 и 7.23 м.д., и два синглета при δ 3.68 м.д. (ОСН₃) и 1.71 м.д. (2-СН₃). Обращает на себя внимание смещение в сильное поле сигналов протонов Н-4 ($\Delta\delta$ 1.64 м.д) и Н-6 ($\Delta\delta$ 0.52 м.д) аддукта по сравнению с сигналами аналогичных протонов субстрата (1), что указывает на участие динитробензольного фрагмента в делокализации заряда аниона аддукта (2a).

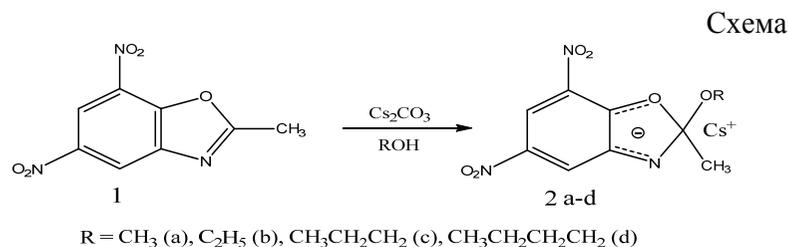


Таблица 2 - Данные спектров ¹H ЯМР 2-метил-2-R-5,7-динитро-1,2-дигидробензоксазолоидов цезия (2)

Соединение	¹ H ЯМР, δ, м.д. (J, Гц)			
	H-6	H-4	CH ₃	R
2a	8.49 д. (0.1)	7.23 д. (0.1)	1.71 с.	3.68 с.
2b	8.45 д.(0.1)	7.19 д. (0.1)	1.68 с.	1.27 т.(7.0) 4.13 кв. (7.0)
2c	8.45 д. (0.1)	7.19 д. (0.1)	1.68 с.	0.95 т. (7.0) 1.66 м. 4.04 т. (7.0)
2d	8.45 д. (0.1)	7.18 д. (0.1)	1.68 с.	0.93 т. (7.0) 1.40 м. 1.65 м. 4.08 т. (7.0)

Таблица 3 - Данные спектров ¹³C ЯМР 2-метил-2-R-5,7-динитро-1,2-дигидробензоксазолоидов цезия (2)

Соед.	¹³ C ЯМР, δ _c , м.д.								
	C-2	C-3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7a	CH ₃	R
2a	162.62	144.09	114.73	164.33	120.46	135.03	126.48	16.59	52.66
2b	161.23	144.14	114.42	164.23	120.42	135.15	126.14	16.82	60.74 14.05
2c	162.10	144.14	114.40	164.23	120.41	135.19	126.12	16.77	66.55 21.43 10.46
2d	162.14	144.14	114.42	164.23	120.38	135.20	126.16	16.77	64.76 30.19 18.82 13.66

Таким образом, в результате исследования установлено, что атака алкоксид-ионов на 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазол идет по атому углерода C-2 оксазольного цикла с образованием устойчивых анионных аддуктов. Реакция подчиняется зарядово-мультисубституентному контролю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохин И.В., Атрощенко Ю.М., Гитис С.С., и др. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. № 10. С. 1531-1536.
2. Иванова Е.В., Блохин И.В., Федянин И.В., Шахкельдян И.В., Атрощенко Ю.М. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 4. С. 515-520.

УДК 547.787.31

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-ФЕНИЛ-5,7-ДИНИТРОБЕНЗО[d]ОКСАЗОЛА С МЕТОКСИДОМ НАТРИЯ

Л.Г. Мухторов¹, И.В. Блохин¹, А.Н. Шумский²,
М.Р. Маликова¹, Ю.М. Атрощенко¹

¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия, e-mail: blokhiniv@mail.ru
²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

При взаимодействии 2-фенил-5,7-динитробензоксазола с метилатом натрия в метаноле образуется анионный σ-аддукт, представляющий собой результат присоединения нуклеофила к атому углерода C-2 оксазольного цикла. Строение продукта реакции подтверждается данными ЯМР спектроскопии.

Anionic σ-adduct, representing the result of attaching a nucleophile to the carbon atom C-2 oxazole cycle is formed by the interaction of 2-phenyl-5,7-dinitrobenzene[d]oxazole with sodium methylate in methanol. The structure of the reaction product is confirmed by NMR spectroscopy.

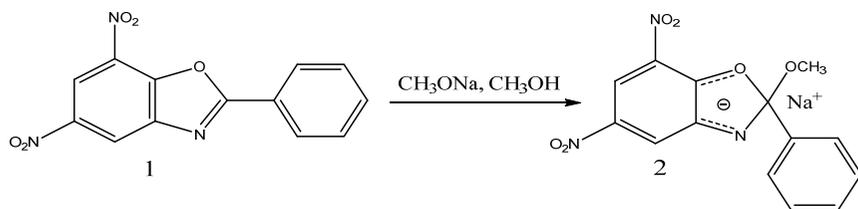
Взаимодействие ароматических и гетероароматических нитросоединений под действием нуклеофильных агентов, идет через стадию образования анионных σ-аддуктов, которые являются перспективными субстратами в реакции Манниха [1] и с солями ароматических диазосоединений [2].

Целью данной работы было получение анионного σ-аддукта на основе 2-фенил-5,7-динитробензо[d]оксазола и метоксид-иона. Как следует ожидать, атака нуклеофила может идти как по аннелированному бензольному ядру с образованием классических

анионных аддуктов Мейзенгеймера, так и по атому углерода гетероцикла.

При обработке 2-фенил-5,7-динитробензоксазола (1) метилатом натрия в метаноле при комнатной температуре был выделен яркоокрашенный кристаллический продукт, представляющий собой результат присоединения метоксид-иона к атому углерода С-2 оксазольного цикла.

В спектре ЯМР ¹Н натриевой соли аддукта (2) наблюдается следующие сигналы: два узких дублета (J=0,1 Гц) протонов Н-6 и Н-4, соответственно при δ 8.38 и 7.10 м.д.; синглет при δ 3.86 м.д. (ОСН₃) и мультиплета в интервале δ 7.46-7.26 м.д., соответствующему атомам водорода фенильного заместителя.



Таким образом, при взаимодействии 2-фенил-5,7-динитробензоксазола с метилатом натрия в метаноле образуется анионный σ-аддукт, представляющий собой результат присоединения нуклеофила к атому углерода С-2 оксазольного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведева А.Ю., Якунина И.Е., Атрощенко Ю.М. и др. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. № 11. С. 1696-1699.
2. Атрощенко Ю.М., Блохина Н.И., Шахкельдян И.В. и др. // ЖОрХ. 2000. Т. 36. № 5. С 712-719.

УДК 547.873

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ (АКРИД-9-ОН-10-ИЛ) УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

А.С. Захарова, А.А. Сизова, Л.М. Миронович

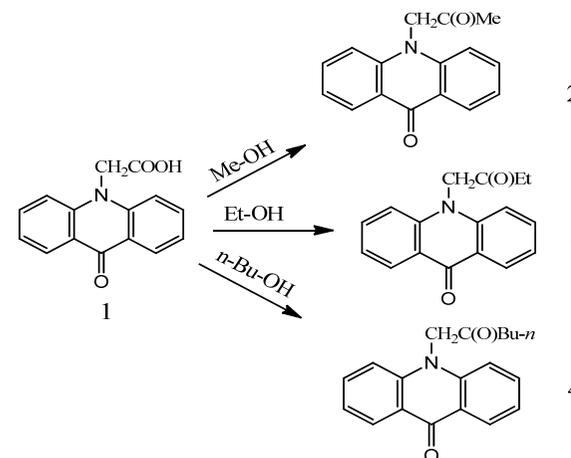
Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: anna.zaxarova@bk.ru

Проведено нуклеофильное замещение по атому азота в (акрид-9-он-10-ил) уксусной кислоте. Кипячением эфиров с P₂S₅ выделены эфиры (акрид-9-тион-10-ил) уксусной кислоты.

A nucleophilic substitution at the nitrogen atom in (locusts -9 -one -10- yl) acetic acid. Boiling esters with P₂S₅ allocated esters (locusts -9- thione -10- yl) acetic acid.

(Акрид-9-он-10-ил) уксусная кислота известна под названием акридонуксусная кислота и является соединением, оказывающим противовирусное, иммуностимулирующее, противовоспалительное действие [1]. Входит в состав лекарственных препаратов «Циклоферон», «Неовир», «Камедон» [2]. Целью исследования явилось изучение реакционной способности акридина для получения возможных биологически активных соединений.

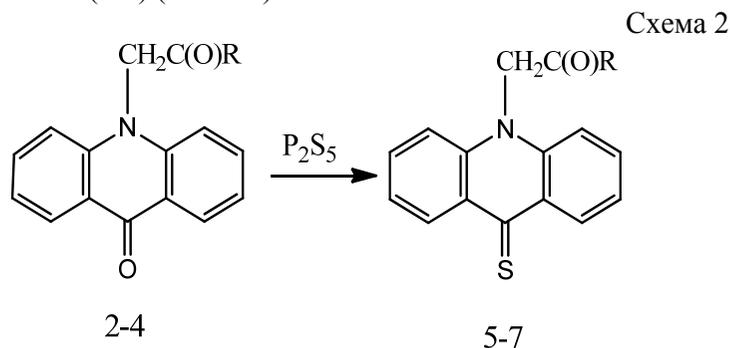
Схема 1



(Акрид-9-он-10-ил) уксусную кислоту получали по известной методике ацилированием акридона уксусной кислотой. Нуклеофильное замещение акридонуксусной кислоты проводили спир-

тами (метиловым, этиловым, *n*-бутиловым) при нагревании и выделили эфиры (акрид-9-он-10-ил) уксусной кислоты (2-4) (схема 1).

Кипячением эфиров (2-4) с пентасульфидом фосфора в пиридине получили соответствующие эфиры (акрид-9-тион-10-ил) уксусной кислоты (5-7) (схема 2).



Строение синтезированных соединений установлено по совокупности элементного анализа, ИК-спектроскопии. Представляют собой твердые окрашенные кристаллические вещества с высокими температурами плавления

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Лепина И.М., Лях Е.Г., Громова Я.Б. Известия ЮЗГУ. Серия Физика и химия. 2014. № 1. С. 38-41
2. В.Г. Граник. Основы медицинской химии. М.: Вузовская книга. 2001. 384 с.

УДК 541.64

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРА ВИНИЛОВОГО ТИПА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Ю.Б. Никозять, Е.Д. Иващенко

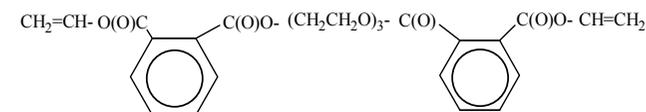
Полтавский университет экономики и торговли,
г. Полтава, Украина, e-mail: nikozyat@rambler.ru

*Изучено пленкообразование α,ω -бис(винил-*o*-фталатэтиленокси) этилен в присутствии различных окислительно-восстановительных систем.*

*Studied the film forming α,ω -bis(vinyl-*o*-ftalatetilenoksi)ethylene in the presence of various redox systems.*

Олигомеры винилового типа нашли широкое применение в промышленности и быту. Их применяют как лакокрасочные материалы, в различных композициях с олигоэфиракрилатами в производстве покрытий, полимерных стоматологических материалов.

Ранее нами получен α,ω -бис(винил-*o*-фталатэтиленокси) этилен (ДФТ) взаимодействием этиленхлоргидрина с фталевым ангидридом с последующим отщеплением хлористого водорода в присутствии сильной щелочи с выделением моновинил-*o*-фталата, который с триэтиленгликолем в присутствии каталитических количеств серной кислоты образует исходный олигомер [1].



Исследовано пленкообразование α,ω -бис(винил-*o*-фталатэтиленокси)этилена в присутствии окислительно-восстановительных систем (ОВС) [2,3]. В качестве ОВС выбраны: ОВС, состоящая из 0,55% гидропероксида циклогексанона и 0,1% нафтената кобальта; ацетилацетонат железа (III), активированный УФ облучением; нафтенат кобальта. Пленкообразование олигомера изучали в пленках толщиной 35 мкм при температуре 298 К. Пленки наносили наливом из толуольных растворов. По-

сле нанесения пленок олигомера их выдерживали 15 мин на воздухе для удаления избытка растворителя. Получали прозрачные однородные пленки.

Для пленок определяли броматометрически бромные числа. Расчет вели по формуле:

$$BR_{\text{ч}} = \frac{(b-a) \cdot N_{\text{т}} \cdot 7,99}{\text{ч}}$$

Бромные числа использовали для определения конверсии двойных связей. Результаты исследований представлены на рисунке.

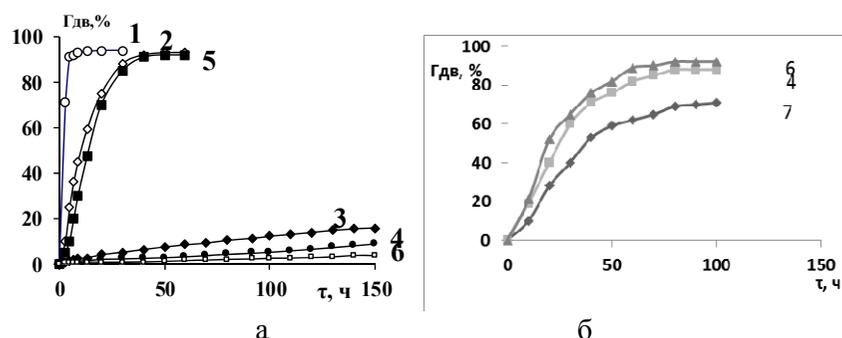


Рисунок 1. Пленкообразование α,ω-бис(винил-о-фталатэтиленокси) этилена при температуре 298 К в зависимости от времени при толщине пленки 35 мкм: 1- в присутствии ацетоната железа при УФ облучении (а); 2 – в присутствии ОВС: 0,55 % ГПЦ и 0,1 % НК (а); 3 – без добавления инициатора (а); 4 - концентрация 0,7 % НК (б); 5 – концентрация 0,1% НК (а); 6 – концентрация 0,5 % НК (б); 7- концентрация 0,8 % НК (б)

Анализ кривых рисунка показывает, что конверсия двойных связей при активации ацеталацетонатом железа (III) при УФ облучении достигает 92 % за 40 часов. Такой же примерно результат получают и при пленкообразовании ДФТ в присутствии ОВС (0,55 % ГПЦ и 0,1 % НК). Пленкообразование α,ω-бис(винил-о-фталатэтиленокси)этилена в присутствии нафтената кобальта достигает 88 % за 80 ч (кривая 4 рис.). Независимо от применяемого инициатора индукционный период отсутствует и процесс пленкообразования начинается непосредственно после

введения инициатора. С течением времени скорость пленкообразования увеличивается.

Определили первичные продукты окисления при полимеризации (накопление гидропероксидов). Пероксидное число определяли по формуле: $P_{\text{ч}} = (126,9 (a-b) N_{\text{т}}) / 10g$.

Анализ полученных данных показал, что содержание гидропероксидных групп находится в пределах 1,5-2,5 J₂/100 г. Такие близкие значения пероксидного числа свидетельствуют о том, что процесс накопления и расходования гидропероксидных групп находится в равновесии.

Одним из продуктов распада гидропероксидных групп является карбоксильная группа. Определено содержание карбоксильных групп алкоиметрическим методом. Расчет вели по формуле:

$$K_{\text{ч}} = (N V 56,102) / g.$$

Содержание карбоксильных групп увеличивается в результате пленкообразования и достигает значения 19 КОН/г. Карбоксильные группы исчезают за счет декарбоксилирования и в результате взаимодействия с продуктами окисления.

На основании эксперимента можно сделать вывод, что независимо от способа иницирования ДФТ получают пленки, пригодные для применения в лакокрасочной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салистый С.М., Миронович Л.М., Иващенко Е.Д. // ЖПХ. 1999. Т.72. №6. С.1034-1036.
2. Миронович Л.М., Никозья Ю.Б. // Известия ВУЗ. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып.4. С.146-147.
3. Никозья Ю.Б., Миронович Л.М. // Известия ВУЗ. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. Вып.3. С.133-136.

УДК 546.65+543.227+541.49

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАРГАНЦА (II) С ВАЛИНОМ И β-АЛАНИНОМ

Ш.И. Каграманова, Э.А.Кулиева, Г.З. Сулейманов,
У.А. Керимова, Т.Я.Аскерова

Институт Катализа и Неорганической химии
имени акад. М.Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку,
e-mail: esmira6864@rambler.ru

Синтезированы комплексные соединения марганца (II) с β-аланином L^I-3-аминопропановой кислотой ((NH₂)-CH₂-CH₂COOH) и валином, L^{II}-2-амино-3-метилбутановой кислотой ((CH₃)₂-CH-CH(NH₂)-COOH) состава [MnL^I₂(H₂O)₂]·H₂O, [MnCl₂L^{II}₂] в различных средах. Методами химического рентгенофазового, ИК-спектрального и термогравиметрического анализа установлен состав и строение полученных комплексов. На основании данных термогравиметрического и рентгенофазового анализа установлено, что процесс термического разложения происходит в три этапа и конечным продуктом термолитиза является оксид марганца(III).

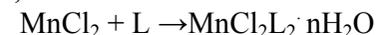
The complex combinations of manganese (II) have synthesized with L^I-3-aminopropan acid(β-alanin) (NH₂)-CH₂-CH₂COOH and L^{II}-2-amino-3-metilbutan acid (valin) ((CH₃)₂-CH-CH(NH₂)-COOH), [MnL^I₂(H₂O)₂]·H₂O, [MnCl₂L^{II}₂] in different media. By methods of chemical, ESP, IR-spectral and thermogravimetric analysis the composition and structure of obtained complexes were established. Thermogravimetric researches and rentgen phase analysis showed that thermal decomposition of complexes proceeds in three stages and final solid phase is manganese (III).

Координационные соединения переходных металлов с полифункциональными лигандами представляют не только теоретический, но и практический интерес. Эти соединения могут применяться в качестве катализаторов во многих органических синтезах, в качестве исходных продуктов для получения оксидных и металлических покрытий на различных подложках, в качестве минеральных удобрений в сельском хозяйстве.

Из литературы известно, что координационные соединения марганца с аминокислотами до настоящего времени малоизучены [1-4]. Поэтому синтез данного типа соединений и изучение их строения, а также свойств является актуальной задачей.

В данной работе представлены комплексные соединения мар-

ганца (II) с валином, β-аланином.



L - валин, β-аланин

Методами химического рентгенофазового, ИК-спектрального и термогравиметрического анализа установлен состав и строение полученных комплексов.

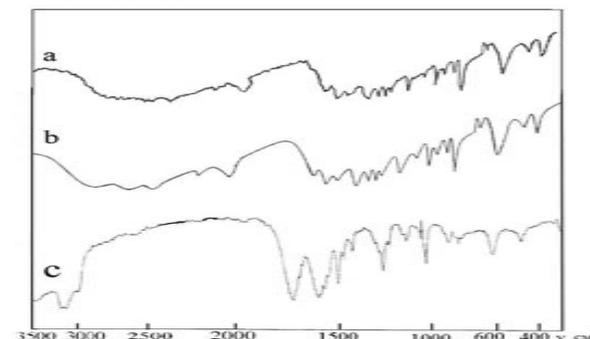


Рисунок 1. ИК-спектры комплексов: а) L-(NH₂)-CH₂-CH₂COOH-β-аланин, б) [MnL^I₂(H₂O)₂]·H₂O, в) [MnCl₂L^{II}₂]

Для определения характера координации лиганда с ионом металла проведен ИК-спектральный анализ полученных комплексов, который показал, что процесс комплексообразования сопровождается существенными изменениями в ИК спектре по сравнению с ИК спектром свободного лиганда (рис.1).

Так, в спектрах комплексов состава [MnL^I₂(H₂O)₂]·H₂O, [MnCl₂L^{II}₂] (L^I-валином, L^{II}-β-аланином) наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом при 1700 см⁻¹, которая характерна для валентных колебаний не ионизированной (протонированной) карбоксильной группы

Отметим, что данная полоса поглощения в спектре аминокислоты наблюдается при 1600 см⁻¹, что характерно для ионизированной карбоксильной группы. Кроме того, в спектре свободного лиганда наблюдаются характеристические полосы поглощения при 1325 и 1260 см⁻¹, характерные для депротонированных карбоксильных групп. Наличие данных полос поглощения показывает, что молекулы аминокислоты являются биполярными соединениями, в которых присутствуют сильные внутри- или межмолекулярные водородные связи. Такое высокочастотное смеще-

ние полос, характерных для карбоксильных групп, указывает на то, что аминокислота с металлом координируется через атом азота, а карбоксильная группа остается в протонированной форме.

Термогравиметрическим методом изучено термическое разложение синтезированных комплексов и показано, что процесс термоллиза проходит в несколько этапов и конечным твердофазным продуктом термораспада во всех случаях является оксид марганца (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова Л.Ф., Купров И.С. // ЖНХ. 2001. Т. 46. № 4. С. 605.
2. Филиппов Д.В., Черников В.В., Кочергина Л.А. и др.// ЖНХ. 2003. Т. 48. № 5. С. 862.
3. В.И.Бабаева, У.А.Керимова, Н.С.Османов. // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. Вып.1. С. 33-36.
4. Османов Н.С., Каграманова Ш.И., Кулиева Э.А., Т.Я.Аскерова, Худавердиев Р.А. // Журн. хим. проблем. 2010. № 3. С. 469.

УДК 547.873

7-АМИНО-3-*трет*-БУТИЛ-4-ОКСО-6Н-ПИРАЗОЛО [5,1-*с*][1,2,4]-ТРИАЗИН-8-КАРБОНИТРИЛ В РЕАКЦИЯХ КОНДЕНСАЦИИ

А.Ю. Подольникова, К.Е. Валуева, А.В. Градинар

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
e-mail: Anyta1701@yandex.ru*

*Кипячение 7-амино-3-трет-бутил-4-оксо-6Н-пиразоло[5,1-*с*][1,2,4]-триазина-8-карбонитрила в среде уксусного ангидрида привело к получению 6,10-диацетил-3-трет-бутил-4,11-диоксо-9-метил-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*с*][1,2,4]триазина, а ацилирование в среде уксусной кислоты приводит к 3-трет-бутил-9-метилпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*с*][1,2,4]триазин-4(6Н),11(10Н)-диону.*

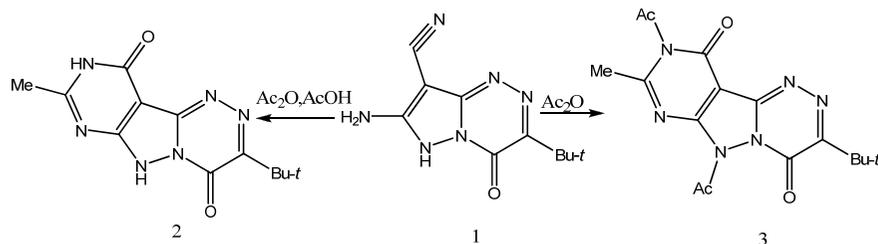
*By boiling 7-amino-3-tert-butyl-4-oxo-6H-pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]-triazine-8-carbonitrile in acetic anhydride resulted in the receipt of 6,10-diacetyl-3-tert-butyl-4,11-dioxo-9-methyl-pyrimid [4',5':3,4]pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazine, and acylation in acetic acid leads to 3-tert-butyl-9-methylpyrimidin[4',5':3,4]pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazine-4(6H),11(10H)-dione.*

Химия 1,2,4-триазинов представляет научный интерес благодаря биологической активности ряда производных. Так, различные конденсированные системы на основе 1,2,4-триазинового кольца находят широкое применение в медицине как противосудорожные, антимикробные и противоопухолевые препараты. Среди биологически активных соединений применяют производные пиразолотриазинов различного строения. Некоторые пирроло[5,1-*с*][1,2,4]-триазины показали высокую противоопухолевую и противогрибковую активность. Многие производные ас-триазинов обладают широким спектром практически ценных свойств и являются одним из перспективных классов гетероциклических соединений [1].

Наличие в исходном 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6Н-пиразоло[5,1-*с*][1,2,4]-триазина-8-карбонитриле (1), полученном по методике [2], двух вицинально расположенных реакционных центров - аминогруппы и цианогруппы позволяет провести гетероконденсацию с получением новых производных на основе пи-

разоло[5,1-с][1,2,4]триазина. Так, кипячение соединения (1) с избытком уксусного ангидрида в среде ледяной уксусной кислоты позволило выделить 3-*трет*-бутил-9-метилпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дион (2). Ацилирование карбонитрила (1) уксусным ангидридом, приводит к гетероконденсации, с последующим ацилированием по атомам азота гетероцикла. В результате выделено соединение, идентифицированное как 6,10-диацетил-3-*трет*-бутил-4,11-диоксо-9-метилпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин (3).

В ИК спектре соединения 2 появляется характеристическая полоса поглощения при 1690см^{-1} (C=O) и сохраняется полоса поглощения при 1675см^{-1} (C=O), имеющаяся в спектре исходного соединения (1). ИК спектре соединения 3 имеются характеристические полосы поглощения оксогрупп при 1741, 1709, 1676, 1636 см^{-1} .



Структура полученных соединений установлена по данным элементного анализа, УФ, ИК, ЯМР¹H, масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Промоненков В.К. 1,2,4-триазины. М.: Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. органическая химия. 1990. Т.22. 263 с.
2. Миронович Л.М., Костина М.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83, №1. С. 161-163.

УДК 547.022'62'745:543.442.3

СТЕКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ

В.С. Гринёв^{1,2}, М.А. Железнова², А.Ю. Егорова²

¹ Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, Россия

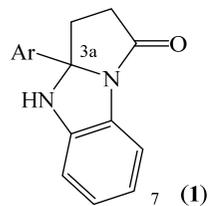
² Саратовский государственный университет, Саратов, Россия, e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru

В статье обсуждается важная роль нековалентных π-π стекинг-взаимодействий в различных биологических и химических процессах. Для синтезированных гомологичных замещённых бензопирролоимидазолонов из данных РСА были определены основные параметры стекинга. Несколько неожиданным оказалось участие в данном виде взаимодействий ароматических систем арильных заместителей.

In this article an important role of a non-covalent π-π stacking interactions in various biological and chemical processes is discussing. For the synthesized homological substituted benzopyrroloimidazolones from the X-ray data common parameters of staking were determined. A bit unexpected was the participation of aryl substituent's aromatic systems in this interaction.

Молекулы органических соединений часто организуются в твёрдом состоянии с помощью нековалентных взаимодействий в некоторые регулярные сети, решётки или другие образования. Водородные связи и слабые взаимодействия ароматических колец играют при этом важную роль. В настоящее время изучению данного типа взаимодействий отводится значительное количество внимания, поскольку сведения о нековалентных взаимодействиях между молекулами могут помочь в понимании процессов распознавания на молекулярном уровне. Процессы стабилизации при упаковке двойной спирали ДНК, интеркаляции лекарств в ДНК, упаковки ароматических молекул в кристаллах, построение четвертичной структуры белков и другие были бы невозможны без нековалентных взаимодействий [1].

Соединения, содержащие бензимидазольный фрагмент, в твёрдом состоянии часто демонстрируют способность к образованию π-π стекинг-взаимодействий [2]. В том числе и этим обусловлена часто наблюдаемая противоопухолевая активность соединений бензимидазольного ряда, а также их комплексов с металлами [3].



Ar = Ph (**a**), 4-Me-C₆H₄ (**б**)

В порядке систематического изучения их свойств нами было показано, что в реакции электрофильного замещения данные молекулы вступают по 7-му положению [6]. Для более подробного изучения строения данных соединений был выполнен РСА (Рис. 1). Рентгенодифракционное исследование проводилось на базе Ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета, Института химии.

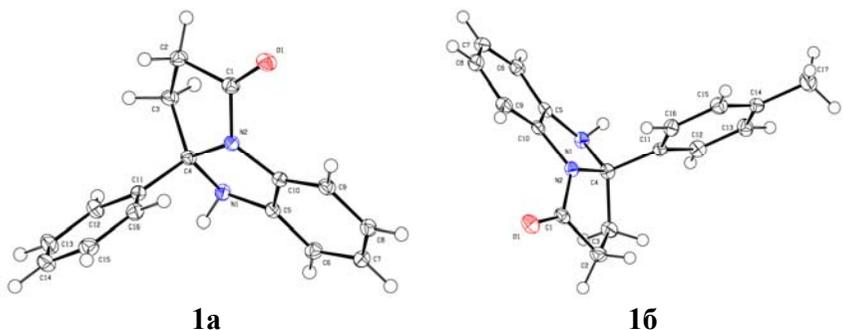


Рисунок 1. Строение молекул **1a,б** в кристалле

Молекулы демонстрируют ожидаемо схожее строение в кристаллах. Бензимидазольный фрагмент практически выплощен, узловой атом C4 выходит из плоскости, причём в соединении **1б** в меньшей степени, что может говорить о чуть более выраженной ароматичности в этом фрагменте и что может объяснять более лёгкое протекание у данного соединения реакций S_E. Пирролоновое кольцо находится в конформации искажённого конверта.

Детальный анализ кристаллов, выполненный на основе данных РСА, позволил обнаружить антипараллельные π-π стекинговые взаимодействия параллельно-смещённого типа [7], причём в эти взаимодействия были вовлечены отнюдь не бензимидазольные фрагменты, как можно было ожидать, а ароматические замести-

тели в положении 3a (рис. 2):

Нами были определены такие важные параметры π-π стекинг-взаимодействий, как межплоскостное и межцентроидное расстояния, величины смещения и угла θ. Схематично эти параметры представлены на рис. 3.

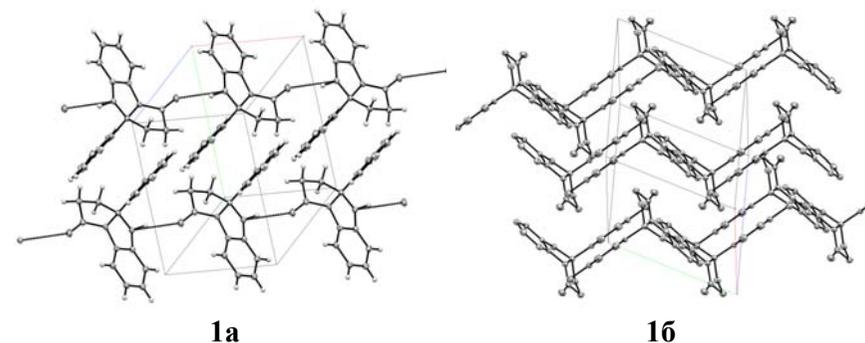


Рисунок 2. Фрагменты кристаллов молекул **1a,б**, показывающие π-π стекинг-взаимодействия

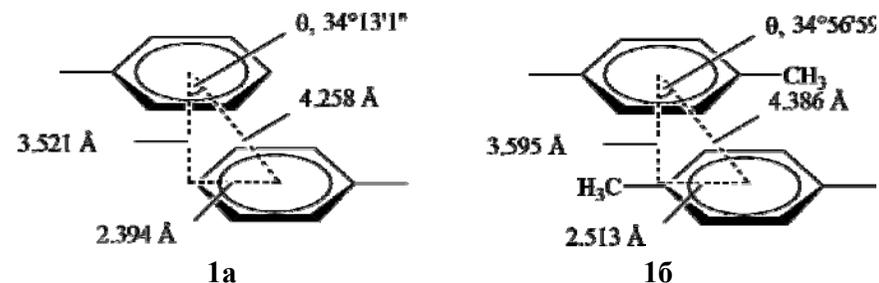


Рисунок 3. Основные параметры π-π стекинг-взаимодействий в кристаллах молекул **1a,б**

При увеличении объёма бокового заместителя в положении 3a несколько увеличивается межплоскостное и межцентроидное расстояния, величины смещения и угла θ, что может быть связано со взаимным отталкиванием метильных групп *n*-толильного заместителя. Отмеченные изменения в параметрах стекинга позволяют ожидать небольшого закономерного уменьшения его энергии. Оценить энергию стекинга в теоретическом исследовании с привлечением квантовохимических расчётов предполагается в дальнейшем.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10007).

ЛИТЕРАТУРА

1. B.D. Fahlman. Materials Chemistry. Chapter 2. Solid-state chemistry. 2007. Springer. Pp. 13-85.
2. N.T. Abdel Ghani, A.M. Mansour // Spectrochimica Acta Part A. 2012. Vol. 86. P. 605-613.
3. H.-L. Wu, K.-T. Wang, B. Liu, et al. // Inorganica Chimica Acta. 2012. Vol. 384. P. 302-308.
4. В.С. Гринёв, О.А. Амальчиева, А.Ю. Егорова, Е.В. Любунь // ЖОрХ. 2010. Т. 46. С. 1376-1379.
5. В.С. Гринёв, Е.В. Любунь, А.Ю. Егорова // Агрехимия. 2011. № 3. С. 46-50.
6. В.С. Гринёв, А.Ю. Егорова // ХГС. 2011. № 4. С. 624-625.
7. V.S. Grinev, A.Y. Egorova // Acta Cryst. C. 2013. Vol. 69. P. 880-883.

УДК 547.83+547.85

РЕАКЦИИ 2-АРИЛКАРБОНОГИДРАЗОНОИЛДИЦИАНИДА С (ТИО)МОЧЕВИНОЙ

О.В. Бурухина¹, В.С. Гринёв², А.В. Новичкова¹, В.А. Кузнецова¹

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, e-mail: dioksanochka@mail.ru

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, Россия, e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru

В статье описывается синтез 5-(2-арилгидразоно)-4-амино-6-иминопиримидин-2-она(тиона) на основе взаимодействия 2-арилкарбонгидразоноилдцианида с (тио)мочевинной. Рассмотрена возможность существования продукта в нескольких таутомерных формах.

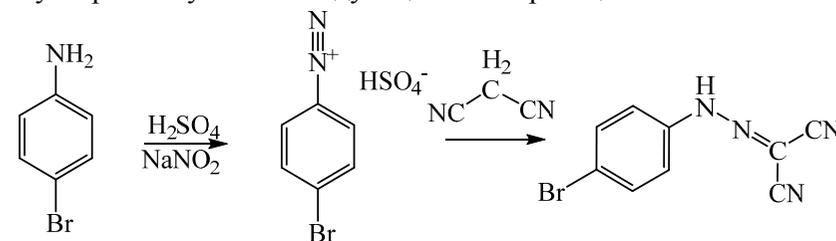
This article describes the synthesis of 5-(2-arylhydrazono)-4-amino-6-iminopyrimidin-2-(thio)one, which are derived from (2-bromophenyl)carbonohydrazonoil dicyanide and (thio)urea. Tautomeric forms are discussed.

Высокая полярность нитрильной группы и ее легкая поляризуемость под действием различных реагентов определяют возможность вступления нитрилов в многочисленные реакции, в том числе и с бинуклеофилами с образованием гетероциклических систем.

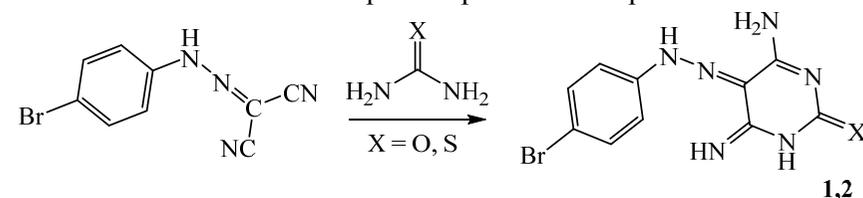
Известно, что продукты азосочетания солей диазония и малонитрила могут реагировать с такими бинуклеофильными реагентами, как гидразин, с образованием пиразолов [1-3].

Целью настоящей работы являлся синтез новых сложнопостроенных азотсодержащих гетероциклических соединений взаимодействием 2-арилкарбонгидразоноил-дцианида с N,S-, N,N-бинуклеофильными реагентами: мочевиной и тиомочевиной.

Субстрат получен по следующей схеме реакции:



Взаимодействие (тио)мочевины с 2-арилкарбонгидразоноилдцианидом проводили в условиях нагревания реагирующих веществ в безводной среде в изопропиловом спирте, с использованием в качестве катализатора изопрропилата натрия.

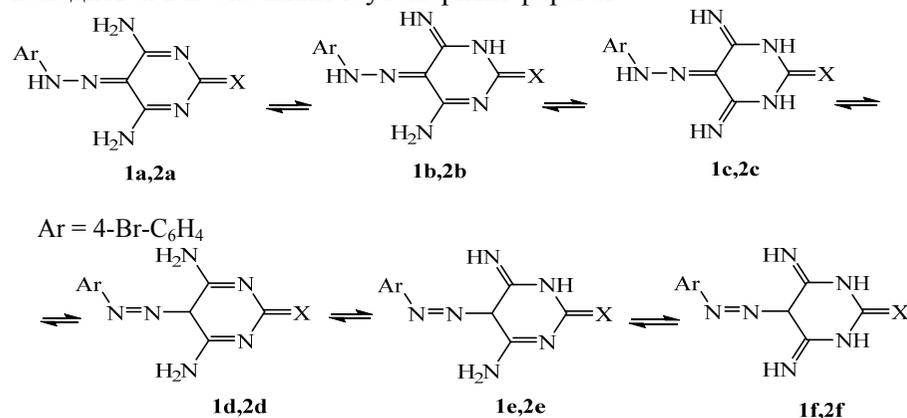


Полученные соединения (1,2) охарактеризованы как 5-(2-(2-бромфенил)гидразоно)-4-амино-5,6-дигидро-6-иминопиримидин-2-(1H)-(ти)оны.

В ИК спектрах полученных соединений (1,2) отмечены полосы поглощения первичной аминогруппы при 3470-3472, 3413-3409 см⁻¹, вторичной аминогруппы при 3351 см⁻¹, имеются полосы поглощения иминных групп при 3257 см⁻¹, что может гово-

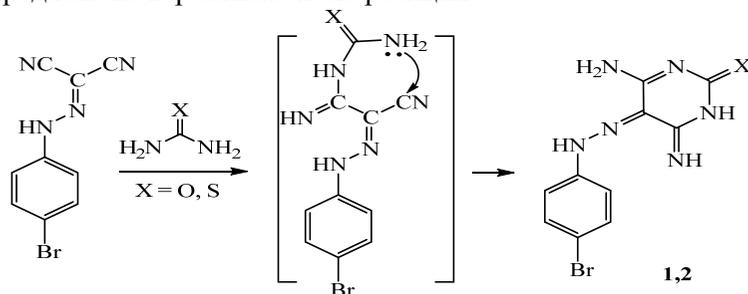
речь о наличии нескольких таутомерных форм. Валентные колебания $\nu(\text{CH}_{\text{аром}})$ отмечены при 2977-2971 cm^{-1} , при 1595-1521 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям ароматических колец.

Соединения (**1,2**) вследствие прототропной таутомерии могут находиться в нескольких таутомерных формах.



С помощью квантовохимических расчетов установлено, что соединения **1,2** наиболее термодинамически устойчивы в форме таутомера **1b,2b**, что подтверждается данными ИК спектров, на которых отмечены соответствующие полосы поглощения.

Предложена вероятная схема реакции:



Так, 2-арилкарбонгидразоноил-дицианид, реагируя с (тио)мочевинной, вероятно, на первой стадии образует интермедиат – 3-амино-2-имино-3-(ти)оксoproпангидразоилцианид, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием конечного продукта реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1.V. Krystof, P. Cankar, I. Frysova, et al. // J. Med. Chem. 2006. Vol. 49. P. 6500-6509.
 2.C. Haider, M. Grubinger, E. Reznickova, et al. // Mol. Cancer Ther. 2013. Vol. 12, Iss. 10. P. 1947-1957.
 3.R. Jorda, J. Navratilova, Z. Huskova, et al. // Chem. Biol. Drug Des. 2014. Vol. 84, Iss. 4. P. 402-408.

УДК 547.873

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
 7-АМИНО-3-трет-БУТИЛ-8-Р-ПИРАЗОЛО
 [5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6H)-ОНОВ**

*А.В. Фильчагина, А.А.Давиденко, А.И.Слободина,
 Л.М. Миронович*

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
 e-mail: nastena.filchagina@mail.ru*

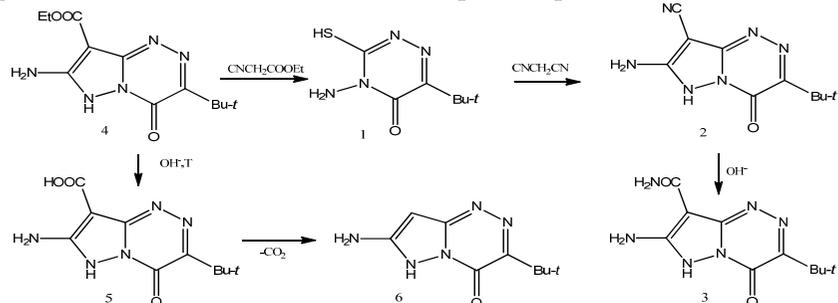
Конденсацией метиленактивных соединений с 4-амино-3-трет-бутил-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4H)-оном (1) синтезированы 7-амино-3-трет-бутил-8-Р-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-оны (2,3). Гидролиз соединения 3 в щелочной среде приводит к кислоте (5), которая при нагревании декарбоксилируется. Гидролиз соединения 2 в щелочной среде приводит к амиду 6.

Condensation methylene compounds 4-amino-3-tert-butyl-3-methylmercapto-1,2,4-triazin-5 (4H) -one (1) synthesized 7-amino-3-tert-butyl-8-R- pyrazolo [5,1-c] [1,2,4] triazin-4 (6H) -ones (2,3). Hydrolysis of compound 3 in an alkaline medium leads to the acid (5), which is decarboxylated when heated. Hydrolysis of the compound 2 in an alkaline medium leads to amide 6.

Производные 1,2,4-триазинов интенсивно исследуются химиками-синтетиками в связи с проявлением различных видов биологической активности [1]. Ране нами исследована реакционная способность пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов [2,3]. Целью исследования явился синтез производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-онов, имеющих различные заместители в положении 8 бициклической системы.

Синтез 7-амино-3-трет-бутил-8-Р-пиразоло[5,1-с][1,2,4] триазин-4(6H)-онов (2-5) осуществляли в условиях микроволнового

излучения в системе MARS (Microwave Acceleration Reaction System) фирмы SEM Corporation. Параметры процесса: мощность микроволнового излучения – 400 Вт, время – 90 мин; температура задавалась в соответствии с конкретной реакцией.



Конденсацию проводили взаимодействием малондинитрила или цианоуксусного эфира с 4-амино-3-*трет*-бутил-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4*H*)-она (1) в среде пиридина и выделили с хорошими выходами 7-амино-3-*трет*-бутил-8-*R*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-оны (2,3). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ.

Гидролиз соединения 4 проводили в щелочной среде и выделили 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновую кислоту (5), нагревание которой в полярном растворителе привело к декарбоксилированию с получением 7-амино-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-она (6). При нагревании в щелочной среде соединения (2) получили 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбамид (3). Структура полученных соединений установлена по данным элементного анализа, УФ, ИК, ЯМР¹H, масс-спектрометрии

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Промоненков В.К. 1,2,4-триазины. М.: Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия. 1990. Т.22. 263 с.
2. Миронович Л.М., Подольникова А.Ю. // ЖОрХ. 2015. Т.51. №3. С.411-414.
3. Миронович Л.М., Щербинин Д.В. // ЖОрХ. 2014. Т.50. №12. С.1876-1878.

УДК 547.831.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 8-ХЛОР-5,7-ДИНИТРОХИНОЛИНА С КИСЛОТОЙ МЕЛЬДРУМА

И.И. Устинов, Н.В. Хлыти, О.И. Бойков, Ю.М. Атрощенко

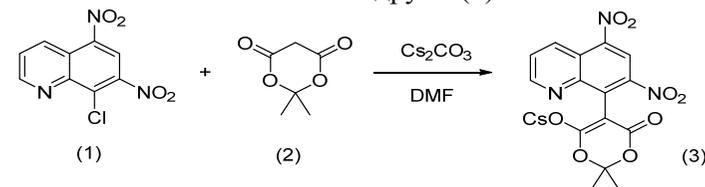
Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого, Россия, e-mail: bai2688@yandex.ru

В статье показано нуклеофильное замещение хлора в 8-хлор-5,7-динитрохинолине енолятом кислоты Meldrum'a в присутствии основания.

The article shows the nucleophilic substitution of chlorine in the 8-chloro-5,7-dinitroquinoline enolate Meldrum's acid in the presence of a base.

Ароматическое нуклеофильное замещение под действием енолят-ионов относится к числу классических реакций органической химии [1]. В настоящее время надежно установлено, что эти реакции протекают по двухстадийному механизму присоединения-отщепления [2]. В первой быстрой стадии происходит образование комплекса Мезенгеймера, из которого в медленной стадии отщепляется в виде аниона уходящая группа.

В настоящей работе исследовано ароматическое нуклеофильное замещение атома хлора в 8-хлор-5,7-динитрохинолине (1) под действием енолята Кислоты Meldrum'a (2):



Затем добавляют карбонат цезия и оставляют на ночь. На следующий день выпадает мелкий осадок пурпурного цвета соединения (3), который отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Выход 78%. Строение полученного соединения доказано методами ЯМР и ИК- спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курц А.Л., Давыдов Д.В., Бундель Ю.Г // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. №1. С. 73-79.
2. Фойер Г. Химия нитро- и нитрозогрупп // М. 1972. Т. 1. С.371.

УДК 547.831.6

**СИНТЕЗ 2 МЕТИЛ-5-НИТРООКСАЗОЛО
[4,5-*h*]ХИНОЛИНА**

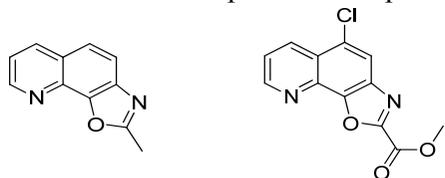
И.И. Устинов, Н.В. Хлыти, М.Б. Никишин, Ю.М. Атрощенко

*Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого, Россия, e-mail: bai2688@yandex.ru*

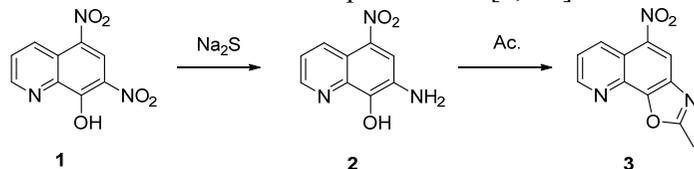
*В статье осуществлен синтез 2-метил-5-нитрооксазоло[4,5-*h*]хинолина на основе 5-нитро-7-амино-8-оксихинолина.*

*The article describes the synthesis of 2-methyl-5-nitrooxasazolo[4,5-*h*]quinoline was obtained from 5-nitro-7-amino-8-hydroxyquinoline.*

Известно, что некоторые производные 1,3-оксазоло[4,5-*h*]хинолинов (рис.1) проявляют биологическую активность. В частности являются ингибиторами гистамина и IgE-опосредованной пассивной кожной анафилаксии [1]. Следовательно, данный класс соединений является востребованным в качестве новых потенциальных лекарственных средств.



Проведен синтез 2-метил-5-нитрооксазоло[4,5-*h*]хинолина **3**:



На первой стадии из 5,7-динитро-8-оксихинолина **1** получали 5-нитро-7-амино-8-оксихинолин **2** путем восстановления одной нитрогруппы при помощи сульфида натрия в воде при температуре 80°C. Амин обрабатывали ацилирующим агентом в присутствии каталитических количеств серной кислоты с получением целевого продукта. Строение полученного соединения доказано методами молекулярной спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musser J.H., Jones H. // J. Med. Chem. 1985. Vol. 28. P. 1255-1259.

УДК 547.873

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 7-АМИНО-3-*трет*-БУТИЛПИРАЗОЛО[5,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗИН-4(6*H*)-ОНА

*В.А.Шкуратова, Я.Ю.Галаева, А.Ю.Подольникова,
Л.М.Миронович*

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: lady.viktoria26@yandex.ru*

*Синтезирован 7-амино-3-трет-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-он. Исследована реакционная способность аминогруппы в реакциях диазотирования и формилирования.*

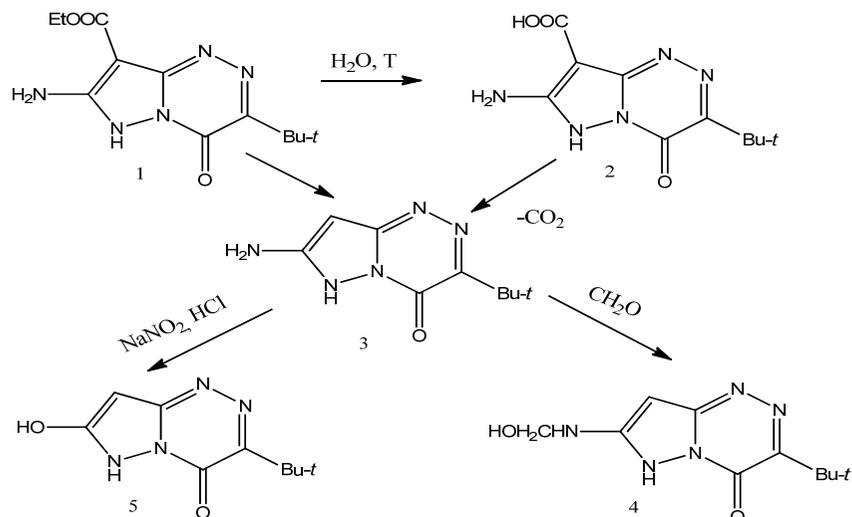
*Synthesized of 7-amino-3-tert-butylpyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazin-4(6*H*)-one.*

The reactivity of the amino group in the diazotization reaction and formylation.

Широко исследуют реакции гетероконденсации для получения бициклических систем, являющихся хорошими синтонами для получения новых производных. Ранее исследована реакционная способность производных 1,2,4-триазинов [1,2].

Целью нашего исследования явился синтез 7-амино-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-она (**3**) и изучение его реакционной способности.

7-Амино-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-он (**3**) получали кипячением 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты (**2**), полученной при гидролизе в щелочной среде этилового эфира 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты (**1**).



Нами разработан метод синтеза соединения 3 минуя стадию выделения кислоты (2). Реакцию проводили кипячением соединения 1 в среде ДМФА. Осуществляли хроматографический контроль прохождения реакции.

Взаимодействием соединения 3 с формальдегидом в щелочной среде получен 3-*tert*-бутил-7-[(гидроксиметил)амино]пиразоло [5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-он (4), а обработка соединения 3 нитритом натрия в соляной кислоте привело к получению 3-*tert*-бутил-7-гидроксипиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-она (5). Промежуточную соль диазония из реакционной смеси не выделяли. Кипятили в растворе разбавленной соляной кислоты до прекращения выделения газа.

Структура полученных соединений установлена по данным элементного анализа, УФ, ИК, ЯМР¹H, масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Подольникова А.Ю. // ЖОХ. 2014. №12. С. 2064-2066.
2. Миронович Л.М., Щербинин Д.В. // ЖОрХ. 2014. Т.50. №12. С.1876-1878.

УДК 547.873

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО[5,1-*c*][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

Д.В. Будыкина, Д.Ю. Разиньков, Л.М. Миронович

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
e-mail: myfka101092@mail.ru

Синтезированы производные пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов. Дана сравнительная характеристика ИК спектров 7-амино-3-*tert*-бутил-4-оксо-8-*R*-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов.

Synthesized derivatives pyrazolo [5,1-*c*] [1,2,4] triazines. The comparative characteristic IR spectra of 7-amino-3-*tert*-butyl-8-*R*-6-*H*-pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazines.

Исследование реакционной способности производных 1,2,4-триазина заслуживает внимания, в связи с проявлением биологической активности. Широко описаны и применяются в сельском хозяйстве, пестициды на основе 4-аминотриазинов, фармацевтические препараты различного строения, имеющие в своей структуре триазиновое кольцо (цефтриаксон, ламотриджин) [1,2].

Целью данной работы явился синтез производных 1,2,4-триазина, содержащих оксогруппу в кольце, и отнесение характеристических полос поглощения в ИК спектрах синтезированных соединений.

Конденсацией 4-амино-6-*tert*-бутил-3-метилтио-5-оксо-1,2,4-триазина (1) с метиленактивными соединениями при кипячении в среде безводного пиридина в течение 4-4,5 ч получают 7-амино-3-*tert*-бутил-4-оксо-8-этоксикарбонил-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин (2) и 7-амино-3-*tert*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбонитрил (3) [3].

Строение синтезированных соединений установлено по совокупности данных элементного анализа и УФ-, ИК-, ЯМР¹H, масс-спектрометрии. ИК спектры записаны на приборе Agilent Cary 660 без прессования вещества. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-245 в системе хлороформ-метанол, 9:1; хлороформ: ацетон, 3:1.

На рисунке 1 представлены фрагменты ИК-спектров в области 1650 – 1700 см⁻¹, характеризующие валентные колебания карбо-

нильных групп.

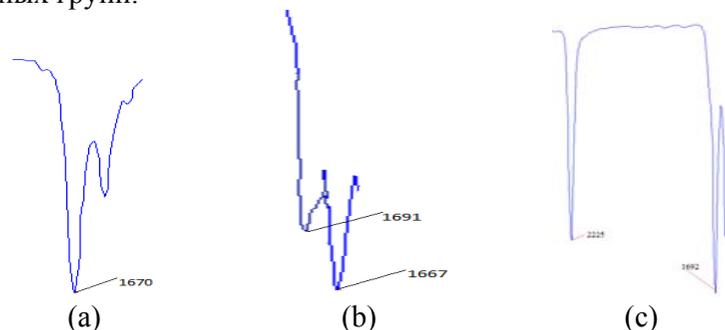


Рисунок 1. Фрагменты ИК-спектров 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-5-оксо-1,2,4-триазина 1 (а); 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-этоксикарбонил-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина 2 (b); 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбонитрила 3 (с)

Валентное колебание карбонильной группы соединения 1 располагается при 1670 (рис. 1а), а валентное колебание карбонильной группы ($C^4=O$) соединения 2 (рис. 1b) находится при 1667 cm^{-1} . Наблюдается незначительный сдвиг характеристических полос поглощения в ближнюю область. В ИК-спектре 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-этоксикарбонил-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4] триазина появляется новая интенсивная характеристическая полоса поглощения при 1691 cm^{-1} , которая в соответствии с литературными данными относится к валентному колебанию группы $C=O$ этоксикарбонильного остатка (рис.1 б).

В ИК-спектре соединения 3 валентное колебание карбонильной группы ($C^4=O$) наблюдается при 1692 cm^{-1} (рис. 1с). При 2225 cm^{-1} имеется в наличии характеристическая полоса поглощения группы ($C\equiv N$), отсутствующая в ИК спектрах соединений 1,2.

В ИК-спектрах соединений 2,3 появляются новые характеристические полосы поглощения, которые относятся к “скелетному” колебанию пиразольного кольца (рис.2), отсутствующие в ИК спектре исходного соединения 1 (рис. 2а).

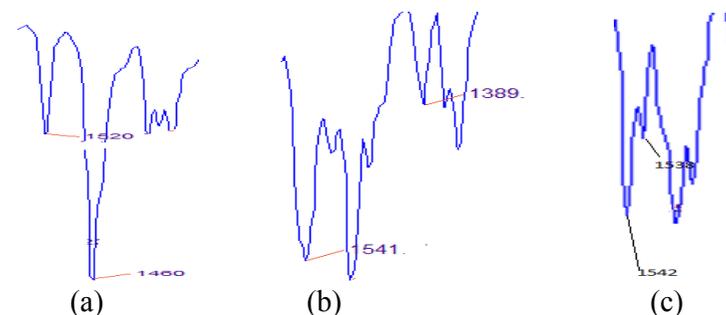


Рисунок 2. Фрагменты ИК-спектров 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-5-оксо-1,2,4-триазина 1 (а); 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-8-этоксикарбонил-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина 2 (b); 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбонитрила 3 (с)

Характеристические полосы поглощения пиразольного кольца находятся при 1542 и 1538 cm^{-1} в ИК-спектре соединения 2 (рис. 2b) и 1541 и 1389 cm^{-1} в ИК-спектре соединения 3 (рис. 2с). Сохраняются «скелетные колебания» триазинового кольца в области 995- 1050 cm^{-1}

ЛИТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М. 1,2,4-Триазины // Л.М. Миронович, В.К. Промоненков // Итоги науки и техники. 1990. Т.22. С.65-130.
2. T. Gucky Synthesis and anticancer activity of some 1,5-diaryl-3-(3,4,5-trihydroxyphenyl)-1*H*-pyrazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazines // T. Gucky, E. Reznickova, P. Dzubak, M. Hajduch, V. Krystof // Monatsh Chem. 2010. С. 709-714.
3. Л.М. Миронович, М.В. Костина // ХГС. 2011. №10. С.1555-1559.

УДК 678.7–036

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕПЛОМУ СТАРЕНИЮ НАПОЛНЕННЫХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокончук, А.Л. Шутова

Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь, e-mail: liliya.porova@mail.ru

Исследована устойчивость полимерных композиционных материалов к воздействию повышенной температуры в присутствии кислорода воздуха. Изучены изменения деформационно-прочностных свойств стабилизированных и нестабилизированных наполненных композиций ПЭ, подверженных длительному воздействию повышенной температуры.

The main purpose of the given work is the study of stability polymeric composite materials to influence of the raised temperature in presence of oxygen of the air. The particular stress in the work is put on the study of change deformation-strength properties of stabilized and unstabilized filled polyethylene's compositions during the long impact of high temperature.

Создание полимерных композиционных материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств, является актуальной задачей современной промышленности [1]. При переработке, хранении и эксплуатации наполненные полимерные материалы подвергаются старению, значительно изменяя свои свойства. Проблема стабилизации структуры и свойств полимеров является актуальной задачей. Процессы старения инициируются различными внешними факторами (тепло, механические нагрузки, окислители, различные виды излучений), действующими во многих случаях одновременно, а также развиваются в результате релаксационных процессов, приводящих к перестройке надмолекулярной структуры полимера. Принципиально стабилизацию полимеров можно осуществить двумя способами: введением специальных добавок – стабилизаторов и модификацией физическими и химическими методами. Наиболее распространена стабилизация путем введения стабилизаторов, небольшое количество которых тормозит деструкцию полимера [2]. Недостаточно информации содержится по вопросам совместного действия наполнителей и

стабилизаторов в процессах старения полимеров. Важным направлением является изучение эффективности действия стабилизаторов различной химической природы в наполненном и ненаполненном полимере, изучение возможности синергического действия стабилизатора и наполнителя, приводящего к замедлению процессов старения композиционных материалов по сравнению с чистым полимером. Представляет интерес эффективность действия стабилизаторов одного класса в композициях, содержащих различные по своей природе наполнители.

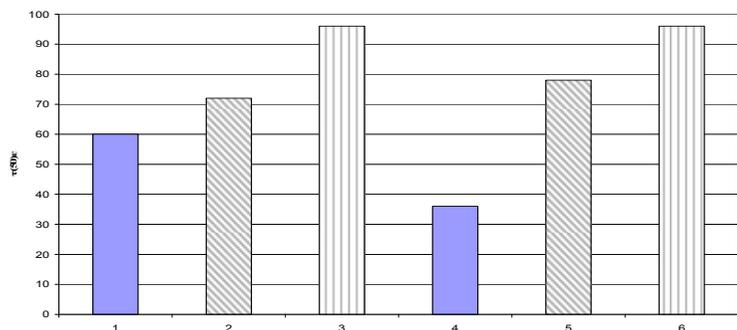
Целью данной работы явилось изучение эффективности действия стабилизаторов различных классов в наполненных композициях ПЭВД. В качестве наполнителя использовали мелкодисперсный мрамор ОМУАСАРВ 2-UR. В работе использованы промышленные стабилизаторы Irganox 1010 и Sandostab P-EPQ.

Смешение полимера с наполнителями осуществлялось методом вальцевания. Технологические параметры вальцевания были постоянны для всех композиций и обеспечивали получение гомогенизированной массы. Из полученного вальцованного материала прессовались пленки толщиной 120 мкм. Из пленок вырезались стандартные образцы для испытаний на разрывной машине РМИ-60. В соответствии с ГОСТ 11262–80 определялись прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве до и после старения.

Термостарение образцов проводили в термошкафу при температуре 90°C в течение 24, 48, 72 и 96 ч. Определяли время 50%-ной потери относительного удлинения исследуемых композиций.

Полученные данные представлены на рисунке 1.

Из рисунка видно, что введение стабилизатора Irganox 1010 в количестве 0,3% масс. при содержании наполнителя 10% масс. приводит к значительному увеличению времени 50%-ной потери относительного удлинения с 60 до 95 ч, что свидетельствует об эффективности действия стабилизатора.



1 – ПЭ + 10% мр., 2 – ПЭ + 10% мр. + Sandostab, 3 – ПЭ + 10% мр.+ Irganox, 4 – ПЭ + 20% мр., 5 – ПЭ + 20% мр. + Sandostab, 6 – ПЭ + мр. 20% + Irganox

Рисунок 1. Время до 50%-ной потери относительного удлинения композиций, содержащих мрамор

Использование стабилизатора Sandostab также повышает $\tau(50)\epsilon$ до 72 ч. При увеличении содержания наполнителя до 20% масс. устойчивость к тепловому старению нестабилизированных наполненных композиций значительно уменьшается ($\tau(50)\epsilon$ составляет 34 ч). Использование стабилизатора Irganox 1010 при увеличении содержания наполнителя до 20% масс. приводит к значительному повышению $\tau(50)\epsilon$ до 91 ч.

Таким образом, в наполненных композициях ПЭ, содержащих мелкодисперсный мрамор, для повышения устойчивости к тепловому старению наиболее эффективно использование стабилизатора Irganox 1010.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер [и др.]; под общ. ред. А.А. Берлина. Спб.: Профессия. 2008. 560 с.
2. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. Л.: Химия. 1972. 544 с.

УДК 546.562 + 547.237 + 544.163.3 КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Э.А.Байджыев¹, А.Н.Гусев²

¹Белорусский государственный университет,
Минск, Республика Беларусь, e-mail: ezizb16@gmail.com
²ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени
В.И. Вернадского», Симферополь, Россия

Рассмотрено строение и свойства координационных соединений меди(II) с 1,3-(бис(5-(2-пиридин)-1,2,4-триазол-3-ил)пропаном. Атом меди слегка приподнят над основанием пирамиды на расстояние 0,257 Å. По данным РСтА пятиядерный комплекс имеет центросимметричное строение, в котором два биядерных фрагмента соединены мостиковым фрагментом CuCl₂. Методами ЭПР и магнетохимии установлена реализация обменных взаимодействий между ионами меди с $-2J_1 = 22,1 \text{ см}^{-1}$; $-2J_2 = 1,65 \text{ см}^{-1}$

The results of structure and properties studies of copper (II) coordination compounds with 1,3-Bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane are discussed. There is a long distances (0,257 Å) between paramagnetic centers according X-rays data. The exchange interaction ($-2J_1 \approx 22,1 \text{ см}^{-1}$; $-2J_2 = 1,65 \text{ см}^{-1}$) between copper ions are realized from EPR-spectroscopy and magnetochemistry data.

Координационная химия 1,2,4-триазола активно исследуется только с середины 70-ых годов двадцатого века. Сдерживающим фактором такой ситуации оказалось отсутствие областей практического применения таких комплексов. Значительно затрудняло исследование и отсутствие объективных данных о строении комплексов на основе 1,2,4-триазола, которые являются удобной матрицей для сборки координационных соединений различной ядерности и топологии, что обусловлено доступностью и широкой возможностью химической модификации. Расположение трех донорных атомов азота позволяет осуществлять контролируемый переход от моноядерных комплексов до 3D-молекулярных ансамблей, а кислотно-основная природа лиганда, позволяет варьировать способ координации, и, наконец, наличие π-сопряженной системы способствует реализации невалентных взаимодействий. Интерес к таким исследованиям связан, в пер-

вую очередь, с потенциальной возможностью создания новых магнитных материалов. В литературе описано несколько типов биядерных комплексов на основе 1,2,4-триазолов.

В настоящей работе исследованы координационные соединения меди (II) с бис(пиридинтриазолил). Строение комплексов установлено по совокупности данных элементного анализа, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и РСА. Комплексы имеют биядерную структуру, в которой координационные полиэдры соединены полиметиленовым мостиком. Переход к хлориду и перхлорату меди (II) в реакции с H₂L приводит к кристаллизации комплексов с депротонированной формой лиганда, даже при эквимольном соотношении реагентов. Очевидно, что данный факт связан с большей, по сравнению с H₂L, основностью пиридининового производного. При взаимодействии CuCl₂·2H₂O с H₂L был выделен пятиядерный комплекс состава [μ-CuCl₂(μ-Cl{Cu₂(HL31)₂Cl₂H₂O})]H₂O. По данным РСА пятиядерный комплекс имеет centrosymmetric строение, в котором два биядерных фрагмента соединены мостиковым фрагментом CuCl₂ представленное на рисунке 1.

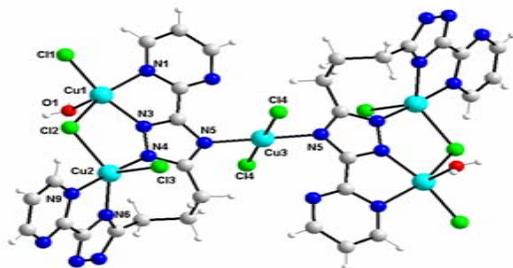


Рисунок 1. Строение комплекса [μ-CuCl₂(μ-Cl{Cu₂(HL)₂Cl₂H₂O})]H₂O. [Å]: Cu₁-N₃ 1,946(4), Cu₁-N₁ 2,113(4), Cu₁-O₁ 2,172(5), Cu₁-Cl₁ 2,2158(13), Cu₁-Cl₂ 2,3145(12), Cu₂-N₄ 1,974(4), Cu₂-N₉ 2,006(4), Cu₂-N₆ 2,015(4), Cu₂-Cl₂ 2,3652(13), Cu₂-Cl₃ 2,4110(14), Cu₃-N₅ 1,974(4), Cu₃-Cl₄ 2,2790(13), Cu₃-Cl₄ 2,2790(13)

Координационная сфера иона Cu₁ образована атомами N₁ и N₃ спейсерированного триазола, хлорид-ионами Cl₁ и Cl₂, а также атомом кислорода координированной молекулы воды. Геометрия координационного полиэдра близка к квадратной пирамиде (τ =

0,05) с атомом O₁ в вершине пирамиды. Координационные связи заметно различаются по длине и варьируют в пределах 1,946-2,315 Å. Ион меди Cu₂ находится в центре искаженной тригональной бипирамиды (τ = 0,57) с атомами N₄ и N₉ в ее вершинах. Атом меди слегка приподнят над основанием пирамиды на расстоянии 0,257 Å. Длины связей Cu-N заметно короче (1,974-2,015 Å) связей Cu-Cl (2,365-2,411 Å). Пятичленный металлоцикл ClCu₂N₂ имеет практически плоское строение (наибольшее отклонение не превышает 0,05 Å). Валентные углы CuNN заметно ассиметричны и имеют значение 119,37 и 134,72°.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса [μ-CuCl₂(μ-Cl{Cu₂(HL31)₂Cl₂H₂O})]H₂O была исследована в интервале температур 2-300 К. При комнатной температуре значение эффективного момента, составляет 3,9 М.Б., что близко к ожидаемому значению для пяти изолированных ионов меди (II).

Уменьшение температуры сопровождается уменьшением μ_{эфф} до 1,7 М.Б. при 2 К, что указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. На кривой χ-T при уменьшении температуры наблюдается сначала плавное, а ниже 22 К резкое увеличение значения магнитной восприимчивости.

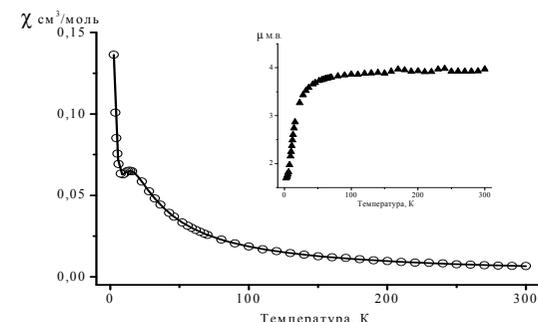


Рисунок 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента комплекса [μ-CuCl₂(μ-Cl{Cu₂(HL31)₂Cl₂H₂O})]H₂O

Спиновой гамильтониан для пятиядерного комплекса имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -2J_1(S_{Cu1}S_{Cu2}) - 2J_2(S_{Cu1}S_{Cu3} + S_{Cu2}S_{Cu3}), \quad (1.1)$$

где -2J₁ – обменный параметр для пары Cu1 и Cu2, -2J₂ – об-

менный параметр для пар Cu1 и Cu3, Cu2 и Cu3.

Решение такого гамильтониана представляет собой нетривиальную задачу, поэтому его параметры определяли исходя из следующих приближений. Учитывая, что расстояние между ионами Cu1 и Cu2 существенно меньше расстояний Cu1-Cu3 и Cu2-Cu3 основной вклад в интенсивность обменных взаимодействий будет давать обмен через $\mu_2-N_1N_2$ мостик т.е. $-2J_1 > -2J_2$. При таком подходе можно за основу взять модифицированное уравнение Блيني-Бауэрса. Выражение для определения магнитной восприимчивости в таком случае принимает следующий вид:

$$\chi' = 2 \times \frac{2N\mu^2 g_{Cu1,Cu2}^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} + \frac{N\mu^2 g_{Cu3}^2}{4kT} \quad (1.2)$$

Взаимодействие между биядерными фрагментами и центральным ионом меди можно представить во втором порядке приближения как возмущение молекулярным полем, которое может быть представлено с помощью уравнения:

$$\chi'' = \frac{\chi'}{1 - \frac{2J_2 \chi'}{N\mu^2 g^2}}, \quad (1.3)$$

где $2J_2$ параметр обмена между парами ионов Cu1-Cu3 и Cu2-Cu3 соответственно.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с учетом предложенных уравнений дает хорошую сходимость экспериментальных и теоретических данных при следующих параметрах: $g_{Cu1,Cu2} = 2,04$; $g_{Cu3} = 2,08$; $-2J_1 = 22,1 \text{ см}^{-1}$; $-2J_2 = 1,65 \text{ см}^{-1}$.

СЕКЦИЯ 2

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.163.3

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Е.А. Замниус, А.Н. Гусев

Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского, Симферополь, Россия,
e-mail: zamnius_katerina04@rambler.ru

Рассмотрены результаты исследования строения и свойств координационных соединений меди (II) с гидразонами аминокислот. По данным РСА синтезированные комплексы характеризуются значительным (6-8 Å) расстоянием между парамагнитными центрами. Методами ЭПР и магнетохимии установлена реализация обменных взаимодействий между ионами меди с $-2J \approx 1-6 \text{ см}^{-1}$. Проанализированы каналы и механизм обмена через алифатический спейсер.

The results of structure and properties studies of copper(II) coordination compounds with amino dicarboxylic acids hydrazones are discussed. There is a long distances (6-8 Å) between paramagnetic centers according X-rays data. The exchange interaction ($-2J \approx 1-6 \text{ cm}^{-1}$) between copper ions are realized from EPR-spectroscopy and magnetochemistry data. The channels and mechanism of exchange interactions are analyzed.

Исследование эффектов коллективного магнетизма в полиядерных координационных соединений парамагнитных металлов (спиновые переходы, обменные взаимодействия, молекулярный магнетизм и др.) является актуальной междисциплинарной задачей. Интерес к таким исследованиям связан, в первую очередь, с потенциальной возможностью создания новых магнитных материалов. Несмотря на большое число работ в данной области, большинство описанных соединений характеризуются незначительным ($\approx 3 \text{ Å}$) расстоянием между центральными атомами. В меньшей степени изучено взаимодействие парамагнитных ионов на больших расстояниях. В литературе описано несколько типов биядерных комплексов меди (II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот в которых парамагнитные центры находятся на расстоянии 6-8 Å. Особенностью комплексов данного типа является реализация слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, наиболее ярким проявлением кото-

рых является регистрация в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры от двух ядер меди. В настоящей работе исследованы координационные соединения меди (II) с гидразонами N-замещенных аминокислот и салицилового альдегида, 2-гидроксоацетофенона, ацетилацетона. В качестве защитных групп использовались бензоильная и бензолсульфонильная группы.

Синтезированные комплексы охарактеризованы методами элементного, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, РСА. Комплексы имеют биядерную структуру, в которой координационные полиэдры соединены полиметиленовым мостиком. Интересной особенностью комплексов на основе салицилиденгидразонов замещенных аминокислот является связывание биядерных фрагментов в димеры или полимеры за счет образования оксомостиков.

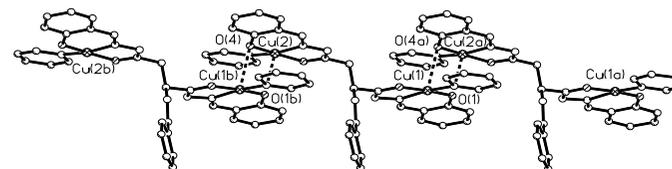


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической структуры комплекса меди (II) с бис(салицилиден)гидразоном N-бензоиласпарагиновой кислоты.

В спектрах ЭПР растворов комплексов с бис(салицилиден)гидразонами N-бензоил- и N-фенилсульфоаспарагиновой кислоты при комнатной температуре регистрируется плохо разрешенный сигнал со сверхтонкой структурой, в которой невозможно однозначно определить число компонент. Увеличение температуры до 350 К приводит к улучшению разрешения спектра, и в нем четко проявляются семь линий СТС. Наблюдаемые спектры были интерпретированы как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди.

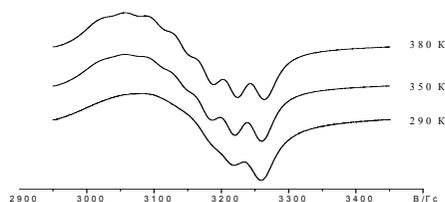


Рисунок 2. Спектры ЭПР раствора комплекса меди (II) с бис(салицилиден)гидразоном N-бензоиласпарагиновой кислоты

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофена и ацетилацетона при комнатной температуре содержат сложный набор сигналов с линиями разной интенсивности. Подобный вид спектра наблюдается при соотношении $-2J \sim a_{Cu}$. Близкое значение параметра обменного взаимодействия и константы СТВ приводят к проявлению запрещенных переходов и усложнению структуры спектра.

По-видимому, введение заместителя в алифатический спейсер затрудняет колебания полиметиленовой цепи, что подавляет перенос спиновой плотности между катионами меди. Обменное взаимодействие для комплексов на основе салицилиденгидразонов реализуется и в поликристаллических образцах, однако в данном случае реализуется два канала обмена: через углеводородный мостик и через феноксимостик. По данным магнетохимического эксперимента параметры спинового гамильтониана характеризуется следующими значениями $g = 1,97$; $-2J = 1,22 \text{ см}^{-1}$; $zJ' = 1,98 \text{ см}^{-1}$ где $-2J$ – параметр обменного взаимодействия через алифатический спейсер, zJ – параметр обменного взаимодействия через феноксимостик.

С целью изучения влияния природы гетероатомов в алифатической цепи на обменные взаимодействия между катионами меди в спейсированных биядерных координационных соединениях были изучены комплексы меди с ацилдигидразонами иминодиуксусной, оксо- и тиодиуксусной кислот. Биядерное строение комплексов подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается СТС от двух эквивалентных ядер меди. При этом в спектре комплекса меди на основе ацилдигидразона иминодиуксусной кислоты СТС при комнатной темпе-

ратуре слабо разрешена и не позволяет сделать однозначный вывод о количестве линий. Повышение температуры раствора улучшает качество спектра, в котором при 353 К отчетливо проявляется СТС из семи линий.

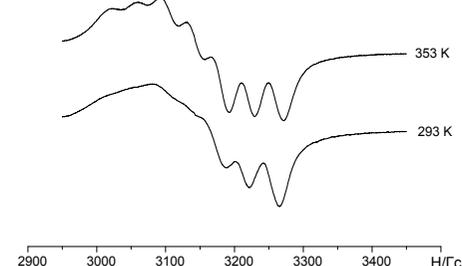


Рисунок 3. Спектры ЭПР раствора комплекса меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты.

Наиболее сильно температурная зависимость проявляется в спектре ЭПР раствора комплекса на основе ацилдигидразона тиодиуксусной кислоты, который вплоть до температуры 323 К слабо разрешен и не позволяет вынести суждения о числе компонент СТС. Повышение температуры до 353 К позволяет идентифицировать семь линий СТС, которые становятся еще более четко выраженными при 393 К. Для комплексов на основе ацилдигидразонов оксодиуксусной кислоты семь линий сверхтонкой структуры отчетливо видны уже при комнатной температуре.

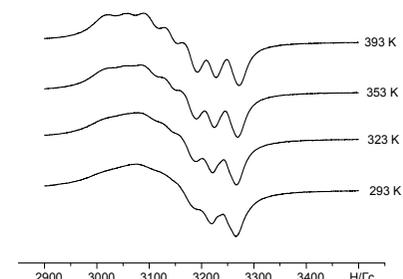


Рисунок 4. Спектр ЭПР раствора комплекса меди (II) на основе 2-гидроксиацетофена тиодиуксусной кислоты

УДК 534.23: 544.032

БИОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

В.С. Болдырев, В.В. Синкевич, Г.Н. Фадеев

*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
e-mail: boldyrev.v.s@bmstu.ru, sinki147@gmail.com,
gerfad@mail.ru*

В результате исследований обнаружены структуры, известные своей биохимической активностью и меняющие свое состояние под действием низкочастотных колебаний в интервале от 5 до 45 Гц. Объектами проведенных исследований были клатратные комплексы, содержащие иод: «синий иод» - клатратные соединения иода с амилозой и с амилопектином; «иодиол» - клатратный комплекс иода с поливиниловым спиртом.

The studies found the structure, known for their biochemical activity and changes its state under the influence of low-frequency oscillations in the range of 5 to 45 Hz. Objects of studies were clathrate complexes containing iodine "blue iodine" - clathrate compound of iodine with amylose and amylopectin; "Iodinol" - clathrate complex of iodine with the polyvinyl alcohol.

Кинетика звукохимического процесса превращения клатратных комплексов амилоиодина и амилопектоиодина в поле низкочастотных воздействий различна [1-6] и имеет следующие особенности [7-10]. В инфразвуковом диапазоне преимущество в скорости превращения имеет амилоидин. На границе инфразвукового и звукового диапазонов в интервале частот от 15 до 25 Гц скорости процесса превращения клатратов выравниваются (табл. 1).

Одной из возможных причин различия в поведении исследуемых клатратов может быть прочность адсорбции иода в клатратах. Из сравнения величины энергий активации адсорбции иода следует, что иод менее прочно адсорбирован на амилопектине ($E_{акт\ AP} = 29 \pm 2$ кДж/моль) чем на амилозе ($E_{акт\ АЛ} = 44 \pm 2$ кДж/моль). Если предположить, что идет процесс десорбции иода, то легче должен обесцвечиваться комплекс амилопектоиодин. Этого, однако, не происходит.

Из полученных экспериментальных результатов следует принципиально важный вывод. В поле низкочастотного воздействия происходит не десорбция, а отличный от десорбции процесс пре-

ращения исследуемых соединений. Из сопоставления полученных данных можно сделать вывод: основную роль играет не структура, а энергетическое состояние активной части комплекса - молекул иода, откликающейся на внешнее низкочастотное воздействие.

Таблица 1. Константы скоростей ($k_I, \cdot 10^{-4} c^{-1}$) звукохимического превращения комплексов

Частота, Гц	Амилопектоидин	Амилоидин
5	0,88	1,34
7	0,93	1,65
10	0,87	1,67
Среднее	$k_{I(5-15\ Гц)} = 0,9 \pm 0,2$	$k_{I(5-15\ Гц)} = 1,6 \pm 0,2$
20	1,2	1,1
35	0,91	0,87
45	0,97	0,86
Среднее	$k_{I(20-45\ Гц)} = 1,0 \pm 0,2$	$k_I = 0,9 \pm 0,2$

Проверка справедливости этого вывода проведена на иодиоле, сходном по строению с амилоидином. Энергия активации адсорбции иода на иодиоле составляет величину 42,64 кДж/моль близкую к энергии активации адсорбции иода на амилозе (44 кДж/моль). Экспериментальные данные по превращению иодиола в звукохимическом процессе при различном звуковом давлении приведены в табл. 2.

Константы скорости его дестабилизации выше, а энергия активации процесса звукохимического превращения иодиола (16 ± 2 кДж/моль) значительно ниже, чем энергия активации звукохимического процесса с участием амилоиодина.

Сравнительное исследование амилоиодина и иодиола подтвердило сделанный нами ранее вывод: в поле низкочастотных колебаний решающее значение для химических превращений имеет состояние активной части клатрата, способной вступить во взаимодействие с внешним энергетическим акустическим полем.

При небольших частотах (5-15 Гц) эффект воздействия определяется влиянием амплитуды. В проводимых нами экспериментах её величина возрастает на порядок – с 0,2 до 22 мм. Режим звукохимических превращений при низких частотах и больших амплитудах диффузионный.

Анализ величин констант скоростей (табл. 2) показывает следующее немаловажное обстоятельство.

Таблица 2. Константы скорости ($k_I, \cdot 10^{-4} c^{-1}$) превращения иодиола при различных интенсивности и частотах воздействия

Интенсивность $I, дБ$	10 Гц	20 Гц	25 Гц
25	3,17	3,19	3,09
40	5,61	4,28	3,01
55	12,83	9,34	4,01

В изучаемой микрогетерогенной системе смена режима процесса во время действия низкочастотных колебаний сопровождается (при одних и тех же частотах) с разными изменениями констант скоростей при одинаковом увеличении мощности воздействия.

При превышении некоторой «пороговой мощности», возможны вторичные физико-химические эффекты, включая возникновение кавитации - развитой или неразвитой [1,5].

Из полученных экспериментальных результатов следует принципиально важный вывод. При поглощении биохимически активными структурами энергии низкочастотного воздействия основную роль играет не структура, а состояние активной части биохимических систем, откликающейся на внешнее низкочастотное воздействие. Исследованные соединения способны поглощать энергию низкочастотного воздействия в соответствии с состоянием их активной группы - молекул иода.

Высокополимерная часть биохимически активной структуры иодсодержащих клатратов - иод-крахмального комплекса, амилоидина, амилопектоидина, иодиола - способна играть заметную роль, влияя на состояние активной части системы, подвергающейся воздействию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа. 1984. 272 с.
2. Болдырев В.С., Синкевич В.В., Поварнина К.В. // Молодежный научно-технический вестник. 2013. №2. С. 25. Режим доступа: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/555220.html>

3. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и солюминесценция. М.: Химия. 1986. 288 с.
4. Margulis M.A., Margulis I.M. // High Energy Chemistry. 2004. Vol. 38. № 5. P. 285-294.
5. Маргулис М.А., Грундель Л.М. // Журнал физической химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 1445-1449.
6. Маргулис М.А., Грундель Л.М. // ДАН. 1984. Т. 269. № 3. С. 405.
7. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. // ДАН. 2012. Т. 446. № 4. С. 466-470.
8. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Елисеева Н.М. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 40-46.
9. Болдырев В.С., Фадеев Г.Н., Маргулис М.А., Назаренко Б.П. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1608-1611.
10. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В. // ДАН. 2015. Т. 462. № 4. С. 426-430.

УДК541.183.661.185

ФАКТОР В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ УЧЕТА НЕИДЕАЛЬНОСТИ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Н.А. Макаревич

*Учреждение образования ВА РБ, г. Минск, Беларусь.
С(А)ФУ, г.Архангельск, e-mail: nikma@tut.by*

Предложен обобщенный фактор неидеальности $g=1-\beta_{ord}+\alpha_{nord}$; где β_{ord} и α_{nord} - доля упорядоченных (ассоциированных) и неупорядоченных (диссоциированных) элементов системы. Известные коэффициенты: активности, осмотический, изотонический и сжимаемости являются частным случаем g .

The generalized non-ideality factor of systems (GNF) $g=1-\beta_{ord}+\alpha_{nord}$ offered, where β_{ord} and α_{nord} share ordered (associated) and the disorder (dissociated) elements of system. Known coefficients: activities, osmotic, isotonic and compressibility are a special case of GNF.

В химии газовых и жидких сред, чтобы «примирить» идеальное и реальное состояние исследуемого объекта часто применяют множители (коэффициенты, факторы) [1]: коэффициент активно-

сти γ для выражения «активности»; a – «летучести» $f=a=\gamma \cdot c; f=\gamma \cdot p$; осмотический коэффициент $\phi_i=\ln a_i/\ln N_i$ или $\phi_i=1+\ln \gamma_i/\ln N_i$. При этом ϕ значительно более чувствителен к изменению концентрации частиц N_i в системе, чем γ , т.к. ϕ не стоит под знаком логарифма. $\phi_i=\pi_{\text{real}}/\pi_{\text{id}}$ – отношение осмотического давления реального раствора π_{real} к осмотическому давлению идеального раствора π_{id} при данной мольной доле компонента N_i . Для растворов электролитов диссоциацию частиц электролита, учитывают с учетом изотонического коэффициента Вант-Гоффа i [1]: $i=1+\alpha_i(\nu-1)$, α_i – степень диссоциации, ν – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита.

Применение множителей ϕ и i для описания поведения реальных растворов электролитов в виде их произведения [1, с.416] привела к неопределенности. В работе [2] устранили эту неопределенность, введя универсальный термодинамический коэффициент – ассоциативно-ионизационный множитель (АИМ) $i_{\text{as}}=1-\alpha_{\text{as}}+\alpha_i(\nu-1)$. В обобщенной форме он же g – обобщенный фактор неидеальности (GNF) $g=1-\beta_{\text{ord}}+\alpha_{\text{ord}}$; β_{ord} – мера упорядоченности (доля упорядоченных элементов) системы, α_{ord} – мера неупорядоченности (доля разупорядоченных элементов) системы. Установлено, что коэффициенты γ, f, ϕ, i и фактор сжимаемости Z являются частным случаем g и i_{as} . В формулу для АИМ входит характеристика, от которой напрямую зависит отклонение системы от идеальности – степень ассоциации (кластеризации) α_{as} [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. Наука. 1966. 502с
2. Макаревич Н.А. // Изв.НАН Беларуси. Сер.хим. 2002. №2. С.43-49.
3. Макаревич Н.А. // Изв.НАН Беларуси. Сер.хим. 2002. №3. С.42-48.

УДК 541.127: 541.183
АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ В УРАВНЕНИЯХ АДСОРБЦИИ

Н.А. Макаревич

Учреждение образования ВА РБ, г. Минск. С(А)ФУ
 г. Архангельск, e-mail: nikma@tut.by

Впервые получены выражения адсорбционной активности для известных изотерм адсорбции Генри, Ленгмюра, БЭТ, Хюттига, Арановича, Макаревича, Дубинина – Астахова.

Expressions of the adsorptive activity for known isotherms of adsorption of Henry, Langmuir, by BET, Huttig, Aranovich, Makarevich, Dubinin – Astakhov are for the first time received.

Понятие «адсорбционная активность» как первая производная адсорбции a по давлению p (концентрации c) $G_a=(\partial a/\partial p)_{p \rightarrow 0}$ применяется в адсорбционной практике для качественной характеристики адсорбционных процессов.

Таблица 1. Уравнения известных изотерм: адсорбции $\theta=f(x)$ и $G_a=f(x)$

Авторы изотермы адсорбции	Изотерма адсорбции	*Изотерма адсорбционной активности
Генри	$\theta=K_H P$	$G_a=K_H$
*	$\theta=K P^g$	$G_a=g K P^{g-1}$
Лэнгмюр	$\theta=K P/(1+K P)$	$G_a=K/(1+K P)^2$
БЭТ	$\theta=C x/[1+(C-1)x]$	$G_a=C/[1+(C-1)(1-x)]^2$
Хюттиг	$\theta=C x(1+x)/(1+C x)$	$G_a=C/[1+(C-1)(1-x)]^2$
Аранович	$\theta=C x/[1+(C-1)(1+x)^{1/2}]$	$G_a=(1-2 P+K P^2)/[2(1+K P)(1-P)^{1.5}]$
*	$\theta=K x^{1/g}/(1+K x^{1/g})$	$G_a=K P^{1/g} / g P(1+K P^{1/g})^2$
Дубинин–Астахов	$\theta'=exp\{-\ln x/[\ln(x_{\theta=1/e})]^n\}$	$G_a = -(n/x \ln x) \cdot (\ln x/\ln(x_{\theta=1/e}))^n \{exp[-(\ln x/\ln(x_{\theta=1/e}))^n]\}$

Примечание: * – автор, $x=P/P_s$; $\theta=a/a_m$; $\theta'=a/a_0$; $K, C, *g=1-\beta_{\text{ord}}+\alpha_{\text{ord}}(\nu-1)$ – обобщенный критерий неидеальности систем, β_{ord} и α_{ord} – вероятность порядка (ассоциация) и беспорядка (диссоциация) в системе, ν – число диссоциированных элементов системы.

Автор выразил G_a в виде уравнений изотерм $G_a=f(x)$ [1], которые можно применять для адсорбции из растворов на границе раствор – газ, например, адсорбции из растворов поверхностно – активных веществ, полимеров и др. *Адсорбционная активность* $g_a=(\partial a/\partial p,c)_{p,c \rightarrow 0}$ (в строгой форме $g_a=(\partial a/\partial a)_{a \rightarrow 0}$, a – активность) – сама по себе является объективной и не зависимой характеристикой конкретного адсорбционного процесса.

В зависимости от выбранной размерности адсорбции и концентрации (давления) *адсорбционная активность* по физическому смыслу ($G_a=K_H$) может выполнять и функцию дифференциальной (текущей) толщины адсорбционного слоя, [м] и текущей поверхности [м²].

ЛИТЕРАТУРА

1.Макаревич Н.А. // Доклады НАН Беларуси. 2007. № 5. С.61.

УДК 544.773.3 : 546.57 : 54-77 : 549.623.81

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТАЛЬКА НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Н.А. Борц, Л.С. Агеева

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: nborsch@mail.ru, millfi@yandex.ru*

Проведена модификация поверхности талька наночастицами серебра. Наночастицы синтезированы в системе обратных мицелл АОТ. Получена водная дисперсия. Присутствие на поверхности талька наночастиц серебра подтверждается результатами исследования энергодисперсионных спектров и наличием областей когерентного рассеивания на рентгеновских дифрактограммах.

Modification of the surface of talc silver nanoparticles. The nanoparticles synthesized in reverse micelles system AOT. Get their aqueous dispersion. The presence of talc on the surface of silver nanoparticles is confirmed by the results of the study and the availability of energy-dispersive spectra of coherent scattering X-ray diffraction.

Фундаментальные исследования показали, что наночастицы серебра обладают редким сочетанием ценных качеств: уникальны-

ми оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР); высокоразвитой поверхностью; каталитической активностью; высокой емкостью двойного электрического слоя и др. О проявлении бактерицидных свойств металлического серебра и его соединений известно с давних времен. В связи с этим серебро и получило широкое распространение для обеззараживания воды и пищи в быту и в противостоянии различным инфекциям [1]. Бактерицидные свойства металлического серебра обусловлены его медленным окислением и высвобождением ионов серебра. Особое внимание исследователей привлекают его свойства на наноуровне. Наночастицы Ag обладают огромной антибактериальной активностью за счет своей высокоразвитой поверхности, а за счет своих малых размеров они способны проникать даже сквозь клеточные мембраны и оказывать влияние на внутриклеточные процессы [1]. Таким образом, разработка новых препаратов на основе наночастиц серебра является актуальной задачей.

В представленной работе проведена модификация поверхности талька, наночастицами серебра. Тальк является основным влагопоглощающим компонентом детской присыпки, а присутствие на его поверхности наночастиц позволило бы создать основу для разработки нового препарата с антибактериальными свойствами.

Наночастицы серебра синтезировали в обратных мицеллах бис-2-этилгексилсульфосукцината натрия (Aerosol OT, AOT). Формирование наночастиц происходило в водных пулах таких мицелл в результате восстановления ионов Ag^+ боргидридом натрия до атомов с последующей агрегацией [2]. Затем синтезированные наночастицы серебра выделяли из обратных мицелл в водную дисперсию путем смешения мицеллярного раствора с водой и последующего отстаивания до разделения двух фаз (предельный углеводород – вода). При этом нижняя (водная) фаза окрашивалась в ярко-желтый цвет, что указывало на переход наночастиц серебра из обратномицеллярного раствора. На границе раздела фаз формировалась прослойка АОТ, и прилегающий к ней слой воды немного мутнел. Для проведения дальнейших исследований отбирали прозрачный слой водной фазы.

Образование наночастиц серебра контролировали по появлению плазмонного пика в электронных спектрах мицеллярного

раствора и водной дисперсии, которые регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в области 300-600 нм. Полоса плазмонного поглощения, для наночастиц серебра в водной дисперсии - 399 нм; для мицеллярного раствора - 407 нм [3]. Небольшое смещение плазмонного пика, в область коротких длин волн, для водной дисперсии обусловлено, вероятно, изменением полярности среды вблизи поверхности наночастицы.

По данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) был найден максимум распределения наночастиц серебра по размерам – 2,5 нм [3]. Измерения проводили на дифрактометре SAXSessmc² (AntonPaar, Австрия) в режиме линейной коллимации (CuK_α с длиной волны 0,154 нм), в диапазоне, соответствующем объектам с размерами от 0,12 до 100 нм.

Полученная и исследованная водная дисперсия применялась для модификации поверхности талька наночастицами серебра. Модифицированный тальк анализировали с использованием физических методов.

Данные энергодисперсионных спектров, полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL 6610LV, подтверждают наличие на поверхности талька «вкраплений» серебра (около 1,87%).

Фазовый анализ проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре GBC ЕММА. Из дифрактограмм рентгенофазового анализа (рис.) видно, что рефлексы модифицированного талька, в отличие от исходного, значительно уширены и имеют большую интенсивность.

Наблюдаемые изменения в дифрактограмме модифицированного талька обусловлены наличием сорбированных наноразмерных частиц серебра, средний размер которых можно определить из области когерентного рассеивания (ОКР) по формуле Дебая-Шеррера (1) [4]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Здесь D - размер ОКР, нм; λ - длина волны рентгеновского излучения (λ=0,154 нм); θ - дифракционный угол, град.; β - уширение линии, град., и находили по формуле [5]:

$$\beta = B - b, \quad (2)$$

где B – экспериментально найденная ширина линии (в шкале 2θ);

b – ширина линии стандарта (в шкале 2θ).

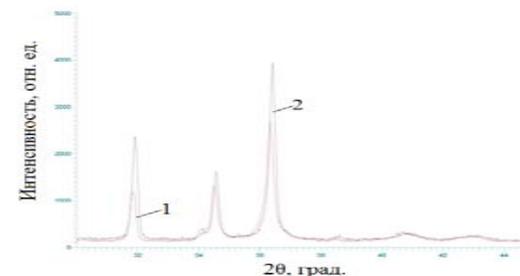


Рисунок 1. Дифрактограммы рентгенофазового анализа: 1 – исходного талька; 2 – талька, модифицированного наночастицами серебра

Средний размер наночастиц серебра, найденный по области когерентного рассеивания, составил 2,7 нм, что согласуется с результатами, полученными методом МУРР.

Таким образом, результаты проведенной работы показали возможность модификации поверхности талька наночастицами серебра. Модифицированный тальк предложен в качестве нового наноматериала для дальнейших структурных и микробиологических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крутяков Ю.А, Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. Вып. 3. С. 242 – 269.
2. Егорова Е.М., Ревина А.А. и др. // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 10. С. 1620 – 1625.
3. Борщ Н.А., Агеева Л.С. // Инновационное развитие современной науки. Сборник статей Международной научно-практической конференции. 2015. Т. 2. С. 27-29.
4. Шаляпина А.Я., Хохлов Э.М. и др. // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №6. С. 102 – 104.
5. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов. - Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова. 2010. 58 с.

УДК 541.135.543.253

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И АКТИВНОСТЬ РАСТВОРЯЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ ГЕТЕРОГЕННОГО СПЛАВА В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Б.И. Кашкаргов¹, Е.Ю. Мощенская², Ю.В. Рублинецкая²,
В.В. Слепушкин²

¹Экспертно-исследовательское отделение №1 (ЭКС региональный филиал ЦЭКТУ г. Нижний Новгород), Самара

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, e-mail: physchem@samgtu.ru; lmos@rambler.ru

Предлагаются новые выражения для коэффициентов активности растворяющейся фазы и градуировочных характеристик $i=f(C)$ для процесса анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях локальной вольтамперометрии.

This article proposes a new expression for the activity coefficient of dissolving phase and calibration curves $i=f(C)$ for the process of anodic dissolution of heterogeneous alloys in the local voltamperometry.

Исследование процесса анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА) основано на регистрации парциального тока растворения фазы гетерогенного сплава и построении диаграмм «состав-свойство» [1]. Коэффициенты активности зависят от того, в каком соотношении компоненты сплава переходят в раствор в процессе анодного растворения. Ранее [1-3] для определения коэффициентов активности фазы гетерогенного сплава расчет коэффициента активности осуществлялся по уравнению:

$$f_i = \frac{N_i^{p-p}}{N_i^{cni}} \tag{1}$$

где N_i^{p-p} - молярная доля компонента в растворе (находится из гибридной вольтамперной кривой, на третьей стадии поляризации [1]), N_i^{cni} - молярная доля компонента в сплаве (заведомо известная величина).

Указанный способ достаточно трудоёмкий и отличается длительностью осуществления. Нами предложено новое выражение

для коэффициента активности:

$$f_A = \frac{C_A + C_B \cdot \frac{M_A}{M_B}}{C_A + C_B \cdot (a' \cdot C + b')} \tag{2}$$

где M_A, M_B - молекулярные массы компонентов, г/моль; $a' = a \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$; $b' = b \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$. Если проанализировать уравнение (2), то при $C_A \rightarrow 100$, $f_A \rightarrow 1$, а при $C_A \rightarrow 0$, $f_A \rightarrow f_{0,A} = \frac{1}{b'} \cdot \frac{M_A}{M_B}$, то есть к постоянной

величине - коэффициенту активности компонента при бесконечно малой концентрации ($f_{0,A}$), $b = \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{M_A}{M_B}$.

Зная коэффициенты активности можно рассчитать активность (a_{ϕ_i}) растворяющейся фазы:

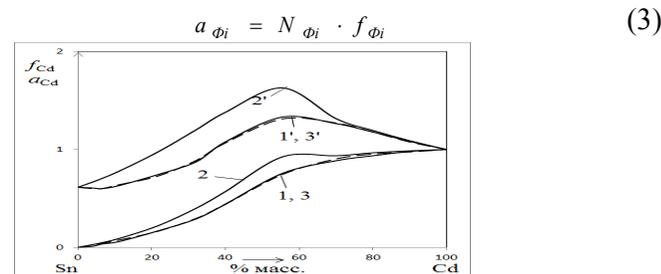


Рисунок 1. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Sn при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии. 1, 2, 3 - ур. (1) и (3), (2) и (3), (5) и (3) соответственно. 1', 2', 3' - ур. (1), (2) и (5) соответственно

Предложены новые уравнения градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов. Для двухкомпонентной системы А-В:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot a_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot a_B \tag{4}$$

Кроме того, коэффициенты активности компонентов можно рассчитать из соотношения (4), используя экспериментальные данные по токам растворения фаз сплава [1]:

$$f_A = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{i_A}{I_A^{\max}} \text{ и } f_B = \frac{1}{N_B} \cdot \frac{i_B}{I_B^{\max}} \tag{5}$$

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot (1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_A)} \quad (6)$$

Таблица 1. Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-олово при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии M_{Cd}=112,41 г/моль; M_{Sn}=118,71 г/моль; γ_{Cd}=8,65г/см³; γ_{Bi}=7,31г/см³; a'=-0,026 1%; b'=1,543 (при 0÷70% массCd); a'=-0,0019 1%; b'=0,293 (при 70÷100% масс Cd)

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, f _{Cd}		
		Ур. (1)	Ур. (2)	Ур. (5)
4,0	0,042	0,262	0,668	0,500
6,5	0,068	0,500	0,704	0,541
11,0	0,115	0,504	0,775	0,639
21,5	0,224	0,742	0,970	0,727
32,0	0,332	0,873	1,199	0,886
40,0	0,413	1,179	1,380	1,068
55,5	0,568	1,332	1,629	1,313
70,0	0,711	1,245	1,316	1,270
80,0	0,808	1,157	1,195	1,180
90,0	0,906	1,083	1,090	1,076

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания СамГТУ в сфере научной деятельности по проекту № 1778.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.
2. Рублинецкая Ю.В. // Изв. Самарского научного центра РАН. Спец. выпуск «Химия и хим. технология». 2004. С. 40-48.
3. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Муковника Г.С. и др. // Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. №5. С. 80-82.

УДК 628.5

ВЫБИРАЕМОСТЬ КРАСИТЕЛЯ ПРЯМОГО БИРЮЗОВОГО ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫМ МАТЕРИАЛОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ИСПОЛЬЗУЕМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

С.Э. Голощанова

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
e-mail: goloshanova.svetlana@yandex.ru

Рассмотрено влияние типа электролита на выбираемость красителя прямого бирюзового хлопчатобумажным материалом.

The influence of the type of electrolyte selectable direct dye turquoise cotton material.

Прямые красители используют при колорировании текстильных материалов в диапазоне цветов от лимонно-желтого до черного, при этом ткани приобретают окраску хорошей яркости.

Крашение красителем прямым бирюзовым – динатриевая соль дисульфатотетрабензотетразапорфинмеди – хлопчатобумажного материала проводили в красильной ванне, содержащей (% от массы материала): красителя-3, щелочного реагента-2, электролита-20.

Крашение начинают при температуре 40°С при модуле ванны 50. Затем раствор нагревают в течение 15 мин до температуры 70°С и добавляют половину указанного количества электролита, красят 15 мин. Далее добавляют вторую половину электролита и красят в течение 30 мин. По ходу крашения отбирают пробы на анализ содержания красителя в ванне.

В качестве электролита при крашении хлопчатобумажной ткани прямым бирюзовым были исследованы хлорид натрия, сульфат натрия, сульфат меди, сульфат аммония.

На рисунке представлены кинетические кривые выбираемости прямого бирюзового при крашении в присутствии различных электролитов. Анализ полученных зависимостей позволяет говорить, что использование глауберовой соли приводит к более высоким значениям выбираемости красителя текстильным материалом (0,62 г/л), чем использование хлорида натрия в качестве электролита (0,5 г/л), но еще более высокие результаты наблюда-

ем при использовании других электролитов, таких как сульфат аммония (1,02 г/л) и сульфат меди (1,14 г/л).

Качество окраски характеризуется не только показателями выбираемости, но и устойчивостью к различным физико – химическим воздействиям (таблица 1).

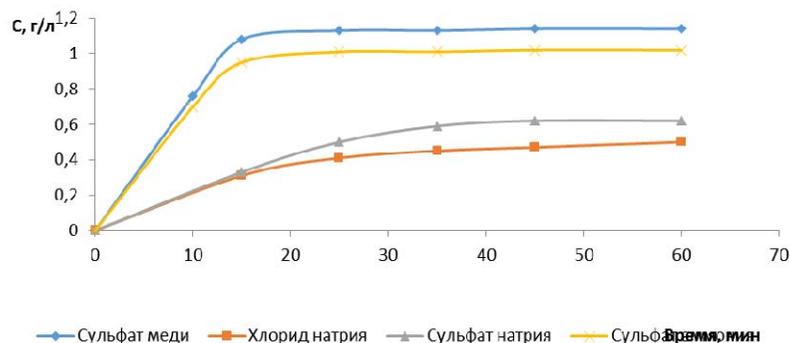


Рисунок 1. Кривые выбираемости красителя прямого бирюзового в присутствии разных электролитов

Таблица 1. Баллы устойчивости окраски окрашенных образцов к физико – химическим воздействиям

Воздействие балл Электролит	Трение		Глажение			Стирка
	Мокрое	Сухое	Сухое	С запариванием	Влажное	
Хлорид натрия	4	4	5	4	4	1
Сульфат натрия	4	5	5	4	4	2
Сульфат меди (II)	4	5	5	4	4	1
Сульфат аммония	4	5	5	4	4	2

В таблице 2 представлены данные закрашиваемости смежной ткани. Из полученных данных можем сделать вывод, что окраска хлопчатобумажной ткани, полученная при крашении прямым бирюзовым, не устойчива к влаге (особенно низкие результаты по-

лучились при стирке). При стирке большинство красителя переходит на смежную ткань, что подтверждают баллы, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Баллы по закрашиваемости смежной ткани

Воздействие балл Электролит	Трение		Глажение			Стирка
	Мокрое	Сухое	Сухое	С запариванием	Влажное	
Хлорид натрия	4	4	5	4	3	2
Сульфат натрия	4	5	5	3	3	1
Сульфат меди (II)	4	4	4	3	3	1
Сульфат аммония	4	4	4	3	3	1

Окраска ткани устойчива к сухим воздействиям, таким как сухое трение, сухое глажение.

УДК 546.650 : 547.77 : 548.3 : 535.375

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ
С ДИАЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-
ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА**

З.З.Бекирова

Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского,
Симферополь, Россия, e-mail: z.z.bekirova@gmail.com

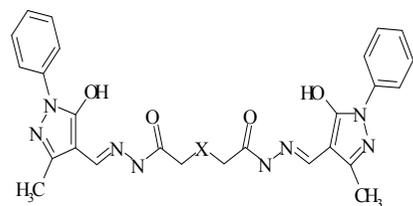
Изучены свойства спейсерированных биядерных комплексов лантанидов с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Отличительной чертой комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. В спектрах люминесценции комплексов Sm(III) и Nd(III) с исследуемыми лигандами наблюдаются характерные узкие полосы излучения. Магнетохимические исследования комплексов Gd(III) и Dy(III) показывают наличие антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами.

The thesis is dedicated to the study of the properties of binuclear lanthanide complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one acylbishydrazones.

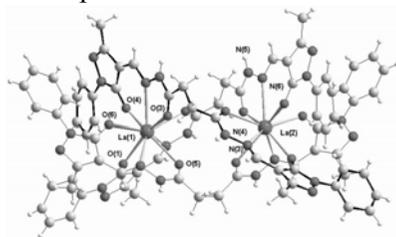
The composition and structure of compounds were studied by elemental, thermal and X-ray analysis and IR-spectroscopy. A distinctive feature of the investigated compounds is the presence of two coordination polyhedrons linked by three aliphatic spacers. Narrow emission peaks were observed in the luminescence spectra of neodymium and samarium complexes. According to the results of magnetic measurements, the paramagnetic centers have a weak antiferromagnetic exchange interaction in binuclear Gd(III) and Dy(III) complexes.

Значительный интерес к исследованию координационных соединений лантанидов связан с возможностями их применения в биохимии, технике, медицине. В настоящей работе описаны результаты исследования комплексов лантана и некоторых лантанидов (Nd^{III}, Sm^{III}, Eu^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}) на основе диацилдигидразонов 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H₄L) общей формулой [Ln₂(H₂L)₃]·Solv.

Координационные соединения получены реакцией взаимодействия ацилдигидразона с солью лантанида в присутствии пиридина как основания. Состав и строение соединений установлены методами элементного, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов, а также ИК-спектроскопии.



X = (CH₂)₁₋₄, O, NH, S



Структура комплекса La^{III} (n=2)

Комплексы имеют биядерное строение. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и атомов кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя спейсерами. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма.

Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. Гибкая структура полиметиленовых мостиков позволяет им упаковываться с образованием тройного

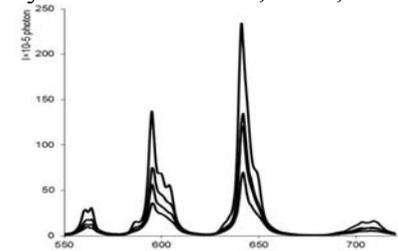
геликата (тройной спирали). Закручивание спейсеров в спираль приводит к развороту хелатных узлов бинуклеирующего лиганда друг относительно друга. При этом угол разворота заметно возрастает при увеличении длины спейсера.

Комплексы европия и тербия люминесцентно не активны. Твердые образцы исследуемых координационных соединений самария(III) и неодима(III) люминесцируют в характерных для данных катионов областях спектра: $\lambda_{\text{max}} = 564\text{-}566, 597\text{-}602, 644\text{-}646$ нм для Sm(III) и $872\text{-}874, 902\text{-}904, 1056\text{-}1059$ нм для Nd(III). При этом четко прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера. Увеличение длины спейсера вначале приводит к возрастанию интенсивности люминесценции, которая начинает уменьшаться, пройдя через максимум при n = 2 (Sm) или 3 (Nd). Данную закономерность можно объяснить переносом части энергии возбуждения на колебания гибкого полиметиленового спейсера. Значительный вклад в процессы тушения люминесценции может вносить рассеивание энергии возбуждения на валентных колебаниях CH₂-групп. Таким образом, использование углеводородного спейсера позволяет регулировать светимость однотипных комплексов самария и неодима. Введение гетероатома в алифатический спейсер слабо влияет на люминесцентные свойства комплексов самария, но заметно отражается на интенсивности люминесценции комплексов неодима.

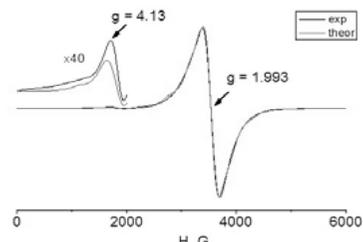
Магнетохимические исследования комплексов гадолиния с диацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-она показывают наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами ($-J = 0,02 - 0,08$ см⁻¹). Небольшое значение обменного параметра обусловлено глубоким расположением 4f-электронов в электронной оболочке центрального атома. Интенсивность обменных взаимодействий отчетливо зависит от длины алифатического спейсера и его природы. Увеличение расстояния между центральными атомами приводит к монотонному увеличению абсолютного значения величины обменного параметра от $-0,022$ при n = 1 до $-0,031$ при n = 4. Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к уменьшению величины J до $-0,078$.

Комплексы диспрозия имеют типичное для данного иона маг-

нитное поведение. Для комплексов с алифатическим спейсером при фиксированном значении g -фактора наилучшее приближение достигается при следующей величине параметра расщепления в нулевом поле $\Delta = 0,022-0,025 \text{ см}^{-1}$.



Спектры люминесценции комплексов Sm^{III}



Спектры ЭПР комплексов Gd^{III}

Использование g -фактора, как варьируемого параметра, приводит к близким результатам ($g = 1,197-1,213$, $\Delta = 0,0840-0,0920 \text{ см}^{-1}$). Учет межионного взаимодействия приводит к ухудшению согласования с экспериментальными данными, но позволяет оценить энергию молекулярного поля zJ' как $-0,06 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta = 0,236 \text{ см}^{-1}$). Введение гетероатомов в полиметиленовый спейсер по-разному влияет на магнитное поведение комплексов. Так, комплекс на основе оксодиуксусной кислоты характеризуются такими же значениями параметров Δ и zJ' . Для комплекса с ацилдигидразоном тиодиуксусной кислоты наблюдаются заметные отличия. Максимально отличаются магнитные параметры для комплекса на основе дигидраза иминодиуксусной кислоты. Исследование АС-магнитной восприимчивости комплекса диспрозия на основе ацилдигидраза иминодиуксусной кислоты показывает способность исследуемых координационных соединений к проявлению свойств молекулярного магнита.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что использование эффектов спейсирования координационных полиэдров в комплексах лантанидов с ацилдигидразами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она позволяет управлять их люминесцентными и магнитными свойствами.

УДК 544.653:544.016:544.313.2.031

THE POTENTIAL – pH DIAGRAM FOR Fe – H₂O SYSTEM

P.A. Nikolaychuk

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia, e-mail:
npa@csu.ru

Thermodynamic information on aqueous iron species is systematized. The reactions between various species are discussed. The activity – pH diagram for Fe^{III} species and the revised potential – pH diagram of Fe – H₂O system at 25°C, 1 bar and $a_{[\text{Fe}]} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ are plotted.

Систематизирована термодинамическая информация о водных растворах железа. Обсуждены реакции. Приведены pH диаграммы Fe^{III} и потенциал – pH для диаграммы Fe - H₂O при температуре 25°C, 1 бар и $a_{[\text{Fe}]} = 10^{-6} \text{ моль л}^{-1}$.

Aqueous chemistry of iron is studied very widely. Several papers were focused on plotting a Pourbaix diagram for iron. However, the diagrams presented in various sources [1–3] aren't consistent with each other. This paper aims to collect and analyze available data on Gibbs energies of formation of iron species and revise the diagram.

Elemental iron has bcc lattice at standard conditions. Iron forms two well-known oxides, Fe_3O_4 and Fe_2O_3 [4]. Iron monoxide FeO is thermodynamically unstable and decomposes spontaneously according to the reaction $4\text{FeO}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{bcc}) + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$. Since iron can form mixed oxides with oxidation state equal to IV [5], it is interesting to make thermodynamic prediction of oxidation properties of hypothetical compound “ FeO_2 ”. The standard Gibbs energy of formation of “ FeO_2 ” was estimated using methods proposed earlier [6, 7]. In aqueous solution iron forms a variety of unhydrolyzed and hydrolyzed species with oxidation degrees II (Fe^{2+} , FeOH^+ , HFeO_2^- , FeO_2^{2-}), III (Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$) and VI (FeO_4^{2-}). Polymerized species like $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ and $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ and oxyhydrate FeOOH aren't considered. The standard Gibbs energies of formation used in calculations are presented in Table.

Calculations show that domains of thermodynamic stability of Fe^{II} species with respect to pH don't depend on activities of ions in solution. However, in diluted media, when $a_{[\text{Fe}]} < 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$, the domain

of stability of Fe_3O_4 vanishes and FeOH^+ is oxidized directly to HFeO_2^- .

Table - The standard Gibbs energies of formation of iron species.

Compound	$\Delta_f G_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1}$	Reference	Compound	$\Delta_f G_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1}$	Reference
$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s})$	-1 014 160	[8,9]	$\text{FeOH}^{2+} (\text{aq})$	-244 800	[3]
$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s})$	-742 200	[8,9]	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ (\text{aq})$	-427 800	[3]
" FeO_2 " (s)	-360 000	[6,7]	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$	-842 200	[10]
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	-86 600	[3]	$\text{HFeO}_2^- (\text{aq})$	-405 800	[3]
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$	-12 100	[3]	$\text{FeO}_2^{2-} (\text{aq})$	-295 300	[9]
$\text{FeOH}^+ (\text{aq})$	-290 000	[3]	$\text{FeO}_4^{2-} (\text{aq})$	-352 300	[3]

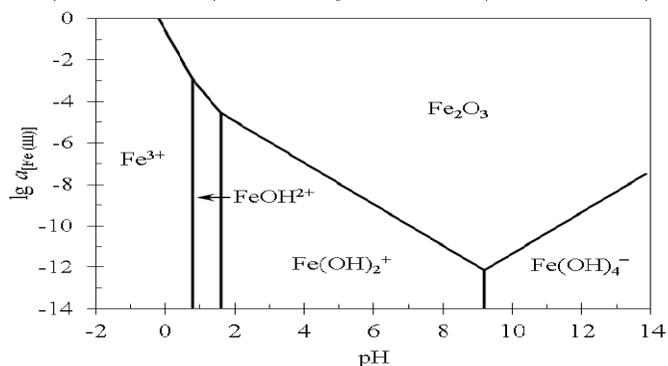


Figure 1 - The activity – pH diagram for Fe^{III} species

Figure 1 shows the predominance diagram of Fe^{III} species. The following order of oxidation is possible depending on ion activities:

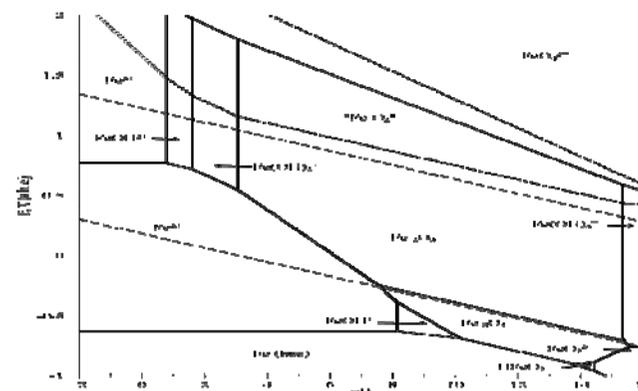
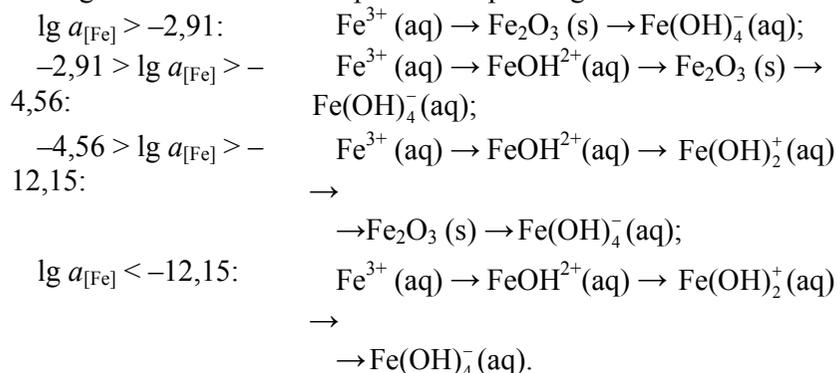


Figure 2 - The potential – pH diagram for $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ system

In very diluted solutions the domain of stability of solid Fe_2O_3 also vanishes. Calculations show that among all Fe^{VI} species only FeO_4^{2-} is thermodynamically stable. The revised potential – pH diagram of $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25°C , 1 bar and $a_{[\text{Fe}]} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ is presented at Figure 2. Dashed lines represent the hydrogen and oxygen electrodes and border the domain of electrochemical stability of water at atmospheric conditions. Dotted lines border the hypothetical domain of stability of " FeO_2 ". It isn't thermodynamically stable at standard conditions and doesn't form a separate oxide layer.

REFERENCES

1. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Open file report № 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 2005.
2. Brookins, D. G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Berlin: Springer, 1987.
3. Schweitzer, G. K., Pesterfield, L. L. The aqueous chemistry of the elements. Oxford: Oxford University Press. 2010.
4. Phase diagram – Web. FactSage Database.
5. Cotton, F. A., Wilkinson, G. Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text. New York: Wiley. 1965.
6. Nikolaychuk, P. A., Tyurin, A. G. Abstracts of the XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2011). Vol. 2. Samara: Samara State Technical University. 2011. P. 16 – 17.

7. Nikolaychuk, P. A., Tyurin, A. G. Abstracts of the XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2011). Vol. 2. Samara: Samara State Technical University. 2011. P. 17 – 18.

8. Chase, M. W. Jr et al.// Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1985. Vol. 14. Suppl. 1.

9. Wagman, D. D. et al. //Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1982. Vol. 11. Suppl. 2.

10. Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J. Standard potentials in aqueous solutions. New York: Marcel Dekker Inc. 1985.

УДК 669

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М.А. Зубарев

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail:kou747@gmail.com*

Изучена динамика накопления электроэрозионных алюминиевых порошков, полученных в водной среде.

The article presented to study the dynamics of accumulation EDM aluminum powders obtained in an aqueous medium.

Среди особо важных промышленных неорганических веществ алюминию, его соединениям и сплавам принадлежит одно из ведущих мест. Благодаря уникальным свойствам они находят широкое применение в различных областях науки и техники. На их основе изготавливают катализаторы, сорбенты, керамические, вяжущие и многие другие материалы. Разнообразие функциональных возможностей, например, оксида алюминия определяется его полиморфизмом и широким спектром поверхностных свойств [1].

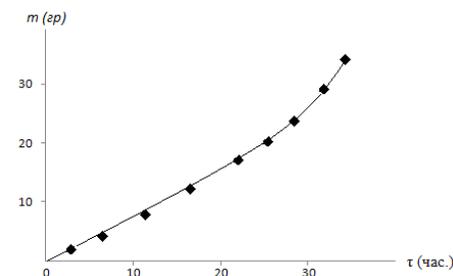


Рисунок 1. Прирост массы алюминиевого порошка в процессе ЭЭД в единицу времени при электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 23,5,5 мкФ, напряжение 100 В, частота следования импульсов 100 Гц

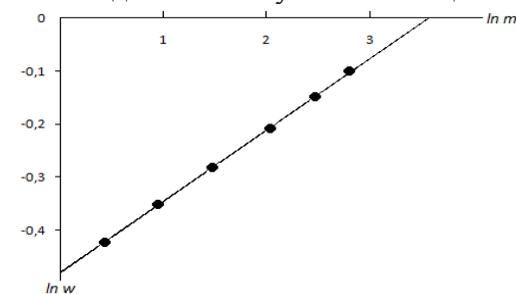


Рисунок 2. Зависимость логарифма скорости от логарифма массы для определения динамики накопления алюминиевых порошков

Известен способ получения оксида алюминия путем электрического взрыва алюминиевой проволоки в воздухе. Способ основан на джоулевым разогреве и взрывном испарении проволоки в кислородсодержащей среде при пропускании по ней импульса электрического тока. Также известен способ получения порошка оксида алюминия путем электрического взрыва алюминиевой проволоки в воздухе, принятый за прототип, в котором введенная в проволоку джоулева энергия меньше энергии сублимации металла. Известный способ позволяет получать порошок с площадью удельной поверхности до 50 м²/г за счет горения и дополнительного диспергирования алюминиевых капель, образующихся в данном режиме [2].

Нами проводилось изучение динамики накопления алюминиевых порошков, полученных из отходов алюминиевой проволоки

методом электроэрозионного диспергирования в воде дистиллированной. Процесс получения алюминиевых порошков проводили на установке для получения нанопорошков из токопроводящих материалов [3-5].

Отходы алюминиевой проволоки загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью - дистиллированной водой. Процесс проводили при следующих электрических параметрах установки: емкость разрядных конденсаторов 4,5-23,5 мкФ, напряжение 100 ... 200 В, частота следования импульсов 100 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами произошло разрушение материала отходов с образованием дисперсных частиц порошка. Данные, представленные на рисунке 1, обработаны методом графического дифференцирования, и на их основе построена логарифмическая кривая (рис. 2).

Из данных, представленных на рисунке 2, следует, что динамика накопления алюминиевых порошков алюминиевых электроэрозионных порошков подчиняется уравнению: $W=0,62 \cdot m^{7.5}$. Анализ кинетических параметров процесса помогает прогнозировать выход порошка в процессе ЭЭД.

Установлено что в целом процесс обладает множеством преимуществ перед другими методами переработки алюминиевых отходов - такими как низкая энергоёмкость, экологическая чистота, возможность получения особо чистых материалов за короткие промежутки времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брукхофф И., Линеен Б.Г. Исследование структуры адсорбентов и катализаторов. - В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Линсена Б.Г. М.: Мир. 1973. 204 с.
2. Смирнов В.К. и др. Способ получения порошка гидроксида алюминия (варианты) и способ получения оксида алюминия. Патент РФ №2432318. 27.10.2011.
3. Агеев Е.В. и др. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов. Патент РФ № 2449859. 10.05.2012.
4. Агеев Е.В. и др. // Инженерный журнал с приложением. 2014. № 10. С. 3-6.
5. Агеев Е.В. и др. // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. С. 85-90.

УДК 621.357.7

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

В.И. Балакай, Н.А. Сопина, О.Э. Цевменко

*Южно-Российский государственный
политехнический университет*

*(НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия,
e-mail: balakaivi@rambler.ru*

Показана возможность повышения скорости электроосаждения никелевых покрытий из электролитов, содержащих наносоединения электроосаждаемого металла.

The article presents the possibility of increasing the speed of nickel plating from the electrolytes containing nano-compounds of the electrodeposited metal.

В последние годы разработан и нашел практическое применение новый способ интенсификации электроосаждения металлов и сплавов из электролитов, в которых восстановление протекает одновременно из простых и(или) комплексных ионов, а также наночастицы электроосаждаемого металла [1]. Интенсификация электроосаждения из электролитов, содержащих наночастицы соединений электроосаждаемого металла, не требует прокачивания или перемешивания, увеличения концентрации компонентов и температуры электролита, использования новой аппаратуры, оборудования и устройств. Таким образом, не является материалоемкой и энергоемкой. При этом электроосаждение из таких электролитов позволяет увеличить скорость нанесения металлов и сплавов по сравнению с истинными растворами на порядок и выше.

В предлагаемом способе скорости электроосаждения иногда во много раз превышают предельную плотность тока диффузии лишь за счет изменения состава и концентрации компонентов в электролите, способа приготовления и режимов электролиза, приводящих к принципиальным изменениям во времени электролиза в прикатодном слое (т.е. в трудноразмещиваемой части диффузионного слоя).

Наночастицы соединений металла разной степени устойчивости могут возникать в электролитах при их приготовлении, при

растворении анодов, при гидролизе, а также за счет вторичных реакций на катоде, например, подщелачивания приэлектродного слоя в результате параллельной реакции выделения водорода, диссоциации комплексов и т.д. Такие наночастицы в электрическом поле катода (в той части диффузионного слоя, где скорость перемешивания обычно стремится к нулю) в определенных оптимальных случаях рассматриваем как систему подвижных пор, в которой возникают равновесные и неравновесные электрокинетические явления (электроосмос, диполофорез, диффузиофорез и т.д.).

Показано [2], что в качестве системы пор можно рассматривать не только мембрану с непрерывным жестким каркасом, но также и суспензию, золь, эмульсию. В нашем случае такая система возникает, когда наночастицы соединений электроосаждаемого металла электрофоретически переносятся к катоду и восстанавливаются на нем вместе с ионами, вызывая за счет возникающих электрокинетических явлений эффективное размешивание, в том числе и непосредственно прилегающей к катоду части диффузионного слоя. А это должно приводить к интенсификации процесса электроосаждения и повышению предельно допустимых плотностей тока при нанесении металлических покрытий. Эффективное размешивание трудно размешиваемой части диффузионного слоя возникает, по-видимому, не в любом случае восстановления наночастиц, а лишь при выполнении определенных условий, включающих оптимальную дисперсность, однородность системы, расстояние между наночастицами в ней, определенную ее устойчивость и др.

Низкая концентрация компонентов в электролитах, содержащих наночастицы электроосаждаемого металла, не только улучшает экологию в случае их применения, но должна способствовать увеличению вклада упомянутых выше электрокинетических явлений в процесс электроосаждения. Все это может способствовать дальнейшему использованию электролитов, содержащих наночастицы соединений электроосаждаемого металла, в промышленности.

На основе выдвинутых положений разработаны электролиты никелирования, позволяющие при содержании в таких электролитах всего 25 г/л ионов никеля довести допустимую скорость электроосаждения никеля при температуре 40°C до 1,2 мкм/мин

без перемешивания и перекачивания раствора.

В качестве основного компонента ванн выбран хлорид никеля. Электролит не должен включать в больших количествах многозарядные анионы, в том числе ионы сульфата. Во-первых, в их присутствии устойчивость наночастиц соединений никеля снижается. Во-вторых, при осаждении гидроксида и основных солей металла в присутствии избытка соли влияние последней сказывается по-разному, в зависимости от аниона соли. В случае, если исходная соль – хлорид, наночастицы, выпадающие при подщелачивании раствора, заряжены положительно. Если же исходная соль сульфат, получаются отрицательно заряженные наночастицы [3], что неблагоприятно для интенсификации катодного процесса.

Однако в электролитах, содержащих наночастицы соединений электроосаждаемого металла, должны присутствовать определенные количества двухзарядных или трехзарядных анионов. Показано, что получение наночастицы гидроксидов и основных солей металлов в качестве катализаторов лучше всего из растворов, содержащих однозарядные анионы. Но наночастицы одинаковой формы и размеров получаются при этом только в присутствии некоторого количества многозарядных анионов, что подтверждено электрономикроскопическими исследованиями [4]. Такие наночастицы, в отличие от полидисперсных, имеют возможность более полного восстановления на катоде с образованием металлического покрытия. При этом снижаются внутренние напряжения и хрупкость покрытий, которые считались недостатком для хлоридных электролитов никелирования.

При изучении разработанных электролитов наблюдали возрастание предельно допустимых плотностей тока в присутствии борной кислоты. Интенсификация никелирования в присутствии борной кислоты обсуждалась для электролита Уоттса [5]. По данным работы борная кислота не является буфером и в ее присутствии снижается перенапряжение выделения никеля, отсутствует параллельная реакция выделения водорода, рН на границе металл-раствор не изменяется.

В хлоридном электролите введение борной кислоты приводит к резкому увеличению предельно допустимых плотностей тока, особенно при температуре 40°C. По-видимому, интенсификация

никелирования в данном случае связана с образованием нерастворимых соединений никеля с борной кислотой и влиянием наночастиц этих соединений на процесс электроосаждения никеля, как это описано ранее. При 40°C это влияние возрастает благодаря гидролизу солей никеля и изменению при этом состава наночастиц в объеме раствора и прикатодном слое при никелировании.

Проведено сравнение потенциодинамических кривых при 20 и 40 °С, соответственно, для хлоридных электролитов блестящего никелирования с добавлением борной кислоты и без борной кислоты, но с добавкой трехзарядного аниона. Концентрация хлорида никеля шестиводного для всех изученных составов электролитов 100 г/л. В этом случае добавление трехзарядного аниона более благоприятно для увеличения скорости процесса. При введении в низкоконцентрированный хлоридный электролит никелирования трехзарядного аниона увеличиваются предельно допустимые плотности тока с высоким выходом по току никеля, а покрытия получаются блестящими, с низкими внутренними напряжениями.

Приведенные данные позволяют рекомендовать разработанный хлоридный электролит блестящего никелирования для внедрения в производство, что позволит не только сократить материальные и энергетические затраты на проведение технологического процесса никелирования при сохранении производительности нанесения никелевых покрытий, но и снизить загрязнение окружающей среды, улучшить условия труда и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И. Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов // Итоги науки и техники / ВИНТИ. М.: 1990. Т. 33. С. 50 – 85.
2. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л.: Изд-во ЛГУ. 1973. 196 с.
3. Жуков И.И. Электроосмотические явления на гидроокисях металлов // В кн.: Избранные труды. – Л.: Изд-во АН СССР. 1952. С. 297 – 307.
4. Matijevic E. Preparation and properties of monodispersed metal hydrous oxide latices. – In the book: Trends in electrochemistry. 1976. 191 p.

5. Hoare J.P. On the role of boric acid in the Watts bath // J. Electrochem.Soc. 1986. Vol.133. P. 2491 – 2494.

УДК 621.327

КОМПОЗИЦИОННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-БОР

В.И. Балакай, А.В. Арзуманова, А.В. Ткаченко

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия,
e-mail: balakaivi@rambler.ru*

Разработан хлоридный электролит для нанесения композиционного электролитического покрытия на основе сплава никель-бор содержащий наночастицы фторопласта. Исследованы физико-механические свойства данного покрытия.

Chloride electrolyte for nickel-boron based composite electrolytic plating, containing fluoroplastic nanoparticles is developed. Physical and mechanical properties of the coating are investigated.

Износ конструкционных сплавов является главным фактором снижения надежности и срока службы деталей. Интенсивный износ деталей машин при трении приводит к большим затратам на ремонт, изготовление запасных частей, простоя оборудования во время ремонта и др. В связи с этим созданию материалов электрохимическими методами, обладающих высокой износ- и коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения, уделяется большое внимание. Наиболее перспективными для упрочнения узлов сухого трения являются покрытия типа металл-тугоплавкие частицы-самосмазываемые частицы. Поэтому самосмазываемые и износостойкие композиционные электролитические покрытия, все больше и больше находят применение на практике.

Известен электролитический сплав никель-бор, который предлагается использовать в машиностроении для увеличения срока службы и восстановления деталей машин и механизмов [1]. Он отличается повышенной твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью, что позволяет использовать их для упрочне-

ния поверхности деталей.

Для увеличения износостойкости таких покрытий было предложено в состав сплава вводить фторопластовую эмульсию (ФЭ).

На основании электролита для нанесения сплава никель-бор разработан электролит для нанесения электролитического композиционного покрытия никель-бор-фторопласт состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 200 – 250, сульфат никеля семиводный 2,5 – 5,0, борная кислота 30 – 40, хлорамин Б 0,5 – 1,5, 1,4-бутиндиол 0,2 – 0,8 мл/л, дикарбоундекарборат калия 1,5 – 4,0, ФЭ 0,1 – 0,8. Режимы электролиза: рН 1,0 – 5,5, температура 18 – 40°C, катодная плотность тока 0,5 – 12 А/дм², перемешивании 80 – 120 об/мин.

Значения физико-механических свойств композиционного покрытия никель-бор-фторопласт и сплава никель-бор [1] приведены в табл. 1. Наличие ФЭ в электролите позволяет наносить композиционное покрытие с более высокой износостойкостью. Как видно из табл. 1, износостойкость композиционного покрытия никель-бор-фторопласт превышает износостойкость сплава никель-бор в 1,6 – 2,2 раза при сохранении остальных физико-механических свойств покрытий. Это позволяет расширить область применения композиционного покрытия никель-бор-фторопласт в качестве износостойкого покрытия на тех или иных производствах.

Испытания коррозионной стойкости покрытий никель-бор-фторопласт, никель-бор, осажденных из электролитов приведенных выше, и никель из хлоридного электролита [2] проводили с помощью метода «Согodcote» проводимых параллельно на трех одинаковых образцах покрытых при одинаковых условиях. Площадь прокорродировавших участков, визуальнo видимых на поверхности образцов, относили к единице поверхности образца. Очевидно, что композиционные покрытия никель-бор-фторопласт по коррозионной стойкости превосходят покрытия никель-бор и чисто никелевые покрытия.

Исследована морфология покрытий никель-бор и никель-бор-фторопласт. При переходе от сплава никель-бор к композиционному покрытию никель-бор-фторопласт микрофотография поверхности осадков меняется. В отличие от сплава, композиционное покрытие имеет шероховатую поверхность, микровыступы

которой очевидно образуются при заращивании частиц дисперсной фазы.

Таблица 1. Физико-механические свойства покрытий

Характеристики электролита и покрытий никель-бор и никель-бор-фторопласт	Показатели электролитов и покрытий	
	никель-бор-фторопласт	никель-бор
Износостойкость в условиях граничного трения со сталью Ст 45 при нагрузке 20 – 30 кгс/см ² , мкм/ч	0,52 – 0,84	1,18 – 1,31
Микротвердость, ГПа	6,6 – 7,3	7,8 – 8,7
Внутренние напряжения, МПа	280 – 345	255 – 320
Пористость при толщине 6 мкм, пор/см ²	0 – 2	1 – 3
Сцепление с основой из стали, меди и ее сплавов	Удовлетворяет ГОСТ 9.302-88	
Содержание бора, мас. %	0,7 – 2,5	1,0 – 2,8
Содержание фторопласта, мас. %	0,08 – 0,7	–
Выход по току, %	97 – 98	94 – 97

Анализ состава композиционного покрытия показал наличие в осадках фтора. Включение дисперсных частиц в покрытия приводит к структурным изменениям металлической матрицы, что сказывается на свойствах осадков. Увеличение износостойкости вероятно связано с тем, что фторопласт, который при электроосаждении включается в осадок, выполняет функции сухой смазки, размазываясь при трении по поверхности изделий. Структурные изменения в композиционных покрытиях приводят также к увеличению коррозионной стойкости уменьшая ток активного растворения изученных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцева И.Д., Балакай В.И., Сысоев Г.Н., Свицын Р.А., Коваленко Д.Г. // Материалы семинара. Л.: ЛДНТП. 1990. С. 59 – 62.
2. Балакай В.И., Кудрявцева И.Д., Курнакова Н.Ю., Балакай К.В., Фиронова А.М. // Материалы VIII регион. межвуз. науч.-практ. конф. Кисловодск: Изд-во филиала СевКавГТУ. 2007. С. 198 – 201.

УДК 544.723:546.56

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И КИНЕТИКА СОРБЦИИ МЕДИ (II) НА СЕЛЕКТИВНЫХ ИОНИТАХ

Е.В. Дуба, Л.Б. Островская, О.Н. Кононова

*Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия,
e-mail: eduba@yandex.ru*

Целью данной работы являлось изучение сорбционного концентрирования, а также кинетики сорбции ионов меди (II) на некоторых ионитах марки СУВВЕР и Purolite. Иониты марки СУВВЕР являются новыми отечественными сорбентами. Установлено, что их сорбционные характеристики практически не уступают таковым ионитов Purolite. Степень сорбционного концентрирования меди (II) из индивидуальных хлоридных растворов достигает 100%. Выбранные иониты обладают также хорошими кинетическими свойствами.

This present work is focused on study of sorption preconcentration of copper (II) ions as well as of their kinetics on some ion exchangers СУВВЕР and Purolite. The first are novel domestic sorbents. It is found that their sorption characteristics do not deteriorate the sorption properties of Purolite resins. The grade of copper (II) sorption preconcentration from its individual chloride solutions is 100%. The ion exchangers investigated possess also the good kinetic characteristics.

Медь является основным компонентом латуней, бронз и других сплавов. Медные катализаторы применяются в некоторых органических синтезах [1]. Также при извлечении благородных металлов из первичных и вторичных источников возникает необходимость очистки растворов этих металлов от ряда цветных металлов, в частности от меди (II).

Для выделения ионов металлов из растворов применяют различные методы, в частности, осаждение, экстракцию и сорбцию. При этом сорбционные методы концентрирования и разделения выгодно отличаются высокой эффективностью и экологической безопасностью.

В данной работе проведен поиск ионитов, проявляющих высокую селективность к извлечению Cu (II) из солянокислых растворов. Объектами исследования выбраны иониты СУВВЕР USX500B и AX400, а также Purolite A500 и S985. Это макропористые иониты (кроме AX400 гелевой структуры) на основе сти-

рола и дивинилбензола: первые три сорбента – сильноосновные аниониты, а последний – комплексообразующий анионит.

Перед использованием все сорбенты были переведены в Cl⁻ форму (аниониты) и в H⁺Cl⁻-форму (хелатный сорбент) при помощи 2 М HCl. В работе использовали растворы меди (II) с концентрацией 3,125 ммоль/л в солянокислых средах (1,0 – 4,0 моль/л). Эти условия были выбраны с целью приближения их к производственным. Концентрацию ионов меди (II) в контактирующих растворах определяли спектрофотометрическим методом с ПАР [2].

Сорбцию ионов Cu (II) исследовали в статических условиях, соотношение твёрдой и жидкой фаз 1:100, температура (20 ± 1) °С. Время установления равновесия составляло 24 ч. По полученным результатам рассчитывали параметры сорбции: обменную ёмкость сорбентов (ОЕ), степень извлечения компонентов (R), коэффициенты распределения (D).

Кинетику сорбционного концентрирования меди (II) исследовали методом «ограниченного объема» [3]. По результатам рассчитывали время полуобмена (t_{1/2}), коэффициенты диффузии (D_s) и скорости процесса.

Ионное состояние меди (II) в исследуемых солянокислых средах характеризуется тем, что в сильноокислых растворах медь присутствует в виде комплексов [CuCl₄]²⁻ [1]. Поэтому извлечение этих ионов возможно на анионитах и комплексообразующих сорбентах.

Таблица 1. Результаты по сорбционному концентрированию Cu из индивидуальных хлоридных растворов (C₀(Cu)=3,125 ммоль/л)

C(НCl), моль/л	Параметры сорбции для ионитов							
	СУВВЕР AX400		СУВВЕР USX500B		Purolite A500		Purolite S985	
	D _{ср} ±ΔD	R _{ср} ±ΔR, %	D _{ср} ±ΔD	R _{ср} ±ΔR, %	D _{ср} ±ΔD	R _{ср} ±ΔR, %	D _{ср} ±ΔD	R _{ср} ±ΔR, %
1,0	406±16	98±2	10 ⁵	100	430±17	98±2	608±24	98±2
2,0	279±11	97±3	608±24	98±2	475±19	98±2	10 ⁵	100
4,0	10 ⁵	100	517	98±2	10 ⁵	100	640±25	98±2

Из полученных результатов следует, что сорбционное концентрирование ионов Cu (II) из сильноокислых растворов на изучаемых ионитах проходило на уровне 97-100% (табл. 1).

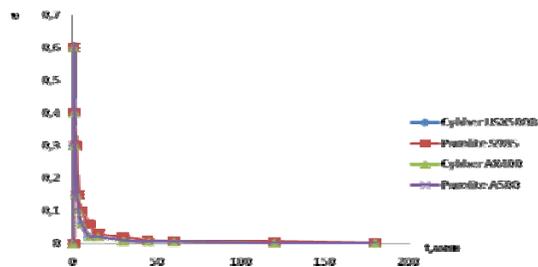


Рисунок 1. Зависимость скорости обмена от времени сорбции меди (II) на исследуемых ионитах в 1,0 М растворе HCl

Далее было проведено исследование кинетики сорбции Cu (II) из хлоридных растворов. На рис. 1 представлены зависимости скорости процесса сорбционного концентрирования меди (II) от времени на изучаемых ионитах. Для 2,0 и 4,0 М HCl зависимости $v = f(t)$ имеют аналогичный характер. Как видно из представленных данных, выбранные иониты обладают хорошими кинетическими свойствами. Следует также отметить, что скорость процесса весьма высока.

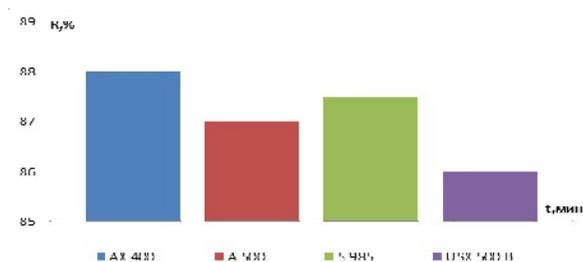


Рисунок 2. Диаграмма степени извлечения меди (II) на изучаемых сорбентах после 15 мин контакта в 1,0 М HCl

Так, за 15 мин изучаемые иониты насыщаются ионами меди (II) в 1,0 М растворе HCl в среднем на 87% от своей полной обменной емкости. В 2,0 М и 4,0 М растворах HCl практически на 100%. На рис. 2 представлены степени насыщения ионитов после 15 мин контакта с ионами меди (II) в 1,0 М растворе HCl.

Далее для исследуемых ионитов были рассчитаны кинетиче-

ские параметры, приведенные в табл. 2.

Таблица 2. Кинетические параметры сорбционного концентрирования Cu (II) из хлоридных растворов при различной кислотности среды

Марка сорбента	Концентрация HCl, моль/л								
	1,0			2,0			4,0		
	$t_{1/2}$, с	D_s , cm^2/c	$q \cdot 10^{-3}$, ммоль/г·с	$t_{1/2}$, с	D_s , cm^2/c	$q \cdot 10^{-3}$, ммоль/г·с	$t_{1/2}$, с	D_s , cm^2/c	$q \cdot 10^{-3}$, ммоль/г·с
CYBBER USX500B	60	$1,69 \cdot 10^{-7}$	2,30	3000	$3,38 \cdot 10^{-9}$	2,34	1425	$7,11 \cdot 10^{-9}$	2,34
CYBBER AX400	1320	$6,22 \cdot 10^{-7}$	2,31	3000	$2,74 \cdot 10^{-7}$	2,34	1425	$5,76 \cdot 10^{-7}$	2,34
Purolite S985	1710	$3,7 \cdot 10^{-6}$	2,32	3000	$2,11 \cdot 10^{-8}$	2,34	1425	$4,48 \cdot 10^{-7}$	2,34
Purolite A500	2280	$2,7 \cdot 10^{-6}$	2,32	3000	$2,11 \cdot 10^{-8}$	2,34	1425	$4,48 \cdot 10^{-7}$	2,34

Из табл. 2 следует, что в 1,0 М HCl самым селективным ионитом является CYBBER USX500B, для которого время полуобмена составляет 60 с. В 2,0 М и 4,0 М HCl все иониты являются селективными, т.к. время полуобмена по отношению к меди (II) одинаково. Полученные данные по коэффициентам диффузии сравнимы с литературными данными [3] и указывают на высокую селективность изучаемых ионитов.

В результате экспериментов можно заключить, что исследуемые иониты могут быть применены для извлечения ионов меди (II) в технологических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. М.: Наука. 1990. 279 с.
2. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З.Марченко. М.: Мир. 1971. 502 с.
3. Кокотов, Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. Л.: Химия. 1970. 336 с.

УДК 669

ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОТХОДОВ МЕДИ В БУТАНОЛЕ

В.С. Малюхов

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: homovetal@gmail.com*

*Предлагается способ получения медных порошков методом электроэрозионного диспергирования в среде *n*-бутилового спирта, проведено сравнение производительности с процессом ЭЭД в иных рабочих средах.*

*The paper proposes a method for producing copper powder by electro dispersing medium in *n*-butyl alcohol, and also compares the process performance EED in other working environments.*

Среди интенсивно развивающихся направлений современных исследований особое место уделяется малоразмерным объектам, например, порошкам различных металлов. Уникальная микроструктура ультрадисперсных порошков придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными материалами.

В настоящее время ультрадисперсные порошки меди и ее сплавов представляют большой интерес. Медные порошки находят широкое применение в машиностроении, авиации, химии, а так же в такой сфере науки, как нанотехнология. Без них не обходится ни одно производство противоизносных препаратов и автомобильных покрышек [1].

В последнее время, для получения металлических порошков большой интерес вызывает метод электроэрозионного диспергирования. На наш взгляд, он является одним из наиболее перспективных методов получения медных порошков. Метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) отличается относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса и позволяет получить порошки из отходов производства и потребления [2].

Целью исследования является сравнение производительности процесса получения медных порошковых материалов методом электроэрозионного диспергирования из отходов электротехнической медной проволоки в среде *n*-бутилового спирта с произ-

водительностью аналогичного процесса в керосине и дистиллированной воде.

Процесс получения медных порошков осуществляется на установке для получения порошков из токопроводящих материалов. Установка содержит реактор электроэрозионного диспергирования, регулятор напряжения и генератор импульсов [3].

Проволоку загружают в реактор, заполненный рабочей жидкостью – бутиловым спиртом, процесс проводят, варьируя электрические параметры: напряжение на электродах, частоту следования импульсов и емкость разрядных конденсаторов. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходит разрушение медной проволоки.

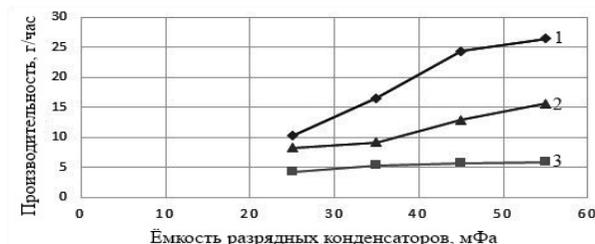


Рисунок 1. Зависимость производительности ЭЭД отходов меди от емкости разрядных конденсаторов в различных средах: 1 – вода; 2 – *n*-бутиловый спирт; 3 – керосин

На рисунке 1 представлены результаты изучения массовой производительности процесса ЭЭД меди в различных рабочих жидкостях, при постоянных значениях напряжения и частоты следования импульсов и варьировании емкости разрядных конденсаторов ($U=220$ В, $\nu=100$ Гц).

На рисунке 2 представлены результаты изучения массовой производительности процесса ЭЭД меди в различных рабочих жидкостях, при постоянных значениях напряжения и емкости разрядных конденсаторов и варьировании частоты следования импульсов ($U=220$ В, $C=45,5$ мкФ).

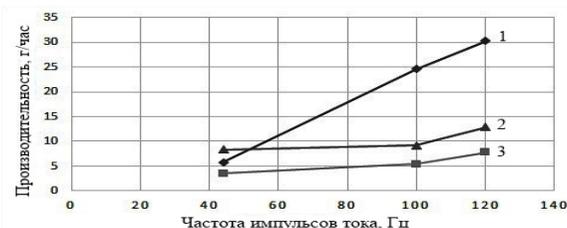


Рисунок 2. Зависимость производительности ЭД отходов меди от частоты следования импульсов в различных средах: 1 – вода; 2 – n-бутиловый спирт; 3 – керосин

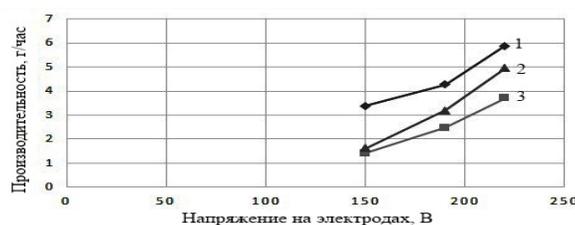


Рисунок 3. Зависимость производительности ЭД отходов меди от напряжения на электродах в различных средах: 1 – вода; 2 – n-бутиловый спирт; 3 – керосин

На рисунке 3 представлены результаты изучения массовой производительности процесса ЭД меди в различных рабочих жидкостях, при постоянных значениях частоты следования импульсов и емкости разрядных конденсаторов и варьировании напряжения на электродах ($v=100$ Гц, $C=45,5$ мкФ).

Экспериментально установлена тенденция к возрастанию массовой производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди при увеличении электрических параметров установки, причем наибольшая массовая производительность при равных параметрах достигается в среде n-бутилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П.А. Порошковые материалы на основе железа и меди. Атлас структур. Минск: Белорус. наука. 2008. 155 с.
2. Е.В.Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Чернов, Г.С. Маслов, Е.И. Паршина // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. Ч. 1 С. 85–90.
3. Агеев Е.В. Патент 2449859, Российская Федерация, С2,

В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов/ Агеев Е.В. и др.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. – № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.

УДК 544.726

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМИНОКАРБОКСИЛЬНОГО ИОНООБМЕННИКА

А.Ю. Найдыш, Л.П. Бондарева

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, e-mail: larbon@mail.ru

Предлагается способ ионообменного разделения и концентрирования ионов меди (II) и никеля (II) в свободном состоянии и в виде аминокомплексов на иминокрбосильном ионообменнике Purolite S930 с последующим количественным определением.

The article proposes a method of ion-exchange separation and pre-concentration ions of copper (II) and nickel (II) in the free state and in the form of aminocomplexes on iminodiacetic chelating resin Purolite S930 with subsequent quantitative determination.

Очистку промышленных сточных вод от меди и никеля обычно осуществляют обработкой щелочным реагентом до pH 8-10. При этом медь и никель выпадают в осадок в виде соответствующих гидроксидов или карбонатов [1]. Сточные воды гальванических производств, содержащие аммиак, не могут проходить подобную обработку без предварительной очистки, так как тяжелые металлы образуют аммиакатные комплексы и поэтому при щелочной обработке полностью не осаждаются. Использование ионообменных смол для очистки промывных вод гальванического производства позволяет повторно использовать очищенную воду в производстве и дает возможность утилизировать тяжелые металлы после процессов меднения и никелирования. Кроме того, применение полиамфолитного сорбента позволяет достичь максимального разделения ионов меди(II) и никеля(II), имеющих схожие физико-химические свойства. Поэтому в настоящей рабо-

те было осуществлено разделение и количественное определение ионов меди(II) и никеля(II) с применением иминокарбоксильного ионообменника.

В работе использовалась макропористая хелатирующая смола на основе полистирола сшитого дивинилбензолом с иминокарбоксильными функциональными группами Purolite S930. Полиамфолит загружали в ионообменную колонну и проводили его подготовку по методике ГОСТ. Затем осуществляли сорбцию смеси нитрата гексаамминникеля (II) и сульфата тетраамминмеди (II). Скорость пропускания раствора через слой ионита составляла 2 см³/мин. В течение сорбции через каждые пять минут отбирали пробы раствора на выходе из колонны. Контроль концентрации ионов в выходящем растворе осуществляли комплексонометрическим титрованием. После достижения полного насыщения сорбцию завершили. Десорбцию проводили раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³. В процессе десорбции в выходящем растворе первыми появляются ионы меди (II), через определенное время – совместно ионы меди (II) и никеля (II), а затем ионы только ионы никеля (II).

Способ разделения близких по свойствам катионов металлов элюированием катионов аминокислотой из ионообменника в смешанной форме, основанный на различии констант устойчивости комплексов с сорбентом и низкомолекулярными лигандами, предложенный в [2], в отличие от способа, предложенного в настоящей работе, требует дополнительных реагентов для десорбции.

Предложенный способ разделения и концентрирования катионов меди (II) и никеля (II) использован для определения содержания ионов в воде гальваностокков.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 4.2186.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М. Химия. 1996. 345 с.
2. Пат. 2466101 RU МПК С02F 1/42 В01J 45/00 В01J 47/02. Способ ионообменного разделения ионов меди (II) и никеля (II) / Гапеев А. А., Бондарева Л. П., Корниенко Т. С. и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. акад. № 2011109306/05; заявл. 11.03.11; опублик. 20.09.12, Бюл. № 26.

УДК 544.726:543.55

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Е.Н. Кунахова, А.Ю. Найдыш, Л.П. Бондарева

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, e-mail: larbon@mail.ru

Создана база данных по методам концентрирования и определения наиболее распространенных в природных водах анионов. Экспериментально установлено, что ионообменная смола Purolite A430 является более эффективным сорбентом, чем АВ-17 для концентрирования хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов и последующего потенциометрического их определения.

In the work a database of methods of concentrating and definitions of the most common in natural waters anions are created. It was established experimentally that the ion-exchange resin Purolite 430 is a more effective sorbent than the AV-17 for concentration of chloride, nitrate and sulfate ions and subsequent potentiometric their definitions.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 4.2186.2014/К.

В работе проведен анализ анионного состава природных вод, установлены эффективные методы выделения и концентрирования анионов, собраны данные о наиболее распространенных методах количественного определения анионов в природной воде в широком интервале концентраций. Определение фторид-ионов предлагается проводить потенциометрическим методом с фторселективным мембранным электродом и предварительным концентрированием на слабоосновном макропористом анионите Гранион SP-6; нитрат-ионов – потенциометрическим титрованием с концентрированием на Purolite A-520E; гидроборат-ионов – флуориметрическим методом с концентрированием на Purolite S-108; хлорид-ионов – кондуктометрическим титрованием с концентрированием на Purolite A-520E.

В работе экспериментально изучили концентрирование хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов из водных растворов с последующим количественным их определением. Сорбцию проводили на высокоосновных гелевых анионообменных смолах АВ-17, функциональные группы - четвертичные триметиламмониевые, и ее ана-

логе Purolite A430. Для этого в колонку загружали ионообменную смолу и переводили в ОН-форму по стандартной методике. Через сорбент пропускали растворы хлорида натрия, нитрата натрия или сульфата натрия различных концентраций со скоростью 3 см³/мин, отбирали по 10 см³ фильтрата и определяли концентрацию анионов потенциометрическим методом. По результатам построены выходные кривые сорбции анионов, пример которых представлен на рисунке.

Установлено, что время поскока для изученных анионов на анионообменнике Purolite A430 выше, чем на АВ-17. Сделано, предположение, что поскольку оба сорбента имеют одинаковые функциональные группы, увеличение емкости по анионам при одинаковой скорости пропускания происходит за счет улучшенных кинетических характеристик ионообменника фирмы Purolite.

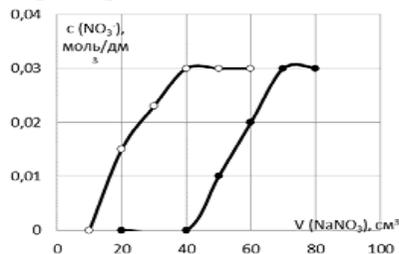


Рисунок 1. Выходные кривые сорбции нитрат-ионов анионообменными смолами АВ-17 (1) и Purolite A430 (2)

В работе рассчитаны значения динамической обменной емкости ионообменных смол (ДОЕ) по хлорид-, нитрат- и сульфат-анионам, представленные в таблице.

Таблица 1. Динамическая обменная емкость (ДОЕ, ммоль/г) анионообменников АВ-17 и Purolite A430 по некоторым анионам

Сорбент/Собтив	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
АВ-17	0,8	0,9	0,6
Purolite A430	1,9	1,8	1,3

Установлено, что ионообменная смола Purolite A430 является более эффективным сорбентом, чем ионообменная смола АВ-17 для концентрирования хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов.

УДК 669

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОТХОДОВ НИХРОМА В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

Ю.А. Мезенов, Е.С. Манаенкова

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail:yurammm@mail.ru

Приведен пример составления материального баланса электроэрозионного диспергирования нихрома в водной среде. Показано, что потери в опытах составляют в среднем не более 1% от общей массы материала в опыте.

The article is an example of drawing up the material balance electro dispersion Nichrome in an aqueous medium. It is shown that the loss in the experiments was not more than 1 % of the total weight of the material in the experiment.

Составление материального баланса необходимо как при проектировании нового, так и при анализе работы действующего оборудования. Материальный баланс является одним из основных видов расчетов в химико-технологических процессах и на его основе можно делать выводы об экономической целесообразности получения нихромовых порошков методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД). Принимая во внимание то, что ЭЭД сам по себе процесс мало изученный, а ЭЭД именно нихромовых сплавов тем более – то составление материального баланса для рассматриваемого процесса является обязательным [1].

Составление материального баланса не только для нашего процесса, но и для любого другого технологического процесса основывается на законе сохранения массы вещества: $\sum G_{\text{вх}} = \sum G_{\text{кон}}$.

Для получения порошка из отходов нихрома методом электроэрозионного диспергирования использовали установку для ЭЭД токопроводящих материалов [2-5], в качестве исходного сырья отработанную нихромовую проволоку из нагревательных элементов.

Отходы нихрома загружали в реактор, заполненный рабочей жидкостью – дистиллированной водой, процесс проводили при

следующих электрических параметрах: емкость разрядных конденсаторов 23,5 мкФ, напряжение 150 В, частота следования импульсов 105 Гц. В результате локального воздействия кратковременных электрических разрядов между электродами происходит разрушение материала отходов нихрома с образованием дисперсных частиц порошка.

Таблица 1. Материальный баланс электроэрозионного диспергирования отходов нихрома

№ опыта	Приход			Расход		
	Наименование	м, г	%	Наименование	м, г	%
1	электроды	23,40	26,20	электроды	22,92	25,66
	отходы	65,92	73,80	отходы	59,30	66,39
				порошок	6,10	6,83
				потери	1,00	1,12
	Итого:	89,32	100	Итого:	89,32	100
2	электроды	22,92	27,88	электроды	22,61	27,50
	отходы	59,30	72,12	отходы	55,71	67,76
				порошок	3,38	4,11
				потери	0,52	0,63
	Итого:	82,22	100	Итого:	82,22	100
3	электроды	22,61	28,87	электроды	21,69	27,69
	отходы	55,71	71,13	отходы	47,36	60,48
				порошок	8,64	11,03
				потери	0,63	0,80
	Итого:	78,32	100	Итого:	78,32	100
4	электроды	21,69	31,41	электроды	21,52	31,17
	отходы	47,36	68,59	отходы	46,02	66,65
				порошок	1,10	1,59
				потери	0,41	0,59
	Итого:	69,05	100	Итого:	69,05	100
5	электроды	21,52	31,86	электроды	19,73	29,21
	отходы	46,02	68,14	отходы	36,13	53,49
				порошок	11,14	16,49
				потери	0,54	0,81
	Итого:	67,54	100	Итого:	67,54	100

Для того чтобы составить материальный баланс, перед началом опыта необходимо взвесить электроды и отходы. После завершения опыта определяли массу полученного и высушенного до по-

стоянной массы электроэрозионного нихромового порошка, электродов и не прореагировавших отходов. Примеры материального баланса продемонстрированы в таблице.

В процессе расчета материального баланса установлено, что потери в процессе ЭЭД нихрома составляют менее одного процента. При этом, такие значения потерь остаются постоянными и не зависят от изменений характеристик самого процесса электроэрозионного диспергирования (напряжения, частоты, емкости разрядных конденсаторов).

Таким образом, изучение материального баланса процесса электроэрозионного диспергирования отходов нихрома позволяет говорить о том, что данный процесс отличается малыми потерями вещества и является экономически выгодным к применению.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Ф.Павлов, П.Г. Романков, А.А.Носков. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М: АльянС. 2013. 576 с.
2. Агеев Е.В. Патент 2449859, Российская Федерация, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов/ Е.В. Агеев и др.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. – № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. 4 с.
3. Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, А.С. Чернов, Г.С. Маслов, Е.И. Паршина // Известия ЮЗГУ. 2013. № 2. Ч. 1. С. 85–90.
4. Е.В. Агеев, Е.В. Агеева // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 51–57.
5. Е.В. Агеев, А.В. Киричек, А.Ю. Алтухов // Справочник. Инженерный журнал с приложением. 2014. № 10. С. 3–6.

УДК 544.654.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ 5-ФЕНИЛ-3-(2-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН)-3Н-ФУРАН-2-ОНА

О.А. Гасанова, В.В. Чадина, В.Н. Целуйкин, О.Г. Неверная,
Г.В. Целуйкина

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
имени Гагарина Ю.А., Энгельс, Россия,
e-mail: lerchikk2002@mail.ru

Связаны свойства электрохимических хромовых покрытий с пространственным строением 5-фенил-3-(2-нитробензилиден)-3Н-фуран-2-она, использованного в качестве добавки в электролит хромирования. Установлено, что покрытия, полученные из электролита с указанной добавкой, обладают пониженным коэффициентом трения.

This paper attempts to associate the electrochemical properties of the chromium coatings with spatial structure of 5-phenyl-3-(2-nitrobenzylidene)-3H-furan-2-one, used as additives in the chromium-plating electrolyte. Chromium deposits obtained from electrolyte with 5-phenyl-3-(3-methoxy-4-hydroxybenzylidene)-3H-furan-2-on have low friction coefficients.

Введение в электролит хромирования 5-фенил-3-(2-нитробензилиден)-3Н-фуран-2-она должно привести к структурным изменениям формирующихся покрытий. В свою очередь, изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения f . В случае покрытий, полученных в присутствии 5-фенил-3-(2-нитробензилиден)-3Н-фуран-2-она, значения f уменьшаются по сравнению с осадками хрома, полученными из электролита без данной органической добавки (табл. 1).

Таким образом, рассчитаны характеристики молекулы 5-фенил-3-(2-нитробензилиден)-3Н-фуран-2-она. Показано, что при его введении в электролит хромирования на основе Cr (III) формируются покрытия с улучшенными трибологическими свойствами.

Далее мы попытались связать свойства электрохимических покрытий со строением фуранона, использованного в качестве органической добавки в электролит хромирования.

Таблица 1. Коэффициенты трения скольжения покрытий на основе хрома, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{A/дм}^2$	10	15	20
Покрытие			
Хром без добавки	0,34	0,30	0,28
Хром с добавкой	0,27	0,25	0,23

Такая работа с арилиденовыми 3Н-фуранонами ранее не проводилась. Нами делаются первые шаги в попытке связать строение таких органических веществ со структурой и свойствами электрохимических покрытий.

Учитывая координационное число хрома, наличие заместителя в молекуле и рассчитанные заряды с помощью современной химической программы для изображения и моделирования молекул Chem3DUltra предположили образование планарного комплекса [1].

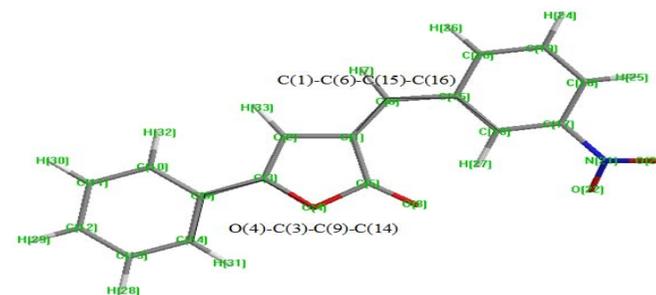


Рисунок 1. Значения двугранных углов в молекуле 5-фенил-3-(2-нитробензилиден)-3Н-фуран-2-она

Используя дополнительные ресурсы этой программы были рассчитаны следующие характеристики для 5-фенил-3-(2-нитробензилиден)-3Н-фуран-2-она: размеры молекулы и значения двугранных углов, которые представлены на рис. 1. Расчеты показали, что размер молекулы составляет 12 нм. Можно рассчитывать

на то, что молекула фуранона в нанометровом масштабе будет задавать покрытиям новые свойства, для создания более совершенных материалов, т.к. свойства таких молекул отличаются от свойств более крупных объектов.

Значения двугранных углов O(4)-C(3)-C(9)-C(14) и C(1)-C(6)-C(15)-C(16) составляют соответственно 3° и 8°. Следовательно, молекула фуранона практически плоская и только нитрогруппа в третьем положении отклоняется от этой плоскости: значение двугранного угла C(16)-C(17)-N(21)-O(22) составляет 35°.

Изучение биологической активности соединения полностью подтвердили его безопасность и даже обнаружили положительные свойства с весьма неплохими показателями [2].

Таким образом, можно сделать вывод о достаточной конкурентоспособности фуранона по сравнению с другими веществами, используемыми в качестве комплексообразующих добавок в электролиты. Учитывая экономическую выгоду и положительное влияние на функциональные свойства гальванических хромовых покрытий, можно предложить 5-фенил-3-(2-нитробензильден)-3H-фуран-2-он в качестве органической добавки в электролиты хромирования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Целуйкин В.Н., Чадина В.В., Неверная О.Г., Целуйкина Г.В. // Перспективные материалы. 2014. № 10. С. 68 – 71.
2. Чадина В.В. // Саарбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2014. 93 с.

УДК 542.943-92:54-053:544.778.3

ИЗУЧЕНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ИЗ МЕДИ, ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ И ИХ СПЛАВОВ В ПОДКИСЛЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

А.И. Корольчук, А.С. Щетинин, Т.В. Макеева, С.Д. Пожидаева

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
Россия, e-mail: mtv-1990@rambler.ru*

В условиях интенсивного механического перемешивания и свободного доступа воздуха в подкисленных водных солевых растворах наблюдается быстрое и глубокое расхождение металла в присутствии небольших добавок соединений меди, что представляет прямую угрозу работоспособности технологического и иного оборудования.

The fast and deep consumption of the of metal in the presence of small quantities of compounds of copper is possible in the conditions of intensive mechanical vigorous agitation and free access for air in the acid aqueous media. It is represented the direct threat of normal operation technological and other equipment.

Как известно, процессы коррозии приводят к значимым потерям металлов и конструкционных материалов. Разработаны и совершенствуются методы борьбы с этим вредным явлением [1,2]. Поскольку эти процессы медленные, технологическое и другого вида оборудование вполне работоспособно в течение нескольких лет. А сами процессы не могут в пределах нескольких минут – нескольких часов вызвать серьезные нештатные ситуации.

Вместе с тем в литературе [3,4] появилась информация о существовании аномально быстрых процессов (в 10^3 - 10^9 раз и более быстрых, чем коррозия) в условиях близких по природе к коррозии. Представляло интерес оценить, сохранится ли работоспособность и целостность оборудования в сопоставимых с цитируемыми работами условиях. В качестве объекта исследования использованы лопасти мешалки и другие элементы из меди и медьсодержащего оборудования, а также из цинка, алюминия и их сплавов.

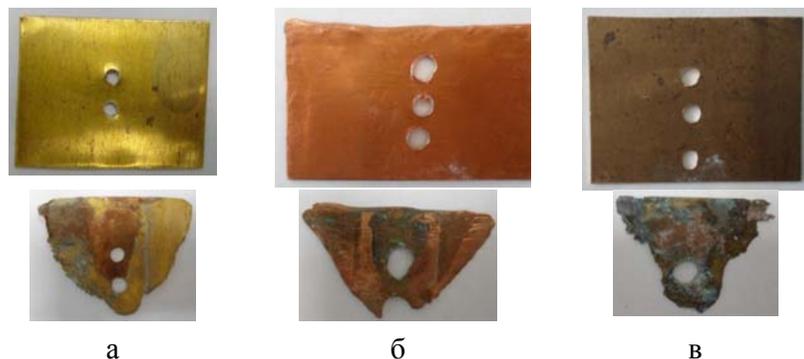


Рисунок 1. Разрушение лопастей мешалок из меди (б) и медьсодержащих материалов (латуни (а) и бронзы (в)) через 3 (а,в) и 9 (б) часов контакта с водным раствором азотной кислоты

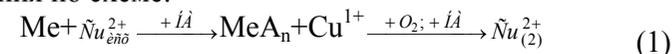
Выполненные исследования показали неустойчивость выбранных элементов к процессам в данных условиях (рис.1). Конструкционные материалы претерпевали разрушение при использовании и минеральных, и органических кислот, причем вне зависимости от их силы.



Рисунок 2. Разрушение элементов технологического оборудования из медьсодержащих материалов (бронзы (а)) через 18 часов, алюминия (б, в) через 7 (б) и 30 (в) часов и дюралюминия (г) (24 часа) контакта с водными растворами азотной (а) и муравьиной (б-г) кислот

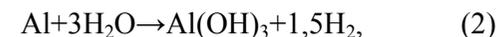
Аналогичная картина наблюдается при использовании медьсодержащего оборудования другой формы, а также алюминия и его сплавов (рис.2)

Как было установлено, одной из причин разрушения медьсодержащего оборудования является присутствие в системе небольших количеств солей меди, благодаря которым в системе реализуется циклическое превращение с участием металла (сплава) оборудования по схеме:



где $\tilde{Nu}_{(2)}^{2+}$ отличается от $\tilde{Nu}_{\text{en}}^{2+}$ составом и растворимостью, что влияет на эффективность окислителя и разрушение металла (сплава).

Для алюминия ускоренное и глубокое разрушение достигалось за счет присутствия в системе добавок некоторых солей, которые, разрушая защитный слой из оксида алюминия [5], благоприятствуют ускоренному разрушению алюминия и его сплавов во взаимодействии с водой (2)



Среди причин самоторможения таких процессов выявлено наличие блокирующего слоя поверхностных отложений на металле (сплаве) (рисунок 3)

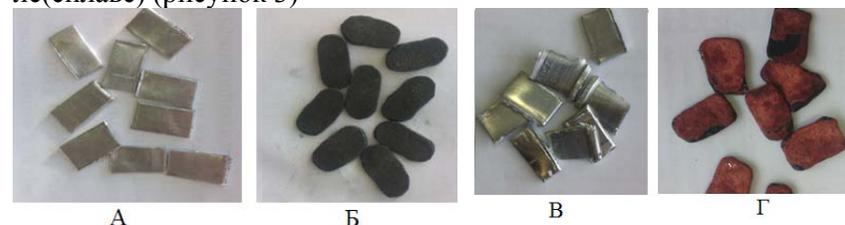


Рисунок 3. Фотографии раздробленного алюминия (ГОСТ 18482-79) до (А, В) и после (Б, Г) контакта с реакционной смесью, содержащей $CoCl_2$ (Б) и $CuCl_2$ (Г)

В случае использования добавок соединений меди (II) в системах с цинком и алюминием наблюдались временные меднения поверхности. А в системах алюминий(сплав)- хлорида кобальта (II) поверхности покрываются равномерным черным слоем с магнитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.

2. Шкержик Я. Рецептурный справочник для электротехника. Пер. с чешск.- 3-е изд.- М.: Энергоатомиздат.1989. 142 с.

3. S.D. Pozhidaeva, A.M. Ivanov, D.A. Sotnikova, A.Yu. Eliseeva. //Russian Journal of inorganic chemistry. 2013. Vol.58. No12. P.1428-1433.

4. Пожидаева С.Д., Елисеева А.Ю., Иванов А.М. // Технология металлов, 2014. №10. С.13-21.

5 Пожидаева С.Д., Иванов А.М., Макеева Т.В., Протасов М.А. // Технология металлов. 2015. №5. С.27-35.

УДК 621.357.7

КОМПОЗИЦИОННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ

В.И. Балакай, К.В. Мурзенко, А.В. Старунов

*Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
e-mail: balakaivi@rambler.ru*

Разработан хлоридный электролит для нанесения композиционного электролитического покрытия на основе сплава никель-кобальт содержащий наночастицы оксида алюминия. Исследованы физико-механические свойства данного покрытия.

Chloride electrolyte for nickel-cobalt based composite electrolytic plating, containing aluminum oxide nanoparticles is designed. Physical and mechanical properties of the coating are investigated.

С целью увеличения износостойкости широко применяются композиционные электролитические покрытия (КЭП) на основе никеля и его сплавов. По своим физико-механическим свойствам КЭП превосходят покрытия, не содержащие введенной в электролит дисперсной фазы. В качестве композиционной добавки, позволяющей улучшить физико-механические характеристики покрытия никель-кобальт, выбрали оксид алюминия.

В результате проведенных исследований разработан электролит для нанесения композиционного покрытия никель-кобальт-оксид алюминия состава, г/л: хлорид никеля 200 – 350, хлорид кобальта 3 – 11, оксид алюминия 10 – 40, борная кислота 25 – 40,

хлорамин Б 1,5 – 4,0. Режимы электролиза: рН 1,5 – 5,0, температура 18 – 60 °С, перемешивание 80 – 120 оборотов в минуту, катодная плотность тока 1 – 9 А/дм².

Наличие кобальта и оксида алюминия в КЭП никель-кобальт-оксид алюминия, осажденного из хлоридного электролита при определенном соотношении компонентов и режимов электролиза, приводит к увеличению его износо- и коррозионностойкости.

Так как данное покрытие разрабатывается для замены хромовых покрытий, то сравнивали результаты износостойкости КЭП никель-кобальт-оксид алюминия и покрытия износостойким хромом. Хромовые покрытия получали из электролита состава, г/л: хромовый ангидрид 250, серная кислота 2,3, температура 60°С, катодная плотность тока 60 А/дм². Результаты сравнительных исследований износостойкости КЭП никель-кобальт-оксид алюминия и покрытия износостойким электролитическим хромом показали, что в режиме сухого трения износостойкость покрытий на основе КЭП никель-кобальт-оксид алюминия почти в 1,5 раза превосходят, износостойкость хромовых покрытий. Однако со смазкой СОЖ РВ практически одинаковая. Это объясняется следующим: во-первых, благодаря высокой пористости покрытий хромом СОЖ, попадая в более пористое покрытие обуславливает его лучшую прирабатываемость в отличие от практически беспористого при толщине 20 мкм, покрытия никель-кобальт-оксид алюминия. Во-вторых, за счет высокой твердости покрытие, содержащее кобальт, недостаточно пластично, поэтому износостойкость КЭП превосходит износостойкость хрома при высоких нагрузках в режиме трения со смазкой.

В то же время, в режиме сухого трения лучшая износостойкость покрытия никель-кобальт-оксид алюминия по сравнению с хромовым покрытием, объясняется более высокой твердостью, а также тем, что при разрушении покрытия частицы композиционной добавки, возможно, играют роль твердой смазки, обуславливая лучшую работу КЭП на износ.

Превышение значений выход по току (ВТ) КЭП 100 % является отличительной особенностью электролитов, содержащих тонкодисперсные частицы, участвующие в электродных процессах, как введенные в электролит, так и образующиеся в процессе электролиза. Объяснение этих данных следует в первую очередь связыв-

вать с включением в катодный осадок дисперсных частиц, введенных в электролит в виде оксид алюминия, а также включение неразрядившихся коллоидных и микрогетерогенных соединений никеля.

Рассеивающая способность (РС) электролита для нанесения износостойких КЭП является важным параметром, которое позволяет оценить возможность использования покрытия для осаждения на детали сложной конфигурации. РС, измеренная по методу Херринга и Блюма, находится в пределах 21 – 37 %. В результате проведенных исследований получены данные о снижении РС электролита с увеличением концентрации оксид алюминия. Снижается величина РС электролита по мере введения в него оксид алюминия, объясняется дополнительным перемешиванием трудноразмешиваемой части приэлектродного слоя.

В гальванических покрытиях, как известно, возникают внутренние напряжения (ВН), которые могут достигать довольно высоких значений, что неблагоприятно влияет на физико-механические свойства покрытий, в частности уменьшается износостойкость. Характер изменения ВН зависит от доли включения дисперсной фазы в покрытие. При значительной доле включений преобладают напряжения растяжения, при минимальной – сжатия. При увеличении толщины покрытия, наблюдаемые напряжения сжатия снижаются. По сравнению с электролитом, содержащим только хлорид никеля шестиводный и борную кислоту, в присутствии хлорамина Б напряжения сжатия в покрытии уменьшаются; значительно снижают ВН одновременное присутствие в электролите сахара и оксида алюминия. Добавка оксида алюминия примерно в 1,5 раза снижает ВН сжатия при толщине 30 мкм, в остальных случаях ее влияние незначительно.

Проведенные исследования также показали, что рН электролита практически не влияет на ВН КЭП никель-кобальт-оксид алюминия. Влияние катодной плотности тока на напряжения сжатия изучаемого покрытия более существенны. При большей плотности тока ВН существенно ниже, что объясняется, по-видимому, максимальным содержанием оксида алюминия в катодном осадке при плотности тока 9 А/дм².

Композиционные покрытия часто обладают повышенной коррозионной стойкостью и защитной способностью, которые в

большинстве случаев связывают с минимальной пористостью, а также более плотной и однородной структурой покрытия. Коррозионные испытания КЭП никель-кобальт-оксид алюминия проводили в сравнении с покрытием износостойким хромом, которое предполагается заменять, а так же никелевым покрытием без добавки оксида алюминия. Испытания проводили на образцах из стали при толщине покрытия 30 мкм.

На основании ускоренных коррозионных испытаний можно сделать вывод о более высокой защитной способности КЭП никель-кобальт-оксид алюминия, по сравнению с хромовыми покрытиями. Показано, положительное влияние оксида алюминия, способствующих повышению коррозионной стойкости покрытия.

УДК 541.135.543.253

СПОСОБ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ «СОСТАВ-ТЕМПЕРАТУРА» ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Е.Ю. Мощенская², В.В. Слепушкин², Б.И. Кашкаров¹,
Ю.В. Рублинецкая²*

¹*Экспертно-исследовательское отделение №1 (ЭКС региональный филиал ЦЭКТУ г. Нижний Новгород), Самара*

²*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, e-mail: physchem@samgtu.ru; lmos@rambler.ru*

На примере гетерогенных сплавов Al-Ge рассмотрен способ построения фазовых диаграмм «состав-температура» двухкомпонентных эвтектических систем. Предложены уравнения для описания кривых ликвидуса двухкомпонентных эвтектических систем, нахождения состава и температуры эвтектики.

This article describes a method of constructing phase diagrams "composition-temperature" of binary eutectic systems on an example of heterogeneous alloys Al-Ge. The equations to describe the liquidus curves of binary eutectic systems, finding the eutectic composition and temperature are proposed.

Фазовая диаграмма «состав-температура» двухкомпонентного гетерогенного сплава может быть представлена как зависимость температуры ликвидуса от состава сплава. При моделировании

фазовых диаграмм «состав-ток» в локальном электрохимическом анализе [1,2] нами предложено новое уравнение концентрационной кривой, которое описывает практически любую форму указанной зависимости, поэтому логично предположить, что зависимость температуры ликвидуса от состава сплава будет описываться подобным соотношением:

$$T_l = \frac{T_i}{1 + \frac{C_j}{C_i} \cdot (a \cdot C_i + b)}, \quad (1)$$

где T_l – температура ликвидуса; T_i – температура плавления чистого компонента; C_j, C_i – содержание компонентов в сплаве; a и b – эмпирические постоянные.

Уравнения, полученные из (1) для системы Al-Ge:

для Al:

$$T_l = \frac{T_{Al}}{1 + \frac{C_{Ge}}{C_{Al}} \cdot (a_{Al-Ge}^{Al-Ge} \cdot C_{Al} + b_{Al-Ge}^{Al-Ge})}, \quad (2)$$

для Ge:

$$T_l = \frac{T_{Ge}}{1 + \frac{C_{Al}}{C_{Ge}} \cdot (a_{Ge}^{Al-Ge} \cdot C_{Ge} + b_{Ge}^{Al-Ge})}, \quad (3)$$

где T_l – температура ликвидуса, °C; C_{Al}, C_{Ge} – содержание компонентов в сплаве (% мол.); T_i – температура плавления i -го компонента, °C; $a_{Me_k}^{Me_i-Me_j}$ (a) и $b_{Me_k}^{Me_i-Me_j}$ (b), $k = \overline{i, j}$ – эмпирические постоянные для двухкомпонентных сплавов $Me_i - Me_j$.

Пересечение этих линий соответствует температуре и составу эвтектики. Решая систему двух уравнений (2)-(3), наложив дополнительное условие: сумма концентраций в сплаве всегда равна 100%: $C_{Me_i} + C_{Me_j} = 100, i \neq j; i, j = \overline{1, 2}$, можно определить состав и температуру эвтектики. Параметры распределения a и b найдены методом математического моделирования. Соответствующий алгоритм для их определения представлен в работах [1, 2]. Для расчета кривой ликвидуса уравнение несколько усложняется для сплавов Al-Ge:

для Al:

$$T_l = T_e + \frac{T_{Al} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{Al}}{C_{Al} - C_{eAl}} \cdot \left(\hat{a}_{Al-Ge}^{Al-Ge} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Al} - C_{eAl}}{100 - C_{eAl}} + \hat{b}_{Al-Ge}^{Al-Ge} \right)}, \quad (4)$$

для Ge:

$$T_l = T_e + \frac{T_{Ge} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{Ge}}{C_{Ge} - C_{eGe}} \cdot \left(\hat{a}_{Ge}^{Al-Ge} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Ge} - C_{eGe}}{100 - C_{eGe}} + \hat{b}_{Ge}^{Al-Ge} \right)}, \quad (5)$$

где C_{Me_i} – состав i -го компонента в сплаве $Me_i - Me_j$, % мол.; C_e – состав эвтектики, вычисленный по уравнениям (2)-(5), % мол.; коэффициенты $\hat{a}_{Me_k}^{Me_i-Me_j}$ (\hat{a}) и $\hat{b}_{Me_k}^{Me_i-Me_j}$ (\hat{b}), $k = \overline{i, j}$ – новые эмпирические постоянные для двухкомпонентных сплавов $Me_i - Me_j$, найденные с учетом пересчета концентраций.

В таблице представлены результаты расчетов, которые также можно видеть на рисунке, рассчитаны параметры a и b , приведена относительная погрешность по температуре. Качество модели оценено средней ошибкой аппроксимации (табл.). При $A \leq 5\%$, можно говорить о хорошем качестве модели.

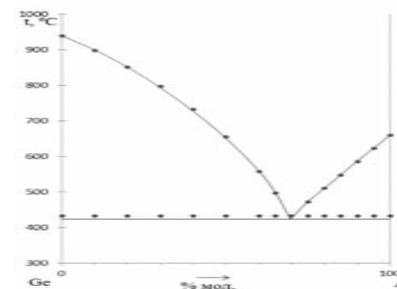


Рисунок 1. Ликвидус двухкомпонентной системы Al-Ge; (–) – экспериментальные данные [3]; (•) – расчет по уравнениям (4)-(5).

УДК 544.653:544.016:544.313.2.031
THE POTENTIAL – pH DIAGRAM FOR Mn – H₂O SYSTEM

P.A. Nikolaychuk

*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia, e-mail:
 npa@csu.ru*

Thermodynamic information on aqueous manganese species is systematized. The reactions between various species are discussed. The activity – pH diagram for Mn^{II} species and the revised potential – pH diagrams of Mn – H₂O system at 25°C, 1 bar and $a_{[Mn]} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ and $a_{[Mn]} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ are plotted.

Since Pourbaix diagrams were firstly introduced, several papers concerning potential – pH diagrams for pure elements were published. However, even the diagrams presented in the most recent books [1–3] aren't consistent with each other and contain various species. This paper aims to collect and analyze available data on Gibbs energies of formation of manganese species and revise the diagram.

Elemental manganese has the simple cubic lattice at standard conditions. Five manganese oxides with oxidation degrees ranging from II to VII are known: MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ and Mn₂O₇ [4]. However, Mn₂O₇ is extremely unstable in water solution and decomposes spontaneously according to equation $\text{Mn}_2\text{O}_7 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq})$ [3].

In aqueous solution manganese forms a variety of unhydrolyzed and hydrolyzed species with oxidation degrees II (Mn²⁺, MnOH⁺, HMnO₂⁻), III (Mn³⁺), VI (MnO₄²⁻) and VII (MnO₄⁻). There is no available thermodynamic information on MnOH²⁺, Mn(OH)₃⁻ and Mn(OH)₄²⁻. Polymerized species like Mn₂(OH)₃⁺ and Mn₂OH³⁺ and oxyhydrate MnOOH aren't considered. The standard Gibbs energies of formation used in calculations are presented in Table 1. The value of $\Delta_f G_{298}^\circ (\text{HMnO}_2^-)$ was calculated according to data on standard electrode potentials collected from various reference textbooks [7 – 10]. However, since the data from the various sources weren't consistent with each other, the averaged value was calculated.

Таблица 1. Расчет точек кривой ликвидуса двухкомпонентных ме-

таллических систем сплавов Al-Ge ($a_{\text{Al}}^{\text{Al-Ge}} = -0,0056$; $b_{\text{Al}}^{\text{Al-Ge}} = 1,6338$;

$a_{\text{Ge}}^{\text{Al-Ge}} = -0,0016$; $b_{\text{Ge}}^{\text{Al-Ge}} = 0,5398$; $\hat{a}_{\text{Al}}^{\text{Al-Ge}} = -0,0005$; $\hat{b}_{\text{Al}}^{\text{Al-Ge}} = 1,0161$; $\hat{a}_{\text{Ge}}^{\text{Al-Ge}} = 0,0005$;

$\hat{b}_{\text{Ge}}^{\text{Al-Ge}} = 0,4917$)

% мол. Al	T _i , °C							
	Справ. данные [3]	Расчет по ур-ю Шредера–Ле-Шателье	Относит. погрешн., %	Расчет по уравнениям (2)-(3)		Относит. погрешн., %	Расчет по ур-ям (4)-(5)	Относит. погрешн., %
0,0	940	940,00	0,00	940,00	–	0,00	940,00	0,00
10,0	900	906,08	0,68	900,4	–	0,04	898,38	0,18
20,0	852	870,33	2,15	852,26	–	0,03	851,33	0,08
30,0	794	832,34	4,83	794,36	–	0,05	797,08	0,39
40,0	728	791,51	8,72	725,38	–	0,36	733,04	0,69
50,0	652	746,94	14,56	643,92	–	1,24	655,28	0,50
60,0	560	697,23	24,51	548,52	–	2,05	557,51	0,44
65,0	500	669,73	33,95	495,13	–	0,97	498,05	0,39
69,7	424	641,73	51,35	441,27	428,41	4,07/1,04	433,5	2,24
75,0	473	606,89	28,31	–	469,88	0,66	472,88	0,03
80,0	510	569,64	11,69	–	509,08	0,18	510,54	0,11
85,0	548	561,63	2,49	–	548,03	0,01	548,39	0,07
90,0	587	593,77	1,15	–	586,39	0,10	586,12	0,15
95,0	623	626,54	0,57	–	623,82	0,13	623,43	0,07
100,0	660	660,00	0,00	–	660,00	0,00	660,00	0,00
Средняя ошибка аппроксимации, A			14,23	–	–	0,98/0,30	–	0,55/0,33

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания СамГТУ в сфере научной деятельности по проекту № 1778.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.;
2. Мощенская Е.Ю., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2010. Т.53, № 2. С. 116-119.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.1 / под общ. Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.
4. John A. Dean Lange's Handbook of Chemistry. Fifteenth Edition. McGRAW-HILL. INC.1999

Table 1. The standard Gibbs energies of formation of manganese species.

Compound	$\Delta_f G_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1}$	Reference	Compound	$\Delta_f G_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1}$	Reference
MnO (s)	-362 800	[5, 6]	Mn ³⁺ (aq)	-85 000	[3, 6]
Mn ₃ O ₄ (s)	-1 283 000	[5, 6]	MnOH ⁺ (aq)	-405 000	[6]
Mn ₂ O ₃ (s)	-878 900	[5, 6]	HMnO ₂ (aq)	-506 000	[7 – 10]
MnO ₂ (s)	-465 000	[5, 6]	MnO ₄ ²⁻ (aq)	-503 700	[3, 6]
Mn ²⁺ (aq)	-228 400	[3, 6]	MnO ₄ ⁻ (aq)	-447 300	[3, 6]

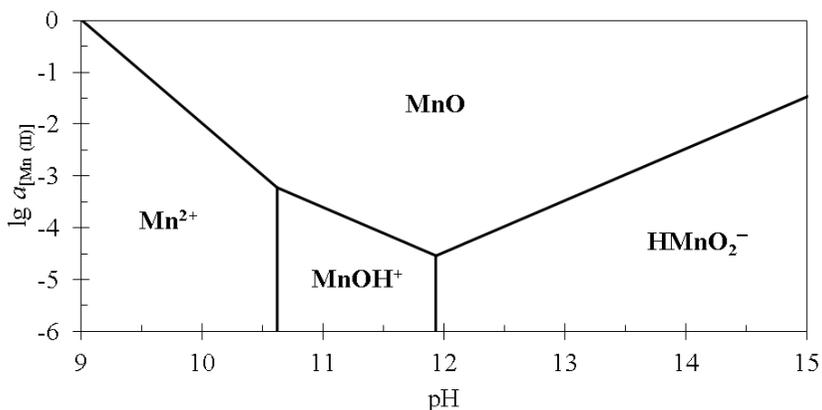
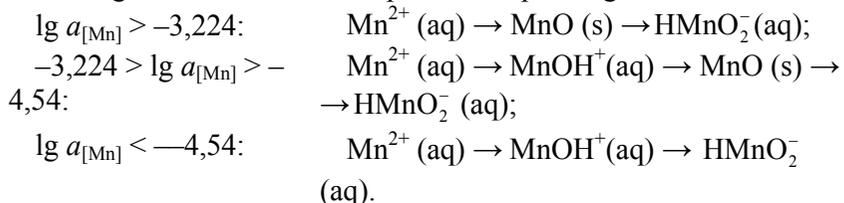


Figure 1. The activity – pH diagram for Mn^{II} species.

Figure 1 shows the predominance diagram of Mn^{II} species. The following order of oxidation is possible depending on ion activities:



Calculations show that in diluted media, when $a_{[\text{Mn}]} < 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, the domain of stability of MnO vanishes and MnOH⁺ is oxidized directly to HMnO₂⁻.

The potential – pH diagrams of Mn – H₂O system plotted at 25°C, air pressure of 1 bar and activities of ions in solution, equal to 1 and 10⁻⁶ mol l⁻¹ are shown at Figures 2 and 3, respectively.

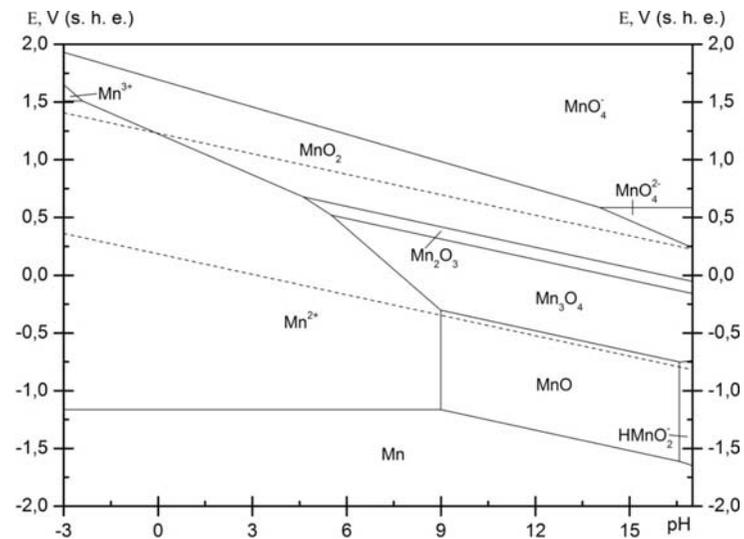


Figure 2 - The potential – pH diagram for Mn – H₂O system at $a_{[\text{Mn}]} = 1 \text{ mol l}^{-1}$

Figure 2 shows the diagram with the domain of thermodynamic stability of MnO, while Figure 3 presents a diagram without it.

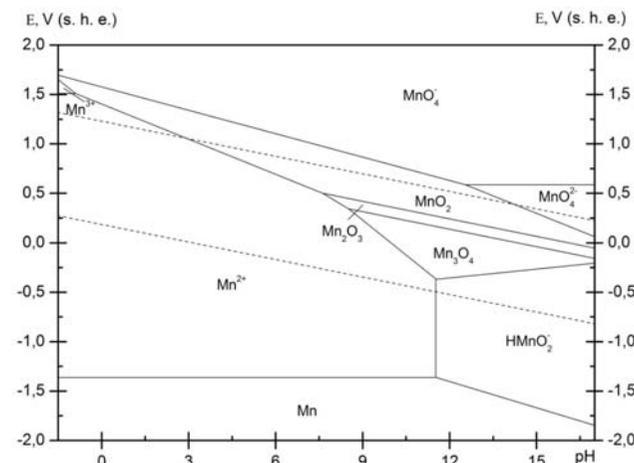


Figure 3 - The potential – pH diagram for Mn – H₂O system at $a_{[\text{Mn}]} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

Dashed lines represent the hydrogen and oxygen electrodes and border the domain of electrochemical stability of water at atmospheric conditions.

REFERENCES:

1. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Open file report № 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
2. Brookins, D. G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Berlin: Springer, 1987.
3. Schweitzer, G. K., Pesterfield, L. L. The aqueous chemistry of the elements. Oxford: Oxford University Press, 2010.
4. Phase diagram – Web. FactSage Database.
5. Chase, M. W. Jr et al. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1985. Vol. 14. Suppl. 1.
6. Wagman, D. D. et al.// Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1982. Vol. 11. Suppl. 2.
7. Garrels, R. M., Christ, Ch. L. Solutions, minerals, and equilibria. New York: Harper & Row. 1965.
8. Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J. Standard potentials in aqueous solutions. New York: Marcel Dekker Inc. 1985.
9. Speight, J. Lange's Handbook of Chemistry, 16th Edition. New York: McGraw-Hill Education. 2005.
10. Vanýsek, P. Electrochemical Series. In: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition; Ed. W. M. Haynes. CRC Press. 2014.

СЕКЦИЯ 3

БЕЗОТХОДНЫЕ, РЕСУРСОСБЕРЕ- ГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕ- СКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОСТИ

УДК 621.357(047.31), 667.657.2

СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

*А.Л. Шутова, Е.Н. Сабадаха, Л.А. Ленартович,
Ю.С. Пученя, М.В. Корней*

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь, e-mail: a.l.shutova@mail.ru*

Исследована возможность использования соединений оксида и фосфата хрома, полученных из отработанных растворов хромирования гальванических производств, в качестве антикоррозионных пигментов для изготовления антикоррозионных грунтовок. Синтезированный оксид хрома позволяет достичь хорошей водо- и солестойкости покрытий, вследствие хорошей укрывистости.

In the work has been investigated the possibility of using compounds of oxide and chromium phosphate obtained from waste solutions of chromium electroplating industries. Those compounds have been used as anticorrosive pigments for the manufacture of anticorrosion primers. The synthesized chromium oxide offers a good hiding power and achieves good coatings water and salt resistance.

В связи с постоянным ростом цен на сырье, энергоресурсы все большее значение приобретает поиск путей снижения стоимости лакокрасочных материалов (ЛКМ). Одним из путей получения более дешевых ЛКМ – использование пигментов, полученных из отработанных растворов гальванических производств, в частности, из растворов хромирования.

Объектами исследования являются соединения оксида и фосфата хрома, полученные из отработанных растворов электролитов хромирования, которые наиболее часто используются в гальваническом производстве. В работе изучены технико-физические свойства синтезированных соединений оксида и фосфата хрома с целью определения возможности применения их в качестве пигментов для защитных ЛКМ. Результаты по определению маслосоемкости M (г/100 г), рН водной вытяжки и водорастворимости X (%) пигментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Техничко-физические свойства пигментов

№	Пигмент	M , г/100 г	pH	X , %
1	Оксид хрома	47,8	7,46	1,09
2	Фосфат хрома	49,3	7,05	1,32

Маслосоемкость первого рода косвенно характеризует удельную поверхность пигмента (в m^2/g) и тем самым его дисперсность, которые в свою очередь вместе с химическими свойствами поверхности пигмента определяют количество компонентов связующего, закрепляемого на нем, тем самым оказывая влияние на плотность упаковки частиц в покрытии. Поэтому данный показатель является ключевым для расчета рецептур грунтовок при исследовании антикоррозионных свойств новых пигментов. Маслосоемкость исследуемых пигментов приблизительно одинаковая и не превышает 50 г/100 г. Полученные значения маслосоемкости использовали при расчете рецептур пигментированных ЛКМ.

Низкое содержание в пигменте водорастворимых веществ – обязательное условие для сохранения барьерных свойств лакокрасочных покрытий, а, соответственно, и их защитных функций. Для антикоррозионных пигментов допускается применение соединений и с более высокими значениями этого показателя.

Известно, что принцип действия антикоррозионных пигментов может быть физическим, химическим или электрохимическим [1]. Исследуемые пигменты содержат небольшое количество водорастворимых веществ, поэтому могут проявлять химическое или электрохимическое защитное действие. Например, растворимые компоненты могут поддерживать необходимое значение рН на границе покрытие – подложка.

Нейтральное рН водных вытяжек исследуемых соединений показывает возможность использования соединений в пигментированных ЛКМ без усугубления коррозионных процессов.

В табл. 2 представлены свойства грунтовок и покрытий. Рецептуры грунтовок рассчитаны с учетом маслосоемкости синтезированных пигментов, с фиксированной степенью пигментирования.

Таблица 2. Свойства грунтовок и покрытий на основе синтезированных пигментов

Наименование показателя	Пигмент	
	№1	№2
Цвет	защитный зеленый	
Степень перетира, мкм, не более	45	45
Укрывистость высушенной пленки, г/м ²	31,15	32,22
Время высыхания до степени 3 при (20±2)°С, мин, не более	15	14
Твердость покрытия по прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,34	0,32
Адгезия к стали, баллы, не более	1	1
Прочность при ударе, см	90	90
Стойкость покрытия при (20±2)°С, сут, не менее к статическому воздействию:		
– дистиллированной воды	7	1
– 0,5% раствора NaCl	3	1
– 3% раствор NaCl	3	1

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что синтезированный на основе отходов гальванического производства оксид хрома может использоваться в качестве антикоррозионного пигмента для производства алкидных грунтовок, вследствие хорошей укрывистости (31,15 г/м²), физико-механических и защитных (водостойкость – 7 сут. и солестойкость – 3 сут.) свойств лакокрасочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1, Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калинская. СПб. : НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП. 2006. 168 с.

УДК: 628.165+330.341

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Ю.А. Миргород

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: yu_mirgorod@mail.ru

Обобщены технологии, созданные автором с сотрудниками.
The report summarizes the technology created by the author and co-workers.

Зеленая химия ориентирована на существенное сокращение техногенного воздействия на окружающую среду. В докладе обобщены технологии, объединяющие два современных направления в науке. С помощью ионной флотации и флотоэкстракции можно эффективно и экономно разделить и концентрировать различные элементы. Далее ионы восстанавливают до наночастиц металлов или получают наночастицы оксидов действием щелочи в прямых мицеллах (нанореакторах) тех же ПАВ, которые используются. ПАВ регенерируют, а из наночастиц получают наноматериалы [1,2]. Рутин играет роль мягкого восстановителя и стабилизатора дисперсий [3,4]. Механизм восстановления отличается для Ag⁺ и AuCl₄⁻ [5]. Получены суперпарамагнитные наночастицы Ni [6], ферритов Co [7], Ni [8] из отработанных магнитов; катализаторы Au [9], Pt [2] из скрапа, Au из железорудного сырья [10], отработанных автомобильных катализаторов [11] для синтеза электропроводного полипиррола [12], лактобионовой кислоты [13].

Выпускаемый горно-обогатительными комбинатами «концентрат сушеный» можно использовать для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [14]. Концентрат совмещается с нефтью. Исследования показали, что удельная намагниченность насыщения концентрата равна 150 А·м²/кг. Это в 2,3 раза больше таковой магнетита за счет проникновения наночастиц железа из оборудования. Добавление 1-5% концентрата в нефть превращает углеводороды в композит с удельной намагниченностью насыщения 0,6-3 А·м²/кг. Над нефтью распыляют «концентрат сушеный». Он превращает нефть в магнитный композит. С акватории ее собирают магнитными приспособлениями [15]. Регенери-

рованный магнитный адсорбент обжигают и снова используют для очистки воды от нефти. На основе «концентрата сушеного» созданы композиции для удаления радиоактивных загрязнений [16] и магнитные ионообменники [17].

При замачивании семян злаковых и овощных культур (пшеницы, тритикале, томата) в водных дисперсных системах с разной концентрацией наночастиц серебра (NPAg) и меди (NPCu) существенно изменяются энергия прорастания и всхожесть семян, рост проростков и число морфологически правых проростков [18]. Эффект зависит от типа наночастиц, их концентрации, экспозиции и генотипа семян. Обнаружен стимуляционный эффект при использовании ультранизких концентраций NPAg (до 10^{-8} моль/л) и NPCu (до 10^{-7} мг/л). Обработка семян золем способствует повышению их устойчивости к патогенным грибам. В результате предпосевного замачивания семян тритикале в водной дисперсии с низкой концентрацией NPAg ($16 \cdot 10^{-7}$ моль/л) имело место существенное (на 56%) повышение продуктивности растений в полевых условиях [19].

Предлагаются «зеленые» фотоэлектрохимические ячейки [20]. Хлорофилл входит в состав светообразующих комплексов, исполняющих роль антенны, передающей энергию солнца к реакционным центрам I и II. Все растение выступает в роли фотоэлектрода (анода, катода). Для этого оно насыщается наночастицами. Насыщение может происходить через семена (замачивание), при посадке в дисперсию наночастиц черенка растения и другими методами размножения растений. Наночастицы неорганических соединений через корни и ствол перемещаются в листья. Для пропитки растений желательно использовать наночастицы металлов, обладающих свойствами гигантского комбинационного рассеяния Au, Ag, Cu, платиновые металлы размером от 0,2 до 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миргород Ю.А., Емельянов С.Г. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. №1. С.153-162.
2. Mirgorod Yu. A., Borsch N.A., Yurkov G. Yu. // Rus. J. Appl. Chem. 2011. V.84. P.1314-1318.
3. Mirgorod Yu. A., Borodina V.G. //Inorg. Mat. 2013. V.49. N.10. P.980-983.

4. Mirgorod Yu. A., Borodina V.G., Borsch N.A. // Biophysics. 2013. V.58. N.6. 743-747.
5. Borodina V.G., Mirgorod Yu.A. // Kinetics and Catalysis, 2014, Vol. 55, N.6, pp. 683–687.
6. Mirgorod Yu. A., Efimova N. A. // Rus. J. Phys. Chem. A 2008. V.82. P. 385-389.
7. Mirgorod Yu. A., Borshch N. A., Fedosyuk V. M. // Rus. J. Phys. Chem. A 2012. V.86. N3. P. 418-423.
8. Mirgorod Yu. A., Borshch N. A., Fedosyuk V. M. // Inorganic Materials. 2013. V. 49. N 1. P. 109-114.
9. Mirgorod Yu.A., Borshch N.A., Borodina V.G., Yurkov G.Yu., Timakov D.I. // Theoret. Found. Chem. Engin. 2014. V.48. P. 487-492.
10. Миргород Ю.А. Патент РФ №2424339. 2011. Бюл.№20.
11. Миргород Ю.А., Емельянов С.Г., Борщ Н.А. Патент РФ № 2485729. 2013. Бюл. №17.
12. Mirgorod Yu.A., Fedosyuk V.M., Borsch N. A. //J. Nano – Electron. Phys. 2013. V.5. N.4. Part 1. P.04035(2).
13. Borodina V.G., Mirgorod Yu. A. // J. Nano- and Electronic Physic. 2014. V.6. N.3. P.03059 (2).
14. Mirgorod Yu. A, Fedosyuk V.M., Emelyanov S.G.. // Chem. Sustain. Develop. 2012. V.20. 315-322.
15. Миргород Ю.А., Емельянов С.Г., Хотынюк С.С., Червяков Л.М. Патент №2533157. 2014, Бюл. №32.
16. Миргород Ю.А., Емельянов С.Г., Хотынюк С.С. Патент РФ №2465663. 2012. Бюл. №30.
17. Миргород Ю.А., Емельянов С.Г. Патент РФ №2461520. 2012. Бюл.№17.
18. Maslobrod S.N., Mirgorod Yu.A., Borodina V.G., Borsch N.A. //J. Nano – Electron. Phys. 2013. V.5. N.4. Part 1. P.04018 (3).
19. Маслоброд С.Н., Миргород Ю.А., Бородина В.Г., Борщ Н.А., //Электронная обработка материалов, 2014. V.50, 103- 112.
20. Mirgorod Yu.A., Maslobrod S.N.. //The X International Congress of Geneticists and Breeders of the Republic of Moldova, Chisinau. 2015.

УДК [613–047.44] :661.482

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИДОВ НА ЗДОРОВЬЕ НАЦИИ

Э.А. Назаренко, Ю.Б. Никозять, Е.Д. Иващенко

Полтавский университет экономики и торговли,
г. Полтава, Украина, e-mail: butko_elvira@mail.ru

Проведен анализ исследований причин появления ряда человеческих заболеваний на территории биогеохимической провинции. Показано влияние избытка фторидов на организм человека. Проведен анализ мониторинга патологий, вызванных избытком фторидов в воде и растительных продуктах питания, на территории Полтавской области за последние годы. Указаны возможные пути решения данной проблемы.

The article conducts the analysis of literature sources and our own researches of the human diseases causes appearing at the territory of biochemical province, we showed the influence of fluorides excess upon human organism. We produce the analysis of pathologies monitoring, caused by excessive fluorides in food products at the territory of Poltava region for recent years. We figured out the possible ways of the problem solving.

На состояние здоровья нации чрезвычайно большое влияние оказывает окружающая среда. Несмотря на то, что Полтавскую область считают одной из экологически чистых территорий в Украине, но она является биогеохимической провинцией с повышенным содержанием фторидов. Вопрос оценки состояния здоровья населения на территориях с повышенным содержанием фторидов чрезвычайно важен.

Геологическое строение территории приводит к повышенному содержанию фторидов в воде, почве и растительном сырье результатом чего является эндемический флюороз. При этом сначала появляется специфическая окраска зубной эмали, а затем нарушается минерализация костной ткани. В настоящее время в научной литературе много публикаций посвящено исследованию влияния высоких концентраций фторидов на организм человека.

Фторид-анионы образуют малорастворимые соли (фториды) и комплексные соединения с катионами и биогенными элементами - активаторами ферментных систем, что подавляет действие многих ферментов, нарушает обмен углеводов и жиров. Нарушается

водно-солевой обмен и поражаются почки [1].

Фторид-анион имеет большую химическую активность по сравнению с йодидом, и поэтому может быть его конкурентом в синтезе гормонов щитовидной железы.

Высокие концентрации фтора раздражают красный костный мозг и угнетают белый мозг.

Избыток фторидов вызывает дегенеративные изменения в сердечной мышце, связанные с торможением активности глюкозо-6-фосфатазы, нарушают процесс гликолиза в мышечных волокнах.

Среди жителей биогеохимических провинций с повышенным содержанием фторидов в воде и почвах в 1,5 раза чаще встречаются врожденные пороки. Считают, что они могут быть следствием эмбриотоксического воздействия ксенобиотика, в результате чего нарушается барьерная функция плаценты. Печально, что наиболее чувствительны к интоксикации соединениями фтора дети. Выявлено, что у детей в возрасте от 7 до 15 лет тормозится продольный рост скелета, задерживается половое развитие, поражаются флюорозом молочные и постоянные зубы, растет количество случаев заболевания ревматизмом, сколиозом, энурезом и другими заболеваниями [1].

Клиническими исследованиями Л.Ф. Каськовой и Н.А. Моргуна, проводившимися в 2005 году, среди детей 6-7 лет городов Полтавы, Карловки и Шишак, было обнаружено, что в поселке городского типа Карловка (содержание фторидов 1,3-4,7 мг / л) 1,55% детей больных флюороз, в городе Шишаки (содержание фторидов 0,7-3,1 мг / л) - 2,84% больных и в городе Полтава (содержание фторидов 0,85-1,17 мг / л) - 1,86% [2].

Статистические данные региональной программы «Йододефицитные заболевания Полтавщины и их профилактика» (2005 г), показали, что область относится к зоне умеренного йодного дефицита. Усиливает нехватку йода и повышенный уровень фторидов Бучакского водоносного горизонта, который обеспечивает водой 42,3% районов области. Фтор более активный галоген и, поступая в ткань щитовидной железы, блокирует тиреоидина пероксидазу и органификацию йодидов в щитовидной железе, что приводит к снижению синтеза тиреоидных гормонов, разрастанию ткани щитовидной железы и появления гипотиреоза. За период с 1990-2003 гг. по Полтавской области уровень заболеваний

для тиреоидов вырос в 40,7 раза, простого зоба в 9,3 раза, в 7,9 раза увеличился уровень узлового зоба, в 2,0 раза вырос рак щитовидной железы, гипотиреоз в 3,2 раза [3].

Известно также, что на территориях с легким и умеренным йододефицитом у 2/3 детей фиксируются некоторые отклонения интеллектуального развития. Они имеют более низкий коэффициент IQ на 10-15%, чем их сверстники, которые потребляют достаточное количество йода, им труднее даются новые знания и навыки [4].

Более того, если не предпринимать никаких мер для профилактики йодного дефицита, и, соответственно, уменьшение количества фторидов, поступающих в организм человека, то около 20% каждого следующего поколения будет иметь коэффициент IQ на 10-15 пунктов ниже, чем предыдущее [4].

Выводы. Проблема эндемического флюороза на территории Полтавской области чрезвычайно актуальна, и без проведения комплексных оздоровительных мероприятий ее не решить.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Попов, Л. В. Подригало, Г. Н. Даниленко, Н. Г. Семко // *Врачебная практика*. 2000. № 1. С. 87–89.
2. Л. Ф. Каськова, Н. А. Моргун // *Актуальні проблеми сучасної медицини*. 2006. Т. 6. Вип. 3. С. 50–53.
3. Ждан В.М. Йододефіцитні захворювання на Полтавщині та їх профілактик: регіональна програма / В. М. Ждан, Л. Є. Бобирьова, В. М. Бобирьов [та ін.]. Полтава : УМСА, 2005. 26 с.
4. Зелінська Н. Б. // *Здоров'я України*. 2009. № 4/1. С. 18–20.

УДК 577.4

ПОВЫШЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ГЛИН АНГОЛЫ

Ж.А. Сапронова, М.Ж. Гомес

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru*

Доказана возможность повышения сорбционных свойств Ангольских глин путем ультрафиолетовой активации. Сорбционная емкость глин при этом увеличивается в 1,3 раза.

The possibility of improving the sorption properties of Angolan clays by means of ultraviolet activation is proved. The sorption capacity of clays increases then by 1.3 times.

Для очистки сточных вод в настоящее время во многих случаях используют процессы адсорбции. Однако применяемые в промышленности сорбенты зачастую имеют высокую стоимость, требуют последующей регенерации, а технологии могут быть сложными в эксплуатации. Поэтому особый интерес представляют недорогие и эффективные способы очистки сточных вод, основанные на применении природных минералов и местного сырья в качестве сорбентов, в том числе и местных глин [1].

С целью активации природных глин часто применяют их кислотнo-щелочную активацию. Однако этот способ довольно дорог и сопряжен с образованием токсичных отходов.

Известны немногочисленные публикации о способах активации глин с помощью УФ- и СВЧ-активации. Но эти процессы глубоко не исследовались.

В связи с этим разработка сорбента на основе природных глин, экономически и экологически безопасного способа их активации является актуальной задачей. Это особенно важно в условиях Анголы, где составы природных глин и их сорбционные свойства ранее не изучались, а технологии очистки сточных вод практически нигде не применялись [2, 3].

Целью работы является повышение сорбционной активности природных глин Ангольских месторождений Катока и Катети с помощью УФ-обработки для использования их в комплексной очистке сточных вод.

В работе использовали природные глины месторождений Катети и Катока, являющихся отходами алмазодобычи.

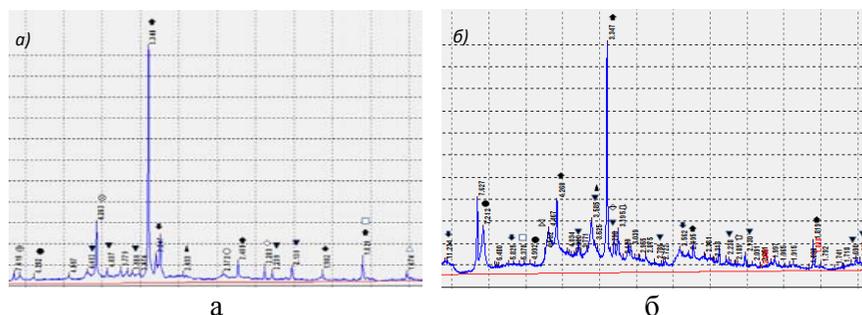


Рисунок 1. Рентгенограмма глин месторождений Катети (а) и Катока (б)

⊠ - мусковит, △ - монотермит, ◇ - калиевый полевой шпат, ⊕ - палыгорскит, ■ - плагиоклаз, ▲ - накрит, ⊙ - нонтронит, ● - диккит, ▼ - каолинит, ⊗ - гидрат глинозема, ⊕ - байерит, ◇ - монтмориллонит, □ - гидраргиллит, ★ - кварц, ◆ - фатерит, ○ - ортоклаз, ♣ - галлуазит.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1 а, б) позволяют сделать вывод, что исследуемые глины имеют сходный химический состав. Глинистая составляющая представлена такими минералами, как каолинит и его полиморфные модификации – диккит и накрит, монтмориллонит, нонтронит, мусковит, фатерит в кальциевой и натриевой формах, присутствует незначительное количество иллитовых минералов. Содержание глинистой составляющей в исследуемых глинах не менее 70 %.

Известно, что природные глины обладают способностью к ионному обмену. В связи с этим нами были исследованы ионообменные свойства Ангольских глин месторождений Катети и Катока. С этой целью исследуемы пробы глины обрабатывали дистиллированной водой и раствором, содержащим ионы $[Ni^{2+}] = 10 \text{ мг/дм}^3$.

В фильтрах, полученных после обработки глины никельсодержащим раствором концентрация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} выше по сравнению с фильтратом глины после обработки водой (рис. 2 а,б). Это связано с ослаблением связи кристаллической решетки с обменными катионами и снижением количества гидроксильных групп на поверхности, что подтверждается кинетикой обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы Ni^{2+} , концентрация которых в растворе

снижается (рис. 2 а, б).

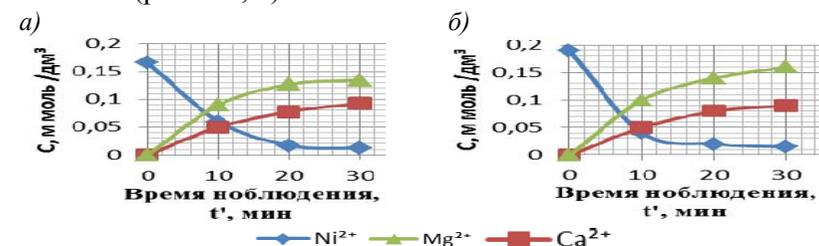


Рисунок 2. Изменение концентраций ионов тяжелых металлов в процессе адсорбции на глинах месторождений Катети (а), Катока (б)

Полученные данные иллюстрируют высокие катионообменные свойства глины. Для предварительной оценки сорбционной емкости исследуемых глин использовали раствор индикатора метиленового голубого (МГ), применяемого при изучении сорбционных свойств материалов. Анализ полученных данных (рис. 3) позволил выявить высокие сорбционные свойства глин месторождений Катети и Катока.

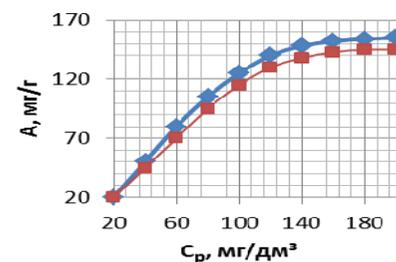


Рисунок 3. Изотермы адсорбции МГ исходной глиной месторождений Катети и Катока

Для повышения сорбционной и ионообменной емкости глин нами проводилась их УФ-активация.

Научной гипотезой при этом явилось предположение о том, что УФ-активация приводит к отрыву обменных катионов от кремнекислородной матрицы в кристаллических решетках глин, что вызовет повышенную подвижность катионов, усилит ионный обмен в глинах.

Было установлено, что УФ-обработка приводит к увеличению концентрации катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в фильтрате водных вытяжек. Из результатов, представленных в таблице, также сле-

дует, что остаточная концентрация катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} при этом ниже в фильтратах образцов глин, полученных после УФ-обработки.

Таблица 1. Катионный состав водных вытяжек

Место-рождение глины	Среда для обработки глины	Катионы													
		Na^+		K^+		Ca^{2+}		Mg^{2+}		Al^{3+}		Ni^{2+}		Cu^{2+}	
		Исх-ая	УФ-обр.	Исх-ая	УФ-обр.	Исх-ая	УФ-обр.	Исх-ая	УФ-обр.	Исх-ая	УФ-обр.	Исх-ая	УФ-обр.	Исх-ая	УФ-обр.
Катокта	Вода	7,2	7,4	2,0	2,5	71,6	108,1	7,8	9,6	0,03	0,02	-	-	-	-
	Р-р, содержащий $[\text{Ni}^{2+}]$ 50 мг/дм ³	7,6	7,7	2,4	2,6	150,7	162,2	11,0	13,2	0,01	0,02	4,2 Э=91,7%	1,3 Э=97,5%		
	Р-р, содержащий $[\text{Cu}^{2+}]$ 50 мг/дм ³	7,7	7,8	2,6	4,8	140,7	156,2	12,8	14,1	0,03	0,03	-	-	6,9 Э=86,2%	1,2 Э=97,7%
Катети	Вода	13,4	15,5	1,9	2,02	37,0	38,6	10,5	10,8	0,02	0,02	-	-	-	-
	Р-р, содержащий $[\text{Ni}^{2+}]$ 50 мг/дм ³	9,4	14,6	2,0	2,2	51,6	61,1	13,1	14,2	0,01	0,01	4,2 Э=91,7%	1,1 Э=97,76%	-	-
	Р-р, содержащий $[\text{Cu}^{2+}]$ 50 мг/дм ³	13,5	15,3	1,9	2,6	42,6	54,6	13,0	13,9	0,5	0,5	-	-	7,3 Э=85,4%	1,34 Э=97,3%

Таким образом, результаты исследований подтверждают предположение о том, что УФ-обработка глин увеличивает подвижность катионов, вызывает отрыв обменных катионов от кремнеземной матрицы и выход катионов в раствор из межслоевого пространства кристаллических решеток минералов. Это приводит к увеличению числа активных центров, обменной емкости глин и повышению эффективности очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.А. Свергузова, Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирышина, Д.А. Ельников // Экология и промышленность России. 2010. С. 38-41.

2. С.В. Свергузова, М.Ж. Гомес // Экология и промышленность России. 2014. С. 38-42.
3. С.В. Свергузова, М.Ж. Гомес, А.В. Шамшуков и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 164-167.

УДК 622.276.6

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРОДУКТИВНЫХ НЕФТЕГАЗОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Ю.И. Дивоняк¹, О.А. Иванкив², В.М. Светлицкий²

¹Полтавский университет экономики и торговли, г. Полтава, Украина, e-mail:juliadivoniyak@gmail.com

²НПЦ «Актуальные нефтегазовые технологии», г. Полтава,

В условиях начинающегося обводнения пласта, учитывая природную гидрофильность песчаного коллектора, разработан ряд химических реагентов, которые не только способствуют увеличению диаметра пор за счет их растворения, но и увеличивают саму фильтрацию флюида, при обработке нефтяных скважин.

Considering natural hydrophilicity of sand reservoir, developed a number of chemical agents, which not only foster increasing of pore diameter because of dissolving, but also increase fluid filtration itself, for treating oil wells.

Увеличение проницаемости порового пространства продуктивного коллектора возможно, как за счет изменения смачивания, отмывания с поверхности пор АСПО, солей, механических загрязнений, так и за счет растворения карбонатных и глинистых составляющих пород, предупреждения их набухания [1].

Для повышения проницаемости и пористости песчаного коллектора чаще всего применяют глинокислотные составы [2]. Однако, глинокислота в присутствии значительного количества карбонатных составляющих часто приводит к отрицательным результатам из-за образования нерастворимых гелевых структур.

Авторы разработали ряд химических реагентов, которые не только способствуют увеличению диаметра пор за счет их растворения, но и увеличивают саму фильтрацию флюида.

На установке исследования проницаемости кернов по стандартной методике проведены исследования с использованием песчаных пород коллекторов ДДВ, которые обрабатывались как

глинокислотой так и разработанным фосфорсодержащим химическим составом.

Обработка кернов водным фосфорсодержащим раствором (ФР) без добавок других реагентов подтвердила предположение об изменении скорости фильтрации флюидов по терригенному коллектору. Поверхность становится менее гидрофильной, что приводит к увеличению фильтрации углеводородов и снижению скорости фильтрации пластовой воды (рис. 1).

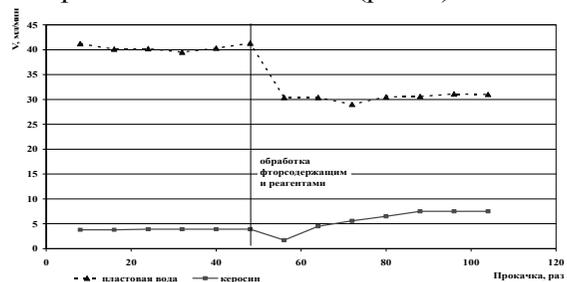


Рисунок 1. Изменение скорости фильтрации пластовой воды и керосина по песчаннику, обработанного фосфорсодержащим реагентом

Исследованы химические композиции на основе фосфорсодержащих реагентов с добавлением глинокислоты и фтористоводородной кислоты.

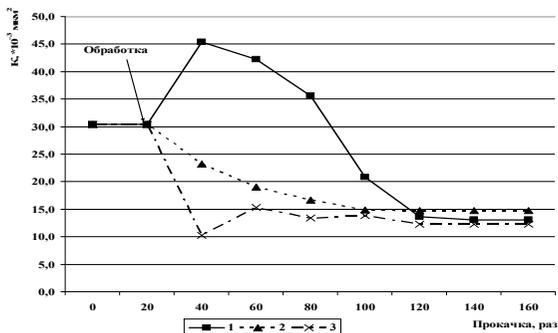


Рисунок 2. Зависимость фазовой проницаемости песчанника обработанного химическими композициями по пластовой воде: 1 – глинокислота с фосфорсодержащими реагентами; 2 - фосфорсодержащий реагент; 3 - фосфорсодержащий реагент с фтористоводородной кислотой.

Установлено, что наличие в кислотных составах фосфорсодержащих реагентов позволяет изменить смачиваемость поверхности порового пространства продуктивного коллектора, за счет чего увеличивается фазовая проницаемость песчаной породы по углеводородам и ограничивается проницаемость по пластовой воде (рис.2,3).

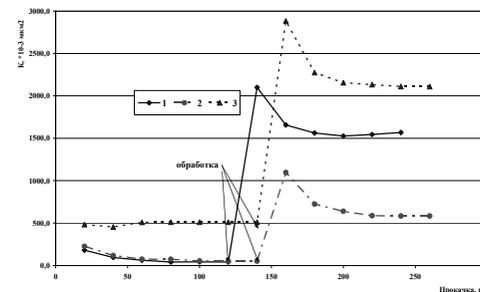


Рисунок 3. Зависимость фазовой проницаемости песчанника обработанного химическими композициями по керосину: 1 – глинокислота с фосфорсодержащими реагентами; 2 - фосфорсодержащий реагент; 3 - фосфорсодержащий реагент с фтористоводородной кислотой

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что наличие фосфорсодержащих реагентов в стандартных кислотных составах позволяет сформировать полифосфатную пленку на поверхности породы, за счет чего изменяется не только проницаемость порового пространства, но и скорость фильтрации флюидов за счет адсорбции фосфорсодержащих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Качмар Ю.Д., Касянчук В.Г., Лисовская Г.Ф. Опыт применения различных методов обработки призабойной зоны скважин. М.: ВНИИОЭНГ. 1972. 56 с.
 2. Качмар Ю.Д., Світлицький В.М., Синюк Б.Б., Яремійчук Р.С. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину. Львів: Центр Європи. 2005. 414 с.

УДК 622.271

**ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ПЫЛЕГАЗОВЫМИ ВЫБРОСАМИ ПРИ ВЗРЫВАХ
НА КАРЬЕРАХ**

А.Ю.Завьялова, А.В.Звягинцева

*Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия, e-mail: zvyginsevaav@mail.ru*

Проанализировано состояние загрязнения окружающей среды пылегазовыми выбросами при взрывах на карьере горно-обогатительного комбината ОАО «Михайловский» в городе Железногорске Курская область. Исследованы источники образования пыли и ядовитых газов в атмосфере карьера и рассмотрен качественный и количественный состав пылегазовых выбросов при проведении взрывных работ. Произведен расчет неорганизованных выбросов пыли и вредных газов в атмосферу при взрывных работах на карьере Михайловского ГОКа и определены основные параметры выбросов при взрывах (параметры облака поднимаемой пыли, концентрацию вредных веществ в облаке, объем валовых выбросов в атмосферу)

The state of pollution dust and gas emissions in the explosions at the quarry mining and processing enterprise of "Michael" in the city of Zheleznogorsk, Kursk region. We investigate the source of dust and poisonous gases in the atmosphere Career and considered the qualitative and quantitative composition of the dust and gas emissions during blasting. The calculation of fugitive dust and harmful gases into the atmosphere from blasting at the quarry Mikhailovsky GOK and the main parameters of the emission in the explosions (parameters dust cloud rises, the concentration of harmful substances in the cloud, the volume of total emissions into the atmosphere)

Технологический процесс Михайловского ГОКа включает следующие основные стадии: горные работы, производство аглоруды и доменной руды, производство концентрата, производство окатышей.

Значительное влияние на состояние атмосферы карьера оказывает наличие, состав и характер движущихся воздушных потоков, которые во многих случаях определяют количество приносимых, возникающих и выносимых из карьера вредных веществ, а иногда являются и причиной интенсивного пылеобразования [1,2].

Содержание свободного диоксида кремния на уступах Михай-

ловского карьера достигает до 50 %. Дисперсный состав пыли зависит от ряда природных и технологических факторов.

Воздух в карьере можно рассматривать как обычный атмосферный, в котором кроме азота (78,08 %), кислорода (20,95 %), аргона (0,93 %), углекислого газа (0,03 %), водяных паров и тонкодисперсной пыли содержатся такие ядовитые газы и пары, как оксиды азота, оксид углерода, сероводород, сернистый газ и альдегиды.

Таблица 1. Значения показателей относительной агрессивности

Характеристика пород	Значение показателя, усл. т/т	
	α_T	α_B
Трудновыветриваемые скальные, магматические, метаморфические и осадочные геохимические инертные породы	1,0	0,1
Связные несцементированные осадочные геохимические инертные породы	1,0	0,2
Связные осадочные быстровыветриваемые полускальные геохимические инертные породы	2,0	0,2
Связные несцементированные осадочные породы и отходы обогащения, кислые или содержащие легкорастворимые соли	10,0	0,5
Несвязные несцементированные геохимические инертные осадочные породы	11,0	0,2
Сцементированные осадочные карбонатные породы	25,0	0,3
Отходы обогащения несвязные, содержащие сульфидные сернистые, галоидные соединения	89,0	0,3
Отходы обогащения несвязные, содержащие мышьяковистые, ртутные и др. токсичные соединения	100,0	1,0

Величина ущерба, причиняемого нарушенными землями окружающей среде, определяется природно-техногенными условиями нарушенных земель, их размещением в различных природно-климатических зонах, освоенностью территорий. Определена величина полного экономического ущерба, наносимого технологическим оборудованием разрезов окружающей среде. Произведена оценка ущерба, причиняемая годовыми выбросами вредных веществ в атмосферу для любого источника, и ущерба, наносимого

водным объектам технологическим оборудованием угольных разрезов, которая зависит от концентрации и вредности загрязняющих веществ. В табл. 1 приведены данные по значениям показателей относительной агрессивности добываемых пород. В табл. 3 показан показатель относительной агрессивности загрязняющего вещества, усл. т/т, где α_r - показатель относительной агрессивности загрязняющего вещества, усл. т/т, α_b - показатель относительной агрессивности (средневзвешенный) выбрасываемых ингредиентов, усл. т/т.

Выделяемые при взрыве в значительном объеме ядовитые газы - в основном оксид углерода (CO) и оксиды азота (NO₂), зависят от марки ВВ и кислородного баланса применяемого ВВ. В табл. 2 приведено количество вредных газов, выделяющихся при взрыве различных ВВ, используемых на Михайловском ГОКе.

Установлено, что основным фактором, влияющим на состав и количество образующих вредных примесей, являются тип, количество, удельный расход ВВ и крепость пород, высота уступов и диаметр скважин. При удельном расходе ВВ от 0,37 кг/м³ до 1,03 кг/м³ образуется от 0,17 кг пыли на 1 м³ горной массы. Максимальное количество пыли при массовых взрывах образуется при взрывании магнетитовых роговиков крепостью 17-20 по шкале проф. Протодяконова.

Таблица 2. Количество вредных газов, выделяющихся при взрыве различных ВВ

Взрывчатое вещество	Кислородный баланс, %	Значения показателя удельного выделения вредных газов, л/кг			
		CO	CO ₂	N ₂	NO ₂
Гранэмит И-30	+0,1	27,0	78	215	0,21
Гранэмит И-50	+0,3	38,8	89,2	236	0,12
Гранулотол	(-74) - (-76,2)	274,6	37,6	147,8	
Граммонит 79/21	0 - (+0,3)	48,2	65,2	229	5,6

Образующаяся в момент взрыва пыль выносится из устья скважин и трещин в породе в виде пылегазового облака и получает вертикальное развитие. Этот процесс назван формированием первичного пылегазового облака, это первый этап его формирования. При взрыве блока на подобранный уступ облако получает

свое развитие и в направлении формирования развала. В этот момент образуется вторичное облако, это второй этап его формирования. Сформированное взрывом пылегазовое облако, увеличиваясь в объеме перемещается на значительное расстояние по высоте и дальности, загрязняя окружающую среду и прилегающие к карьере большие участки земной поверхности.

Таблица 3. Выбросы загрязняющих веществ при массовых взрывах

Загрязняющее вещество	Концентрация в пылегазовом облаке, мг/м ³	Предельно допустимые концентрации, мг/м ³	Годовой выброс вредных веществ, т/год
Взвешенные вещества	2562,4	0,15-0,5	7715
Углерода оксид	564,41	30	1699,4
Азота диоксид	37,4	5	112,58

Из табл. 3 видно, что при взрыве концентрации оксида углерода и оксидов азота в атмосфере карьера и близлежащей жилой зоне (без учета фонового загрязнения) на момент проведения взрывных работ превышает предельно допустимые концентрации соответственно в 19 и 7,5 раза. Основным вредным фактором воздействия массовых взрывов на окружающую среду является пылевое загрязнение. Выбросы пыли от взрыва при использовании максимального расхода ВВ в атмосферу карьера превышают предельно допустимые концентрации в 5125 раз, что создает критическую ситуацию по загрязнению атмосферного воздуха рабочей зоны. Поэтому на МГОКе необходимо внедрение новых, более эффективных методов для подавления выбросов пыли при массовых взрывах, так как применяющиеся в настоящее время методы недостаточно эффективны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томаков П.И., Наумов И.К. Технология, механизация и организация открытых горных работ. М.: МГИ. 1992.
2. Калашников А.Т., Симкин Б.А., Паничев В.И. // Горный журнал. 1992. №7. С. 52-55.

УДК 661.185.5

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ НА ПРИМЕРЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

И.А. Аркатова, Ю.К. Рубанов

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова Белгород, Россия,
e-mail: arkatova93@mail.ru

В статье приведены результаты экспериментальных исследований по удалению поверхностно-активных веществ, например, додецилсульфата натрия из водных растворов методом электрофлотации при использовании коагулянта на основе сульфата алюминия. Выявлены оптимальные параметры процесса.

In the article the results of experimental studies on the removal of surfactants, e.g. sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by electro-flotation method with the use of coagulant based on aluminium sulphate. The optimal process parameters.

Очистка стоков, содержащих различные компоненты моющих средств, имеет ряд особенностей. Эти стоки представляют собой смесь истинно растворимых соединений и эмульгированных органических примесей. Моющие средства, как правило, содержат композиции анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и, в зависимости от назначения, комбинации их могут быть весьма разнообразными. Поэтому при разработке технологии по очистке таких стоков в каждом конкретном случае необходимо знать реологические свойства коллоидных систем их устойчивость и дисперсность.

Одним из современных способов очистки сточных вод от ПАВ является электрофлотационный метод. Использование электрофлотационной технологии с нерастворимыми анодами для очистки вод от поверхностно-активных веществ может быть рекомендовано как эффективная предварительная очистка, позволяющая сократить число операций и удешевить процесс. Достоинством электрофлотационной технологии являются: простота технологической схемы и возможность автоматизации работы, малые площади для размещения оборудования, отсутствие вторичного за-

грязнения растворов [1,2].

Основными научными задачами работы являлись изучение закономерностей электрофлотационного извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и выявления влияния коагулянта сульфата алюминия на интенсификацию процесса очистки.

Первоначально был изучен процесс электрофлотационного извлечения анионного ПАВ (NaDDS) из модельных растворов без добавок коагулянта в интервале pH 4÷10. Процесс поводился в электрофлотаторе периодического действия в течение 20 мин. Эффективность извлечения NaDDS во всем интервале pH невелика. При увеличении плотности тока от 0,2 до 1,0 А/л эффективность извлечения незначительно повышается и максимальное ее значение составляет 26% при pH=4,0 и $i_v=1,0$ А/л (рис.1).

Следовательно, электрофлотационная очистка растворов от примесей анионных ПАВ (NaDDS) без добавок коагулянта малоэффективна. Для разработки технологии очистки с использованием коагулянта проведены исследования сорбции анионных ПАВ на коагулянте на основе сульфата алюминия, который широко используется для очистки природных вод и загрязненных промышленных стоков.

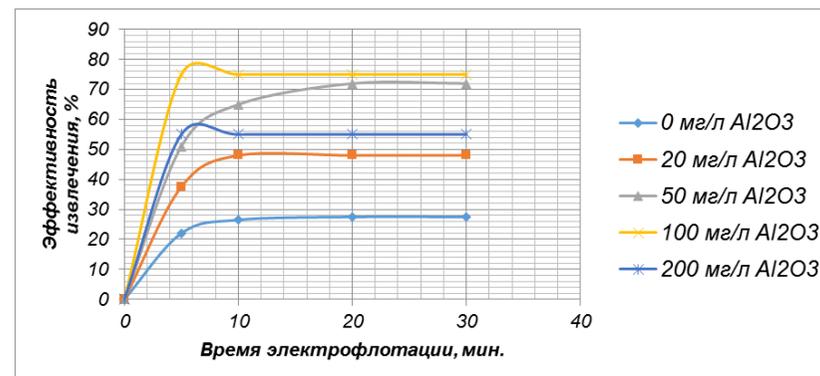


Рисунок 1. Влияние времени электрофлотации на эффективность извлечения NaDDS при различных концентрациях коагулянта ($C_{\text{NaDDS}} = 100$ мг/л, $C_{\text{NaCl}} = 1$ г/л, pH=6,5, $i_v = 0,6$ А/л)

На рис. 1 представлено влияние времени электрофлотации на эффективность извлечения АПАВ при различных концентрациях

коагулянта на основе $Al_2(SO_4)_3$. Концентрация коагулянта указывается в пересчете на Al_2O_3 .

Использование реагентной обработки сульфатом алюминия позволяет повысить эффективность извлечения за счет сорбции ПАВ на поверхности коагулянта до 75 %. Процесс протекает достаточно быстро, через 10 минут флотации эффективность извлечения достигает постоянного значения, что хорошо видно на рисунках 1 и 2.

Максимальная эффективность извлечения примесей NaDDS наблюдается при концентрации коагулянта 50–100 мг/л (в пересчете на Al_2O_3). При повышении концентрации коагулянта более 100 мг/л наблюдается образование большой массы дисперсной фазы, которая в этом режиме плохо флотируется, поэтому эффективность процесса несколько снижается.

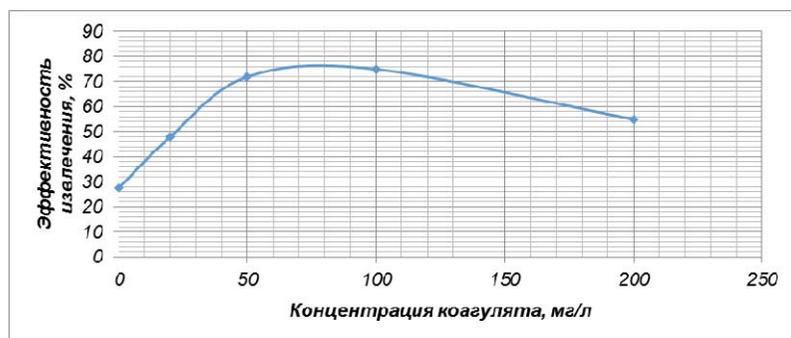


Рис. 2. Влияние концентрации коагулянта на эффективность извлечения ПАВ ($C_{NaCl} = 1$ г/л, $pH=6,5$, $i_v = 0,6$ А/л)

УДК 621.357

ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ОТРАБОТАННОГО ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА БЛЕСТЯЩЕГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

В.И. Балакай, М.Н. Астахова, С.П. Иванова

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия, e-mail: balakaivi@rambler.ru

Приведена методика очистки отработанного хлоридного электролита блестящего никелирования от вредных примесей с целью дальнейшего использования данного электролита при сохранении качества осаждаемых покрытий.

The technique of decontamination of the spent bright nickel chloride electrolyte is given in order to further use the electrolyte while maintaining the quality of the deposited coatings.

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме. Поэтому одной из актуальных проблем в гальванотехнике является очистка отработанных электролитов от вредных примесей, которые скапливаются в электролите в процессе электролиза и хранения, с целью увеличения срока службы электролита и снижения загрязнения окружающей среды. Основными загрязняющими примесями являются небольшие количества посторонних металлов, продукты разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, добавок снижающих внутренние напряжения, смачивателей. Загрязнение электролитов происходит также за счет остающихся на поверхности деталей остатков полировальных эмульсий и паст при механической обработке и т.д.

Полное удаление этих загрязнений часто бывает затруднено даже при электрохимическом обезжиривании или при использо-

вании ультразвука из-за наличия углубленных и экранированных участков на поверхности деталей. Вредными примесями в электролитах никелирования являются соли всех металлов, которые осаждаются на катоде при более положительном потенциале, чем никель, а также способных образовывать в электролите дисперсные соединения. К вредным примесям относят соли меди, цинка, свинца и кадмия, ПДК которых не должна превышать 0,01 г/л; соли железа, ПДК которых не должна превышать 0,05 г/л, а также различные органические вещества.

До настоящего времени в промышленности, для нанесения блестящих никелевых покрытий, в основном используются сульфатно-хлоридные электролиты, которые обычно работают при высокой концентрации основного компонента (250 – 400 г/л), повышенных температурах (45 – 60 °С) и при перемешивании. Сульфатно-хлоридные электролиты весьма чувствительны к отклонениям от рабочего режима и к наличию посторонних примесей. Поэтому они устойчивы в работе лишь при правильной эксплуатации и систематической очистке от вредных примесей.

В ЮРГПУ(НПИ) разработан низкоконцентрированный хлоридный электролит блестящего никелирования состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 50 – 100, сульфат никеля семиводный 2 – 5, борная кислота 20 – 40, хлорамин Б 1 – 4 или сахарин 0,8 – 1,2, блескообразующая добавка 3 – 8. Режимы электролиза: температура электролита 18 – 60 °С, катодная плотность тока 0,5 – 11 А/дм², рН электролита 1,0 – 5,5 [1]. Данный электролит имеет ряд преимуществ перед сульфатно-хлоридными: более широкий диапазон рабочих температур (18 – 65 °С); более широкий диапазон рабочих рН (1,0 – 5,5); электролит может работать как при перемешивании, так и без нее; меньшая тенденция к наростам на покрытиях; высокая электропроводность; хорошая растворимость анода; более высокая рассеивающая способность; более высокая производительность; меньшая чувствительность к примесям; возможность использования электролита при более низких концентрациях по основному компоненту.

Разбавленные по основному компоненту электролиты никелирования в свою очередь позволяют: снизить загрязнение окружающей среды; выйти на использование высокотехнических методов очистки сточных вод; создать на предприятии замкнутый

водооборотный цикл; уменьшить расход реактивов на приготовление и корректировку ванн; улучшить условия труда.

Все электролиты никелирования, а особенно электролиты блестящего никелирования, периодически необходимо очищать от вредных примесей, которые попадают в электролит в процессе эксплуатации и хранения, с целью сохранения качества осаждаемого покрытия.

Универсальная методика очистки отработанного хлоридного электролита никелирования от вредных примесей включает в себя следующие операции: подкислить электролит 5 %-ным раствором соляной кислоты до рН 2,5 – 3,0; проработать электролит при следующих условиях: катодная плотность тока 0,2 – 0,3 А/дм²; объемное количество электричества 5 – 10 А·ч/л; катоды стальные гофрированные; постоянное перемешивание очищенным сжатым воздухом или мешалкой; нагреть электролит до 65 – 70 °С; определить рН электролита и при необходимости его подкислить 50 %-ным раствором соляной кислоты до рН 3,0; ввести 5 – 10 мл/л 30 – 35 %-ной перекиси водорода и перемешать; через 20 – 30 мин подщелочить электролит до рН 6 добавлением известкового молока или мела, лучше гидроксида или карбоната никеля; выдержать электролит 5 – 6 ч; отфильтровать электролит; ввести 3 – 12 г/л активированного угля марки КАД зерненный (либо СКТ, АР-3, АСГ-4, АГ-3 или АУ); барботировать электролит 2 – 5 ч; отфильтровать электролит; довести рН электролита до рабочих значений и откорректировать по составу.

После очистки хлоридного электролита блестящего никелирования от вредных примесей возможно его дальнейшее использование для получения качественных покрытий, соответствующих требованиям ГОСТ 9.302-84. Предлагаемый способ очистки позволяет увеличить срок службы электролита при сохранении его производительности и качества осаждаемых никелевых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакай В.И., Кириенко Л.В. // Современные электрохимические технологии “СЭХТ-2002”: Саратов: СГТУ. 2002. С. 30 – 34.

УДК 665.668

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДВУХФАЗНОЙ СРЕДЕ

В.И. Дмитренко¹, И.Г. Зезекало²

¹Полтавский университет экономики и торговли, Полтава,
Украина, e-mail: puskuchem@mail.ru

²Союз научных и инженерно-технических специалистов
«Прометей», Полтава, Украина

Проведенные исследования позволили установить особенности коррозии нефтегазопромыслового оборудования в присутствии CO₂ и низкомолекулярных карбоновых кислот в флюиде скважины в зависимости от концентрации и состава углеводородной фазы.

The researches have allowed to establish features oil and gas production equipment corrosion in the presence of carbon dioxide and low-molecular carbon acids in fluid well on concentration and structure of a hydrocarbonic phase.

Коррозия оборудования и сооружений в нефтегазовой промышленности является одной из основных причин снижения их работоспособности, что провоцирует огромные экономические потери и экологический ущерб [1, 2]. Это связано с большой металлоемкостью оборудования и сооружений, наличием высокоагрессивных сред вследствие гетерогенности добываемой продукции и содержащихся в ней кислых газов.

Остановимся на одном из аспектов причин коррозионных разрушений – влиянии углеводородного фактора, как наименее изученного, но имеющего практический интерес.

Для определения влияния углеводородов на скорость коррозии использовали стабильный углеводородный конденсат Гадяцкого, Распашниевского, Загорянского газоконденсатных месторождений и керосин. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом. Компонентный состав газового конденсата исследовали на газовом хроматографе «СХ-04ПТ».

Присутствие углеводородной фракции в водных электролитах существенно влияет на кинетику и характер протекания коррозионного процесса.

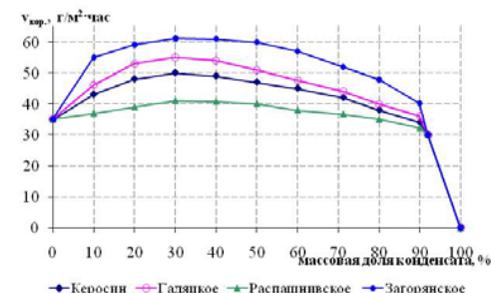


Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии от концентрации углеводородов в модельной среде пластовой воды (T=80°C, P_{CO₂} = 0,1 МПа, t = 2 ч)

Установлено, что коррозионная активность среды в системе зависит от соотношения углеводород – вода. Анализ результатов исследований свидетельствует, что при содержании конденсата 30-35 % скорость коррозии максимальная (рисунок).

Независимо от типа газового конденсата при его соотношении с пластовой водой 1:2 процесс коррозии усиливается в 1,2-1,7 раза по сравнению с однофазной водной средой. Углеводородная фаза гетерогенной среды, практически инертная к металлу, но аккумулирует повышенное по сравнению с водной фазой количество H₂S, O₂, CO₂. Вследствие этого на поверхности корродирующего металла возникают тонкие прослойки электролита, где коррозионный процесс в условиях свободного поступления деполяризатора протекает с большей скоростью, чем в объеме среды [3, 4].

Интенсивная коррозия оборудования начинается уже при содержании воды в системе 0,1-2 %, при этом скорость коррозии возрастает в 30 раз. При концентрации водной среды 2 % скорость коррозии постепенно увеличивается и набирает максимум при концентрации 70 %, после чего уменьшается в 1,1-1,7 раза.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что на интенсивность коррозии в двухфазной среде также влияет состав углеводородного конденсата. Так, например, выявлена высокая агрессивность среды исследуемых систем при наличии газового конденсата Загорянского и Гадяцкого газоконденсатных месторождений, которые содержат углеводородов C₁₀-C₁₇ – 12,4-14,2 %, > C₁₇ – 5,2-6,8 % (таблица). Конденсат с меньшим содержанием

углеводородов C₁₀-C₁₇ 8,9-10 % оказывает меньшее влияние на коррозионные процессы. Скорость коррозии в водной среде при наличии газового конденсата Разпашниевского месторождения в 1,1-1,3 раза, а при наличии керосина в 1,1 раза меньшая, по сравнению с конденсатом Гадяцкого месторождения.

Таблица 1. Состав углеводородного конденсата

Конденсат месторождения	Кислотность, мг КОН/100 см ³	Массовая доля, %						
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₁₇	> C ₁₇	алканы	ароматические	нафтенновые	S
Керосин	0,41	60,3	10	2,3	49,7	22,6	4,7	–
Гадяцкого	0,48	67,5	12,4	5,2	55,2	27,8	6,5	–
Разпашниевского	0,45	70,2	8,9	–	42,3	16,8	15,6	–
Загорянского	1,06	60,7	14,2	5,1	57,3	21,6	6,5	следы

Установлено, что скорость коррозионного влияния прямо пропорциональна содержанию C_{10+выше}. Так, даже керосин является более коррозионно активным, чем сверхлегкие газовые конденсаты, которые содержат C_{10+выше} < 5 %. Это обусловлено тем, что большая часть гетероатомов, в частности кислород и сера, сосредоточена в тяжелых фракциях и в особенности в их смолистой части.

Изложенный материал свидетельствует о значительной роли углеводородного фактора в активации коррозионных процессов газопромышленного оборудования.

1. Установлено, что независимо от типа газового конденсата при его соотношении с пластовой водой 1:2 процесс коррозии усиливается в 1,2-1,4 раза по сравнению с однофазной водной средой.

2. Углеводородные смеси, которые характеризуются высоким содержанием высших углеводородов и кислотных компонентов, оказывают содействие интенсивной коррозии.

3. При определении скоростей коррозии и прогнозе коррозионных разрушений необходимо учитывать состав и содержимое газового конденсата в добываемом флюиде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саакян Л. С., А.П.Ефремов. Защита нефтепромышленного оборудования от коррозии. М.: Недра. 1982. 32 с.

2. Маркин А.Н. СО₂-коррозия нефтепромышленного оборудования // А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов. М.: «ВНИИОЭНГ». 2003. 188 с.

3. Хуршудов А. Г., Сивоконь И.С., Маркин А.Н. // Нефтяное хозяйство. 1989. № 11. С. 59-61.

4. Зезекало И. Г. Разработка и применение ингибиторов для защиты от коррозии газопромышленного оборудования в среде природного газа с повышенным содержанием карбоновых кислот: дис... кандидата техн. наук : 05.17.14 / Иван Гаврилович Зезекало. М. 1986. 170 с.

УДК 577.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ЦЕХА (ЭСЦ)

Е.В. Суханов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru

Изложены результаты исследования физико-химических свойств пыли электросталеплавильного цеха, доказаны ее высокие коагуляционные свойства.

Results of research of physical and chemical properties of dust of electrosteel-smelting shop are explained its high coagulative properties are proved.

Сточные воды многих производств представляют устойчивые эмульсии, трудно поддающиеся отстаиванию, например сточные воды молокоперерабатывающих предприятий (МП) [1]. Для ускорения процесса используют различные коагулянты. К широко применяемым в настоящее время коагулянтам относятся соли 2-х и 3-х валентного железа и алюминия. Однако использование чистых химических реагентов удорожает процесс водоочистки и является экологически не рациональным.

Нами для осветления эмульсий, имитирующих сточные воды МП использована модифицированная пыль ЭСЦ – отход электросталеплавильного цеха Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК). Пыль содержит в своем составе до 46 % железа общего, находящегося в виде чистого железа, оксидов и

силикатов. При кислотной обработке пыли происходит частичное растворение соединений железа, что обуславливает коагуляционные свойства пыли [2].

Для очистки модельных эмульсий, которые готовили путем разбавления цельного молока в воде, добавляли пыль ЭСПЦ, обработанную 2н раствором H₂SO₄. Объемы суспензии пыли ЭСПЦ добавляемой к 250 мл эмульсии, указаны в таблице. После добавления суспензии пыли ЭСПЦ эмульсии энергично перемешивали, выливали в стеклянные цилиндры для отстаивания и наблюдали процесс осветления.

Таблица 1. Объемы добавляемой суспензии пыли ЭДСП, обработанной H₂SO₄

Номер цилиндра	1	2	3	4	5	6	7
Объем суспензии, мл	контроль	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

Отстаивание исходной эмульсии без добавления коагулирующей суспензии пыли ЭСПЦ даже через сутки не происходит, мутность в контрольном цилиндре (без добавки пыли ЭСПЦ) остается стабильно высокой. В цилиндрах с добавлением суспензии пыли ЭДСП наблюдается образование хлопьев, заметно оседание крупных скоагулированных агрегатов и осветление эмульсий.

На рисунке показано снижение мутности эмульсии молока в воде в ходе отстаивания.

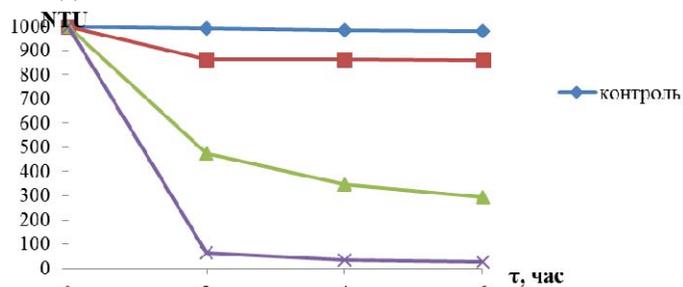


Рисунок 1. Снижение мутности эмульсии молока в воде в ходе отстаивания

Таким образом, результаты исследований подтвердили высокие коагуляционные свойства модифицированной пыли ЭСПЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.А. Свергузова, Ю.Н. Киреев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. №2. С. 130-134.
 2. Ж.А. Свергузова, Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирюшина, Д.А. Ельников // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 38-41.

УДК 577.4

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЫЛИ ЭСПЦ В ПРОЦЕССЕ
КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Е.В. Суханов

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru*

Установлена принципиальная возможность использования модифицированной пыли электросталеплавильного цеха для очистки модельных суспензий от взвешенных веществ.

Established the possibility of using modified electric steel plant dust to clean model suspensions of suspended solids.

В ходе электродуговой плавки стали в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) образуется пыль с высоким содержанием железа (таблица 1).

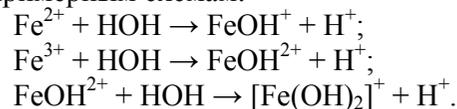
Таблица 1. Химический состав пыли газоочистки ЭСПЦ

Год*	Состав пыли газоочистки ЭСПЦ, %									
	С	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	SiO ₂	Pb	Cu	Zn	Fe
2008	1,44	4,85	16,4	1,95	0,54	7,1	0,052	0,009	0,015	46,3
2009	1,97	12,3	2,4	0,57	0,6	6,44	0,48	0,072	4,35	40,5
2010	1,23	8,9	2,53	2,95	0,71	7	0,39	0,14	8,16	39,6

*Примечание: место отбора проб: 2008 год – пыль от аспирационных установок МНЛЗ № 6; 2009 год – пыль газоочистки; 2010 год – пыль газоочистки дуговых сталеплавильных печей.

Использовали пыль отбора 2010 г. Результаты рентгенофазового анализа пыли показали присутствие в ней соединений 2-х и 3-х валентного железа в виде оксидов и силикатов, а также чистого

железа [1]. Следует ожидать, что в кислой среде будет происходить частичное растворение железосодержащих компонентов с переходом ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворимое состояние. Причем, что ионы Fe^{3+} могут находиться в растворенном виде при $pH < 2,3$; а ионы Fe^{2+} - при $pH < 7,5$ [2]. Соответственно, при pH выше указанных значений происходит гидролиз ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} по примерным схемам:



Известно, что в природных условиях в водной среде неорганические дисперсные частицы (пыль, глина, песок, почва) имеют отрицательный заряд поверхности. В водных системах они создают трудно осаждаемые взвеси. Чтобы вызвать коагуляцию таких коллоидных частиц, необходимо снизить величину их ζ – потенциала до критического значения путем добавления ионов, имеющих положительный заряд. Примером таких ионов могут быть Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeOH^+$, $FeOH^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$ [3, 4].

Нами исследовался процесс осветления суспензий глины пылью ЭСПЦ, обработанный 2н раствором H_2SO_4 в течение 30 мин.

Образовавшуюся модифицированную суспензию в количестве от 0,5 до 4,0 мл добавляли к 250 мл модельной суспензии глины с содержанием дисперсных частиц 1000 мг/дм^3 . После перемешивания суспензию помещали в отстойные цилиндры и наблюдали процесс седиментации.

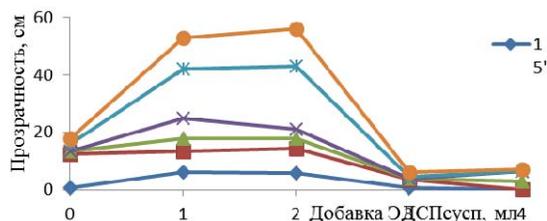


Рисунок 1. Влияние количества добавки ЭДСПсусп (мл на 250 мл глиняной суспензии) на прозрачность водной среды

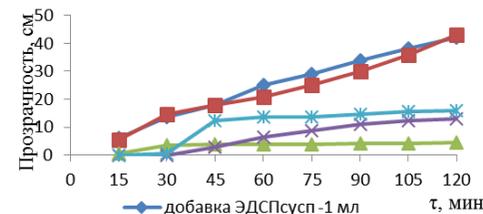


Рисунок 2. Динамика изменения прозрачности суспензий при добавке различных количеств ЭДСПсусп, мл на 250 мл суспензии

Как видно на рис. 1, 2 для данной глиняной суспензии оптимальным количеством добавляемой модифицированной суспензии пыли ЭСПЦ является 2 мл на 250 мл суспензии.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Свергузова, И.Г.Шайхиев, Л.А. Порожнюк, Д.Ю. Ипанов, Е.В. Суханов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 6. С.199-202.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия., 1971. 456 с.
3. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука. 1977. 356 с.
4. С.В. Свергузова, Г.И. Тарасова, Ю.Н. Малахатка // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. № 4. С. 169–172.

УДК 664.29

СОРБИЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЦИНКА*И.Г. Воробьева, С.Б. Большанина**Сумский государственный университет, Сумы, Украина
e-mail: invor@mail.ru**Изучена кинетика и сорбционная способность пектина, выделенного из свежих яблок, по отношению к ионам цинка, а также влияние температуры на сорбционную способность яблочного пектина.**The kinetics and sorption capacity of the pectin extracted from fresh apples towards the zinc ions are studied. Influence of temperature on sorption ability of apple pectin are studied.*

Одним из ценных компонентов лекарственных растений, обладающим сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов, является пектин. Содержание пектинов в различных растениях колеблется в широких пределах: от 0,1–0,5 до 50 % [1]. По качественным показателям наиболее ценным пектинсодержащим сырьем является свежее растительное сырье.

Целью настоящих исследований явилось изучение кинетики и сорбционной способности пектина, выделенного из свежих яблок, по отношению к ионам цинка, а также влияние температуры на его сорбционную емкость.

Известно, что цинк как тяжелый металл связывается с карбоксильными, фосфатными группами биомолекул. При этом он снижает активность ферментов и, купируя метаболические процессы, вызывает сильную интоксикацию организма. Кроме физической адсорбции катионов активными центрами пектина, происходит и хемосорбция – образование комплексных соединений.

Сорбционная емкость выражается количеством ионов тяжелого металла, связывающихся с 1 г пектина. Количество связавшихся ионов определяли по разнице между вносимым и остаточным количеством ионов цинка.

В реакции образования пектинатов металлов участвуют два вещества. Чтобы учесть изменение концентрации одного из реагирующих веществ (ионов металла) при минимальном влиянии концентрации другого вещества (пектина), использовали метод

изолирования Оствальда. Согласно этому методу, реакция проводится с избытком одного из реагентов (пектина), и тогда скорость сорбции пропорциональна концентрации другого реагента, взятого в недостатке (ионы металла). Адсорбционная способность сорбента может быть оценена на основе экспериментальных данных по величине адсорбции.

Расчет величины адсорбции проводили согласно зависимости:

$$A = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{m}$$

где C_0 , $C_{равн}$ – исходная (начальная) и равновесная концентрации ионов свинца, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

Теоретически адсорбционная способность может быть описана уравнением Ленгмюра [2]

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot k \cdot C}{1 + k \cdot C}$$

где A_{∞} ; k – константы; C – равновесная концентрация.

Для нахождения констант использовали графическую зависимость $1/A = f(1/\Delta C)$.

Константа A_{∞} представляет собой предельную емкость адсорбента и зависит от размеров молекул сорбента. Коэффициент k в уравнении Ленгмюра является константой адсорбционного равновесия, которая характеризует глубину протекания процесса из-за отношения констант скорости реакции адсорбции $k_{адс}$ и десорбции $k_{дес}$: $k = \frac{k_{адс}}{k_{дес}}$. Чем она больше, тем сильнее выражено это сродство.

Изменение концентрации ионов цинка от времени сорбции в водной фазе растворов при контакте с пектином отражено в таблице 1.

Изменение концентрации ионов цинка от времени сорбции в водной фазе растворов при контакте с пектином показало, что в течение часа максимальное извлечение ионов цинка пектином составило около 30 % от равновесной концентрации. Процент связывания ионов цинка пектином уменьшается при термической обработке в течение часа ($t = +75$ °C) относительно той же величины при 25⁰C.

Адсорбционная способность теоретически описана по уравнению Ленгмюра. Величины констант уравнения находили по соответствующим графическим зависимостям (рисунок). Коэффициенты уравнения Ленгмюра, найденные по графической зависимости $1/A = f(1/\Delta C)$: $A_{\infty} = 24,034$, $k = 0,043064$. По характеру изученной изотермы можно предположить, что количества активных центров достаточно для адсорбции ионов Zn^{2+} .

Таблица 1. Изменение концентрации ионов цинка от времени сорбции в водной фазе растворов при контакте с пектином.

Время, мин	Концентрация ионов свинца в растворе, ммоль/л	Процент связывания ионов цинка, %	ΔC	$1/\Delta C$	$1/A$
0 (станд. р-р)	48,0	–			
10	38,0	20,8	10,0	0,100	0,1370
20	35,9	25,2	12,5	0,083	0,1250
30	35,0	27,1	13,0	0,077	0,1150
40	33,9	29,4	14,1	0,071	0,1120
50	33,7	29,7	14,3	0,070	0,1065
60(t=25°C)	33,1	31,0	14,9	0,067	0,1063
60(t=75°C)	36,8	23,3	11,2	0,090	0,1370

Таким образом, проведенные исследования показали, что в течение 1 часа максимальное извлечение ионов цинка пектином составило около 30 % от равновесной концентрации.

Процент связывания ионов цинка пектином уменьшается при термической обработке в течение часа ($t = +75^{\circ}C$) относительно той же величины при $25^{\circ}C$.

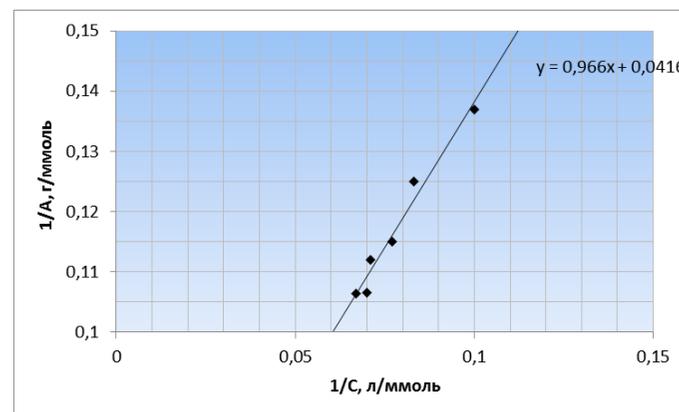


Рисунок 1. Изотерма сорбции ионов цинка яблочным пектином

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпович И.С. Пектин. Производство и применение / И.С. Карпович и др. - Киев: Урожай. 1989. 88 с.
 2. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1982. 400 с.

УДК: 628.196

ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНОГО РАЗЛИВА ФЕНОЛА

Р.К. Гасанов¹, Ф.З. Абдуллаев², К.С. Гасанов², В.Г. Валиев², А.Ф. Абдуллаев²

*¹Юго-Западный государственный университет, Курск
²Специальное Конструкторское Технологическое Бюро по Комплексной Переработке Минерального Сырья Института Катализа и Неорганической Химии Национальной Академии Наук Азербайджана*

В работе представлены мероприятия, направленные для ликвидации последствий аварийного разлива фенола на железнодорожной станции Падар Гаджигабулского района Азербайджанской Республики. Проведен мониторинг района загрязнения фенолом, разработан экологически безопасный способ восстановления нарушенной экологии района загрязнения.

In the work we have described the efforts directed for the liquidation of con-

sequences of accidental spillage of phenol on railway station Padar Hajigabul region of the Republic of Azerbaijan. Monitoring on pollution of the region with phenol was conducted; ecologically safe method was developed for recovery of contaminated ecology of polluted territory.

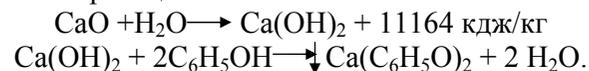
В наше время для регионов с развитым промышленным производством обыденно воспринимается оценка состояния окружающей природной среды как "критическое". Нарушения экологии здесь столь значительны, что требуют от природопользователя осознания персонализации ответственности за судьбу цивилизации. Примером могут служить экосистемы промышленных зон Абшеронского полуострова, характеризующиеся высокой экологической напряженностью. Такое состояние обусловлено высокой нагрузкой на экосистемы высокотоксичных отходов, аварийных сбросов веществ, используемых в технологических процессах, при транспортировке трубопроводным (железнодорожным) транспортом. Все это приводит к ухудшению условий жизни их обитателей, вплоть до их полного уничтожения. Аварийные сбросы и отходы производства, попадая на поверхность почвогрунтов, приводят к изменениям в их составе и функциях. Масштабы такого антропогенного воздействия не соизмеримы с природными возможностями их самоочищения. Особенно тревожит всё нарастающие загрязнения среды обитания техногенными химическими соединениями, такими как фенолы. Вопросы очистки, обезвреживания и утилизации сточных вод, почвогрунтов являются неотъемлемой частью охраны природы, оздоровления окружающей среды и обеспечения санитарного благоустройства поселений [1]. Фенолы являются сырьем для различных отраслей промышленности, что обуславливает присутствие их в природных водоемах, куда они попадают с бытовыми и производственными сточными водами. В сточных водах промышленных предприятий содержание фенолов может превышать 10-20 г/дм³ [2]. Фенолы являются наиболее опасными загрязнителями поверхностных и грунтовых вод. Попадание в водоем даже незначительного количества фенольных соединений уменьшает способность водного объекта к саморегенерации в результате биоценоза и невозможности в дальнейшем дезактивации загрязнений. Так минимальные токсические дозы, уменьшающие на 50 % количество микроорганизмов, обеспечивающих обезвреживание токсикантов

в воде, для фенола, гидрохинона и катехина составляют 22.1; 0.08; 31,8 мг/дм³, соответственно [3].

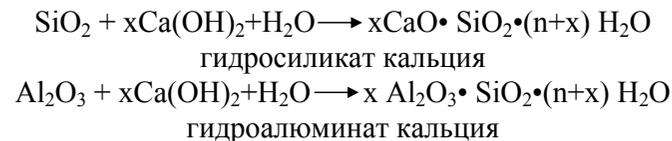
В настоящей работе предлагается вниманию поставарийная ситуация, вызванная железнодорожным аварийным разливом фенола в 1986 г на станции Падар Гаджигабулского района Азербайджана, и мероприятия, разработанные для устранения последствий. Из сошедшей с рельсов железнодорожной цистерны произошёл разлив фенола. На то время отсутствовал экологически безопасный способ ликвидации последствий аварийного разлива фенола. В связи с этим детоксикацию почвогрунтов производили самыми доступными методами – вручную: лопатами и специальной техникой, что не могло способствовать полному восстановлению нарушенной территории. И до сих пор с порывом ветра до близлежащего поселения распространяется запах фенола. Фенол относится к соединениям второго класса опасности, т. е. это вещество в организме человека, животных и растений вызывает необратимые изменения, а хроническое отравление фенолом вызывает поражение центральной нервной системы, поражение почек, сердечно-сосудистой системы.

В современных условиях независимости Азербайджана проблема восстановления территорий с нарушенной экологией как тяжелое наследие прошлого является приоритетной государственной задачей. Правительством Азербайджанской Республики уже активированы работы по восстановлению загрязненных территорий. СКТБ КПМС с ОП НАНА было поручено проведение работ по детоксикации территории железнодорожной станции Падар, загрязненной фенолом. Работы были начаты в 2014 г и проводятся поэтапно. На первом этапе выполнен экологический мониторинг загрязненной территории с выдачей рекомендаций по оздоровлению экологической обстановки территории загрязнения. Была собрана достоверная информация о распределении фенола в виде его распространенности в различных средах, о содержании в почвогрунте и грунтовой воде на территории с нарушенной экологией. В ходе проведения экологического мониторинга дана оценка фактического состояния окружающей природной среды. При этом с использованием технических средств, наблюдений и специальных анализов было установлено её неудовлетворительное состояние. Кроме того, были выданы рекоменда-

ции по обезвреживанию фенола на месте его сосредоточения в результате его аварийного разлива. Заказчиком проектных работ были приняты рекомендации СКТБ КПМС с ОП НАНА с необходимостью проведения исследований для разработки эффективного обезвреживающего состава. С целью восстановления почвенной экологии нарушенной территории нами были проведены исследования для разработки способа обезвреживания почвогрунтов загрязненных фенолом. Патентным поиском было установлено, что существуют множество различных методов для восстановления нарушенной фенолом экологии окружающей среды. Но эти методы исключительно направлены на очистку загрязненных фенолом водоёмов, либо сточных вод. Что же касается обезвреживания фенолсодержащих почвогрунтов, то в этом случае опубликованные работы исчисляются единицами. В связи с отсутствием готовых решений по детоксикации почвогрунтов сотрудниками СКТБ КПМС с ОП НАНА проведены исследования и на уровне изобретения разработан способ обезвреживания почвогрунтов, загрязненных фенолом [4]. Задача разработчиков заключалась в обеспечении экологической безопасности для окружающей среды продуктов обезвреживания фенола. Экологическая безопасность рассматривалась в отсутствии фенола в их водной вытяжке с кислотностью среды последней, не превышающей 8.5. С этой целью был разработан химический метод инактивации фенола, основанный на переводе его в фенолят кальция - малорастворимое в воде соединение. При этом происходит иммобилизация фенола в продуктах обезвреживания почвогрунта. Химизм процесса обезвреживания фенола этим способом выражается реакциями:



Кроме того, сущность разработки выражается в использовании в обезвреживающем составе природного бентонита, приводящего к нейтрализации гидратной извести с образованием гидрофобного силиката (алюмината) кальция, обеспечивающего надёжность иммобилизации фенола и допустимый для природной среды интервал pH водной вытяжки из продуктов обезвреживания от 6.5 до 8.5. Реакция взаимодействия извести с бентонитом согласуется со схемой:



ЛИТЕРАТУРА

1. Черновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод / Черновцев В. Е., Пухачов В.М. Киев.: Будивельник. 1986. 120 с.
- 2.С.В. Яковлев, О.В.Демидов // Экология и промышленность России. 1999. №12. С.12-15.
3. ГОСТ 12.1.005 - 88 ССБГ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
4. Абдуллаев Ф. З., Гасанов Р.К., Абдуллаев А.Ф., Гасанов К.С. Способ обезвреживания почвогрунтов, загрязненных фенолом. Заявка на Евразийский патент. №201301345/28.

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ КАТИОННОГО РОЗОВОГО 2С ДУБОВЫМИ ОПИЛКАМИ

О.В. Гатилова, О.В. Бурькина

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
e-mail: buoksana@yandex.ru*

Изучена кинетика сорбции дубовыми опилками красителя катионного 2С.

The kinetics of sorption of oak sawdust cationic dye 2C.

Промышленные предприятия часто используют различные типы красителей, при этом часть красителей попадает в сточные воды. Использование для очистки производственных водостоков процесса сорбции с использованием в качестве сорбента техногенных отходов представляется весьма актуальным.

Изучена кинетика сорбции промышленных красителей отходами деревообрабатывающей промышленности. В качестве отходов взяты дубовые опилки. Сорбцию изучали с применением катион-

ного красителя розового 2С. Проводили одноступенчатую динамическую сорбцию раствора с $C=0,01\text{г/л}$ и массой сорбента 1г. Время сорбции варьировалось от 5 до 60 мин. Остаточную концентрацию красителя в растворе определяли спектрофотометрически на приборе ПЭ-5400 УФ.

Кинетическая кривая процесса сорбции промышленного красителя дубовыми опилками представлена на рисунке 1.

В начале процесса сорбции происходит резкое увеличение сорбции, поскольку первоначально в исходном сорбенте имеется большое количество адсорбционных центров. По мере прохождения сорбции количество центров уменьшается, и в определенный момент времени (через 10 мин) наступает момент насыщения сорбента сорбатом, в результате возникает динамическое сорбционное равновесие - кинетическая кривая выравнивается. Кинетическая кривая сорбции красителя катионного розового 2С показывает, что через 10 мин сорбции процент очистки сточной воды от красителя составляет 65%.

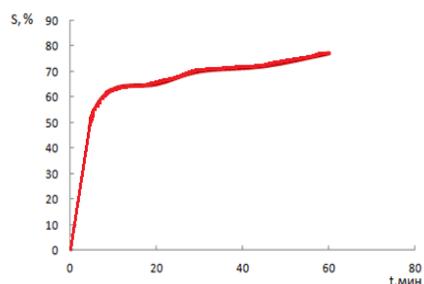


Рисунок 1. Кинетические кривые сорбции катион дубовыми опилками

Для определения порядка реакции данные кинетических экспериментов обработаны с использованием кинетических моделей – моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков [1].

Обработка кинетических кривых сорбции моделью кинетики псевдо-второго порядка для красителя катионного розового 2 С представлена на рисунке 2.

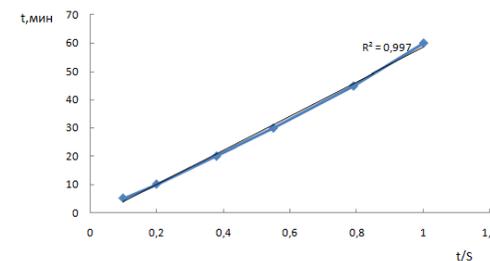


Рисунок 2. Зависимость t/S от времени сорбции для красителя катионного розового 2 С.

Получены высокие коэффициенты корреляции $R^2=0,997$. Вывод – кинетика сорбции красителя катионного розового 2С дубовыми опилками описывается кинетической моделью реакции второго порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. // Sep. Purif. Metod. 2000. Vol. 29. P. 189–232.

УДК 628.31

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ СОЧЕТАНИЕМ СОРБЦИОННЫХ И ЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ

А.В. Нестеров, А.А. Пашаян

Брянская государственная инженерно-технологическая академия, Брянск, Россия, e-mail: nesterovlexx@mail.ru, pashayan_ararat@mail.ru

Очистку воды осуществляли последовательным сочетанием экстракционной и сорбционной технологий. На первой стадии удаляли более 97% нефти. Очистку до гигиенических нормативов осуществляли с помощью сорбентов, полученных гидрофобизацией древесных опилок нефтяными парафинами.

Water purification has been carried out by successive combination of extraction and sorption technologies. At the first stage more than 97% of oil has been removed. Cleaning up to hygienic standards has been performed using sorbents obtained by hydrophobization of wood sawdust with petroleum paraf-

fin.

Нефть и продукты её переработки являются основным загрязнителем окружающей среды в России и во всём мире. Потребляя ежедневно до 14 млн. тонн нефти, человечество за счёт сбросов сточных вод, утечек и экологических происшествий различного уровня ежегодно вбрасывает в окружающую среду несколько миллионов тонн этого вида сырья. Проблема приобрела особую значимость с ростом производства сланцевой нефти и аварии в Мексиканском заливе на нефтедобывающей платформе компании «British Petroleum».

Пути попадания нефти и нефтепродуктов делятся на 2 типа. Первый – в результате аварийных и несанкционированных сбросов нефти и нефтезагрязнённых вод городских, промышленных площадок и т.д. Второй – при сбросе в городской коллектор сточных вод, образующихся в результате технологического цикла на предприятиях добычи, переработки нефти и нефтепродуктов, а также на транспортных предприятиях при техническом обслуживании машин и механизмов.

Механические методы очищают воду до остаточного содержания нефти 20-40 мг/л. Флотационные 10-12 мг/л, а сорбционные 0,1-0,2 мг/л [1].

При флотационной очистке воды используются флотореагенты. В результате образуется загрязнённая флоторагентами вода и флотошлам, который необходимо утилизировать [2].

На наш взгляд, оптимальной заменой флотационной очистке будет использование экстракционной. Для упрощения сложного технологического процесса экстракционной очистки воды от нефти мы использовали неподвижный слой экстрагента, в качестве которого были использованы различные минеральные масла – высококипящие фракции нефти. Они имеют собственный нефтяной «фон» 1,7-2,7 мг/л, что определяет нижний предел очистки данным методом.

Пропуская нефтесодержащие воды (100 мг/л) через слой экстрагента, мы получили воду с остаточным содержанием нефти 2-3 мг/л. Было показано, что использованные экстрагенты обладают нефтеёмкостью до 250 г/г, после достижения которой начинается проскок нефти.

Отработанную смесь экстрагента с нефтью можно использовать в качестве печного топлива или регенерировать как нефтепродукт.

Предлагаемая технология экстракции отличается от классической [3]. Во-первых, экстрагент не требует постоянной замены и/или регенерации. Во-вторых, экстрактор имеет не противоточный принцип работы, а периодичный (аналогичен фильтрационной колонке) для малых и средних объёмов сточных вод или непрерывный (2-4 колонный каскад) для больших объёмов.

Однако очистка воды от нефти только экстракционным методом позволяет достичь остаточной концентрации не менее 2-3 мг/л нефти в воде, что в 3,3-5 раз больше, чем допустимые концентрации (ДК=0,6 мг/л) нефти для вод сбрасываемых в городской коллектор по требуемым санитарно-гигиеническим нормативам. Для доведения остаточной концентрации нефти до указанного норматива необходимо применить сорбирующие материалы.

В России наиболее эффективными и часто используемыми сорбентами для очистки воды от нефти являются активированные угли различных марок, с сорбционной ёмкостью 0,8-1,0 г/г.

При этом остаточная концентрация нефти после сорбционной колонки составляет 0,1-0,2 мг/л, то есть меньше ДК в 3-6 раз. Высокие цены на угли и их низкая нефтеёмкость делают сорбционную очистку воды от нефти экономически невыгодной.

Поэтому мы проводили исследования по созданию научных основ для организации производства эффективных и недорогих сорбентов с повышенной нефтеёмкостью. В основу наших исследований был положен принцип гидрофобизации пористых матриц.

Все пористые материалы обладают и гидрофобностью, и гидрофильностью, поэтому при соприкосновении с водой они, помимо нефти, поглощают воду и тонут.

Для подавления гидрофильности и повышения гидрофобности пористые матрицы были обработаны различными гидрофобизирующими и олеофильными веществами. Оптимальными веществами оказались парафиновые фракции нефти с содержанием атомов углерода в молекуле 35 и более. Данные фракции выделялись из пробковых и резервуарных нефтяных шламов, образующихся

при добыче, транспортировке и хранении нефти.

При обработке предварительно высушенных матриц парафинами нефтеёмкость полученных сорбентов выросла в 3,5-4 раза. Наиболее высокие показатели нефтеёмкости наблюдались у гидрофобизированных целлюлозосодержащих сорбентов на основе опилок ели, сосны, осины и клёна (0,36-0,49 г/г в динамическом и 5-7 г/г в статическом режимах очистки воды от нефти) [4].

При динамическом режиме очистки сорбенты удаляют плавающую по поверхности нефть, что позволяет использовать их при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Статический режим предполагает фильтрацию сточных вод через слой сорбента.

Суть нашей технологии заключается в предварительной очистке воды от нефти на экстракционном узле, что позволяет снизить концентрацию нефти в воде до 2-3 мг/л. Далее вода подвергается дополнительной очистке на сорбционных колонках, наполненных сорбентами – древесными опилками, гидрофобизированными нефтешламовыми парафинами [5]. Остаточная концентрация нефти в очищенной сточной воде составляет 0,3-0,33 мг/л.

Таким образом, показано, что максимальная эффективность очистки воды от нефти (до 99,5%) с эколого-экономических точек зрения может быть обеспечена при последовательном сочетании экстракционных и сорбционных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пашаян, А.А., Нестеров А.В. // Экология и промышленность России. 2008. №5. С. 32-35.
2. Ксенофонтов, Б.С. Флотационная очистка сточных вод [Текст]. / Б.С. Ксенофонтов. М.: Новые технологии, 2003. 160 с.
3. Пат. 2332359 РФ, МПК С 02 F 1/40. Способ очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов [Текст]. / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров, А.В. Исакова; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Брянская государственная инженерно-технологическая академия» – Заявлено 28.03.2008; опубл. 27.08.2008. // Изобретения. Полез. модели. 2008. №24.
4. Пат. 2333793 РФ, МПК В 01 I 20/24, С 02 F 1/28. Способ очистки поверхности от нефти и нефтепродуктов [Текст]. / А.А. Па-

шаян, А.В. Нестеров; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Брянская государственная инженерно-технологическая академия» – Заявлено 18.01.2007; опубл. 20.09.2008. // Изобретения. Полез. модели. 2008. №26.

5. Пашаян, А.А. Новые способы регенерационной очистки сточных вод от углеводородного загрязнения: монография [Текст]. / Е.Н. Хомякова, А.А. Пашаян, А.В. Нестеров, О.С. Щетинская; под ред. А.А. Пашаяна. Брянск: ООО «Полиграм-Плюс». 2013. 200 с.

УДК 66 (075.8)

АНАЛИЗ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИЗНЕС-ПРЕДЛОЖЕНИЯ КАФЕДР ЮЗГУ

Е.И. Кулакова, Н.П. Григорова, Г.Л. Звягинцев, Л.А. Семенова

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: romahka31@yandex.ru*

Представлено описание бизнес-проекта «Техногенное ресурсопроизводство искусственных топлив методом термокаталитической деполимеризации компонентов бытового мусора» группы исследователей ЮЗГУ совместно с Сумским государственным университетом и предприятиями России и Украины.

The article presents a description of the business project «Techno resource-pool synthetic fuels by the method of thermocatalytic depolymerization of the components of household waste» group of researchers SWSU in cooperation with the Sumy state University and enterprises of Russia and Ukraine.

Курская земля – это особый регион, расположенный в непосредственной близости к границам Украины, и взаимодействие в сфере образования приобретает в нашем регионе особую политическую, экономическую и культурную значимость.

Несмотря на сложность политической и экономической, сложившуюся в последнее время в нашей стране кафедры горного дела и обогащения полезных ископаемых, теплогазоснабжения, фундаментальной химии и химических технологий, технологии продуктов питания ФБГОУ ВПО Юго-Западный государст-

венный университет и принимая во внимание единство науки, учитывая, что многие научные проблемы необходимо решать на основе совместных программ, наш коллектив подготовил бизнес-проект «Техногенное ресурсопроизводство искусственных топлив методом термokatалитической деполимеризации компонентов бытового мусора». Партнерами в этом проекте для Юго-Западного государственного университета стали Сумской государственный университет (Украина), государственный проектный институт (Украина), ЗАО РСЭС (г. Курск), ЗАО Квадр (г. Курск), ОАО МГОК (г. Железнодорожск).



Рисунок 1. Модель прироста стоимости топлива по мере осуществления процесса деполимеризации компонентов ТБО

Актуальность данного проекта не вызывает сомнений, так как, и Курск, и Сумы, и Железнодорожск являются крупными промышленными центрами и проблема утилизации и переработки твердых бытовых отходов – это насущная проблема не только вышеперечисленных центров, но и других промышленных городов. В результате проведенных исследований установлено, что процесс термokatалитической деполимеризации отходов может стать основой для утилизации больших масс компонентов ТБО; способствовать уменьшению экономических ущербов в сферах обращения ТБО, осадков сточных вод, продуктов пылегазоочистки и др. коммунальных отходов; могут стать основой для техногенного ресурсопроизводства углеводородов и топлив, повышения теплотехнической ценности мусора в производстве тепла, электри-

ческой энергии, строительных материалов и пр.

Участниками проекта создана модель прироста стоимости топлива по мере осуществления процесса деполимеризации компонентов ТБО, представленном на рис.1.

В состав ТБО, предназначенных для их промышленной переработки могут входить следующие морфологические группы: пластмассы, бумага, пищевые отходы, древесина, текстиль, смет, резина, кожа. Разработаны технологические схемы переработки (Пат. RU 2496587 и 2472068).

Доходность проекта утилизации ТБО и его экологическую безопасность, по мнению группы исследователей, обеспечат коммерческие продукты: синтез-газ в производстве моторных топлив, жидкая фракция на дистилляцию и риформинг моторных топлив, шлам на получение нефтебрикетов и горючих капсуль.

Участие в проекте индустриальных партнеров позволило исследовательской группе апробировать технологический процесс малой единичной мощности, состоящий из следующих стадий: подготовка сырья, порционная переработка ТБО, получение продуктов переработки. Схематично порционная переработка ТБО представлена на рис.2.

Предложения проекта иллюстрируют экономическую возможность использовать компонентов ТБО для создания энергоемких продуктов. Следовательно, предложен новый подход к решению актуальной проблемы переработки бытовых отходов.



Рисунок 2. Схема порционной переработки ТБО

В качестве выводов отметим очевидные возможности совместного межинститутского и межгосударственного исследования, как для регионов России, так и для Украины. Предложенные схемы соответствуют специфике России и Украины, в которых промышленные центры концентрируют в себе более 70% населения, производящих за год около 35000 т. тонн бытового мусора.

Предложенные схемы предусматривают инновационный путь создания биосферосовместимых поселений с переработкой компонентов ТБО и воспроизводством ресурсов из этих компонентов. Это в свою очередь способствует экономически эффективному решению острых проблем загрязнения окружающей среды, повышения экологической безопасности промышленных предприятий в инфраструктуре города и преобразованию городов в биосферосовместимые поселения. Таким образом, проведенные совместные исследования могут использоваться для решения народно-хозяйственных и экологических задач не только нашей страны, но данный опыт будет полезен и за рубежами нашей Родины, в частности на территории постсоветского пространства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильичев В.А., Емельянов С.Г. и др. // Биосферная совместимость: человек, регион, технология. 2014. №3. С. 3-18.
2. Патент RU 2496587. Способ переработки органических и полимерных отходов / Звягинцев Г.Л., Худокормов Н.Н. и др.; опубл. 27.10.2013. Бюл. №30.
3. Звягинцев Г.Л. Разработка новых подходов при комплексном освоении недр, связанным с ресурсовоспроизводством углеводородного сырья / Отчет ИС РАН по проблемам горных наук за 2013 г. // МГГУ. №1. 2014. С. 53-56.

УДК 621.357.7

ВОЗМОЖНОСТЬ ЗАМЕНЫ ТОКСИЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ

В.И. Балакай, Д.Б. Набиева, А.А. Галимзянова

*Южно-Российский государственный
политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия,
e-mail: balakaivi@rambler.ru*

Разработан электролит для нанесения гальванических покрытий на основе сплава никель-бор взамен хромовых покрытий и исследованы физико-механические свойства данных покрытий

Electrolyte is designed for nickel-boron alloy plating instead of chrome-based coatings, and physical and mechanical properties of these coatings are studied

Большое внимание в гальванотехнике уделяется снижению энергетических затрат, а также уменьшению токсичности электролитов. К числу наиболее опасных электролитов в современном производстве относятся электролиты хромирования. Традиционный процесс хромирования позволяет получать покрытия, обладающие повышенными физико-механическими свойствами (высокая износостойкость, микротвердость и коррозионная стойкость; низкий коэффициент трения).

Однако электролиты хромирования обладают серьезными недостатками. Так, они работают при повышенных температурах (70-80°C), имеют маленький выход по току (не более 13 – 18 %) и низкую рассеивающую способность, что приводит к повышенному расходу электроэнергии соответственно на разогрев и поддержание температуры электролита, на протекание побочного процесса – выделения водорода, а при хромировании оно составляет более 80– 85 % на нанесение покрытий большей толщины, а также имеют высокую токсичность и канцерогенность.

Хромсодержащие соединения относят к чрезвычайно опасным для человеческого организма. Обезвреживание их возможно лишь путем перевода в труднорастворимые соединения. Техно-экологические расчеты показывают, что гораздо выгоднее не допустить попадания соединений хрома в сточные воды, чем выполнять сложную и требующую больших затрат электроэнергию

работу по их обезвреживанию.

В последнее время интенсивно разрабатываются технологии электролитического нанесения сплавов никеля с бором, индием, фосфором и др., а также композиционных покрытий, способных заменить покрытия хромом. Такие покрытия должны иметь низкий коэффициент трения, высокую износостойкость и микротвердость, достаточную защитную способность в различных условиях эксплуатации. Исследования показали целесообразность замены хромовых покрытий на сплав никель-бор. В ЮР-ГПУ(НПИ) разработан хлоридный электролит для нанесения покрытий на основе сплава никель-бор взамен хромовых покрытий [1, 2].

Для исследования влияния состава электролита и режимов электролиза на физико-механические свойства покрытий на основе сплава никель-бор, осажденных из электролита состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 200 – 250, борная кислота 25 – 35, сульфат никеля семиводный 2 – 5, хлорамин Б 05 – 1,5, боросодержащая добавка 0,5 – 4,0, рН электролита 1,0 – 5,5, температура 18 – 30 °С, катодная плотность тока 4 – 9 А/дм² [3]. Физико-механические свойства покрытий приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства покрытий

Характеристики электролита и сплава никель-бор	Характеристики покрытий, осажденных из электролитов
Микротвердость, ГПа	7,8 – 8,7
Внутренние напряжения, МПа	68 – 76
Износостойкость в условиях граничного трения со сталью Ст. 45 при нагрузке 20 – 30 кгс/см ² , мкм/ч	0,42 – 0,74
Пористость при толщине 4 – 5 мкм, пор/см ²	1 – 3
Сцепление с основной из стали, меди и ее сплавов	Удовлетворяет ГОСТ 9.302-84
Коррозионная стойкость сплава, 10 ³ , г/м ² ч	3,5 – 4,2
Рассеивающая способность (по Херингу и Блюму), %	10 – 15

Рассеивающая способность электролитов значительно превышает рассеивающую способность электролитов хромирования.

Микротвердость покрытий сплавом никель-бор может достигать до 8,5 МПа, что приближается к среднему значению для хромовых покрытий из стандартного электролита хромирования (9 – 11 МПа). Однако она возрастает при термообработке. Максимум микротвердости приходится на покрытия, термообработанные при температуре 400°С (14-15 ГПа).

Сравнительные испытания на износостойкость покрытий хромом и сплавом никель-бор в паре со сталью Ст. 45 с применением 3 % смазки СОЖ РВ-2 показали, что суммарный износ обеих пар практически одинаков. Коэффициент трения составляет 0,80 для покрытий хромом и 0,78 – для покрытий сплавом никель-бор. Коэффициент сухого трения для пары электроосажденный сплав Ст. 45 составляет 0,22 – 0,36 при нагрузке 10 – 100 МПа.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что физико-механические свойства сплава никель-бор, осажденного из хлоридного электролита, не уступают свойствам хромовых покрытий по микротвердости и износостойкости, а по некоторым параметрам и превосходят (выход по току и рассеивающая способность электролита). Все это свидетельствует о возможности замены хрома на сплав никель-бор, что приведет к снижению энергетических затрат, загрязнения окружающей среды, улучшению условий труда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукоз Ф.И., Кудрявцева И.Д., Сысоев Г.Н., Балакай В.И. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы: ВИНТИ. 1988. С. 303 – 304.
2. Кудрявцева И.Д., Кукоз Ф.И., Балакай В.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов // Итоги науки и техники. ВИНТИ. М.: 1990. Т. 33. С. 50 – 85.
3. Балакай В.И., Оберкович О.В. // Междунар. науч.-техн. конф., Ростов н/Д: ВЦ “Вертолэкспо”. 2006. С. 43 – 46.

УДК 621.357

СНИЖЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.И. Балакай, И.Ф. Бырылов, Т.В. Власова

*Южно-Российский государственный политехнический
университет*

(НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

e-mail: balakaivi@rambler.ru

Представленная схема бессточной операции, зависит от объема ванны улавливания, производительности технологической ванны, площади зеркала раствора, концентрации и температуры электролита, катодной плотности тока, сложности профиля обрабатываемых деталей, температуры и влажности окружающего воздуха, эффективности работы бортовых отсосов, времени выдержки деталей над технологической ванной и т.д.

The scheme of drainless operation is given, which depends on the process tank capacity, volume of the reclaim rinse, bath surface area, electrolyte concentration and temperature, cathode current density, nonuniformity of the workpiece profile, the temperature and humidity of the ambient air, lateral exhaust efficiency, the time of holding the parts over a process tank, etc

В настоящее время нет надежных способов очистки стоков гальванических производств, и вода с остаточным содержанием солей тяжелых металлов (СТМ) поступает на городские очистные сооружения. Происходит накопление избыточным активным илом СТМ, что не позволяет использовать его в сельском хозяйстве как удобрение.

Дальнейшее развитие физико-химических способов очистки стоков, содержащих СТМ, крайне неперспективно, так как требуется большое количество материальных, энергетических и трудовых затрат. До настоящего времени в нашей стране не решена проблема утилизации СТМ из осадков, а также надежного их захоронения. Поэтому практически безальтернативным вариантом является разработка способа нанесения покрытий по безотходной технологии, т.е. разработка способа промывки деталей, которая позволяет либо полностью замкнуть цикл промывки, либо возвращать промывные воды в технологические ванны.

Предложенная технология обеспечивает отсутствие стока из

промывных ванн, позволяет утилизировать все СТМ и возвращать их в технологические ванны без громоздкой технологии нейтрализации промывных вод. Данный способ технологичен и экологически чист.

Для технологического процесса блестящего никелирования из хлоридного электролита, разработанного в ЮРГПУ (НПИ) [1], с целью снижения загрязнения окружающей среды катионами никеля предложен способ возврата промывных вод после ванны никелирования обратно в эту же ванну.

Промывку осуществляли в ваннах непроточной промывки, поэтому расход воды определялся частотой смены загрязненной промывной воды на свежую. Момент смены воды осуществлялся по ходу движения деталей в ванне непроточной промывки по предельно допустимой концентрации отмываемого компонента.

Изменение концентрации ингредиентов в ваннах промывки в период ее работы между сменой воды (непроточный режим работы) описывается экспоненциальной зависимостью, характеризующей нестационарный режим работы ванны. Для непроточных ванн (улавливание с периодическим сбросом) концентрация веществ в промывной воде определяется по формулам [2]:

$$\text{в первой ванне } c_1 = c_0 [1 - e^{-qFt/V}];$$

$$\text{во второй ванне } c_2 = c_0 [1 - e^{-qFt/V} - (qFt/V) \cdot e^{-qFt/V}];$$

$$\text{в } n \text{ ванне } c_n = c_0 [1 - e^{-qFt/V} - \sum_{i=1}^{n-1} 1/(n-i) \cdot (qFt/V)^{(n-i)} \cdot e^{-qFt/V}],$$

где q – удельный унос электролита, л/м²; F – производительность ванны, м²/ч; t – время в течение которого в последней ванне непроточной промывки концентрация отмываемого вещества достигнет предельного значения, ч; V – объем ванн улавливания и промывки, л; c_0 – концентрация катионов никеля в электролите никелирования, г/л; n – количество ванн промывки.

Анализ математических моделей концентрации вредных веществ позволил предложить новую технологию очистки промывных вод, в частности, после гальванической ванны никелирования. Так, на основании моделей можно определить продолжительность непроточного режима промывки. Продолжительность непроточного режима промывки повышается при увеличении числа ванн улавливания и их объема и уменьшается с ростом значения удельного выноса электролита (с усложнением профиля деталей) и производительности ванн. Например, при промывке деталей после блестящего никелиро-

вания из хлоридного электролита на подвесках производительностью $F = 3 \text{ м}^2/\text{ч}$ (удельный вынос электролита $q = 0,2 \text{ л}/\text{м}^2$, концентрация по Ni^{2+} $c_0 = 60 \text{ г}/\text{л}$ или $230 \text{ г}/\text{л}$ хлорида никеля семиводного) в двух ваннах улавливания объемом 800 л (ПДК никеля в последней ванне улавливания составляет $c_n = 0,01 \text{ г}/\text{л}$) продолжительность непроточного режима составляет 24 ч , а в случае промывки в семи ваннах улавливания продолжительность непроточного режима составляет 1492 ч , что соответствует 180 сменам или более чем 8 месяцам односменной работы.

Если технологическая ванна, после которой осуществляется промывка только в непроточных ваннах, работает с подогревом электролита, то нормируемое водопотребление в нескольких непроточных ваннах, что позволяет организовать бессточную операцию за счет подбора такого количества ванн непроточной промывки, которое обеспечивало бы равенство объемов водопотребления и испарения жидкости из технологической ванны.

Представленная схема бессточной операции не является универсальной – конкретная схема зависит от производительности технологической ванны, объема ванны улавливания, площади зеркала раствора, концентрации и температуры электролита, катодной плотности тока, сложности профиля обрабатываемых деталей, температуры и влажности окружающего воздуха, эффективности работы бортовых отсосов, времени выдержки деталей над технологической ванной и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакай В.И. Высокопроизводительное никелирование. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ. 2002. 111 с.
2. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. М.: Глобус. 2002. 208 с.

УДК 628.316.12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ДРОБИЛЬНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЯ КАТИОННЫЙ СИНИЙ О

А.К. Котова, А.В. Сазонова, Ф.Ф. Ниязи

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
e-mail: ginger313@mail.ru*

В статье предлагается использовать отходы дробильно-обогажительного комплекса в качестве адсорбента красителя катионного синего О при очистке сточных вод красильно-отделочных производств.

This article proposed to use waste crushing and concentrating complex as adsorbent cationic dye blue wastewater treatment dyeing and finishing plants.

Наиболее острой экологической проблемой в текстильной промышленности является выброс в окружающую среду жидких отходов красильно-отделочных производств, поскольку именно в них аккумулируются самые вредные неиспользованные вещества. По количеству потребляемой воды и образующихся промышленных стоков красильно-отделочных производств, уступает лишь таким водоемким производствам, как черная и цветная металлургия, химическая промышленность, топливно-энергетический комплекс. Попадая в водные объекты, органические красители оказывают негативное воздействие на сообщества водных организмов.

Используемые в промышленности для очистки сточных вод сорбенты должны обладать высокой сорбционной емкостью, иметь развитую поверхность, высокие кинетические характеристики, быть доступными и дешевыми. Многолетние исследования подтверждают, что этим требованиям могут удовлетворять минеральные сорбенты и синтетические материалы и т.д. [1].

В последнее время перспективно применение дешёвых сорбентов для очистки сточных вод от красителей, в том числе отходов производства.

Целью данной работы является изучение адсорбции катионных красителей отходами дробильно-обогажительного комплекса.

Сорбцию проводили в динамических условиях на стационар-

ном слое отходов дробильно-обогажительного комплекса (размер частиц не превышал 2 мм).

Концентрацию красителя синего О в водных растворах находили спектрофотометрически при длине волны 600 нм. Адсорбцию (S, %) рассчитывали по формуле [2]:

$$S = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

где C_0 - исходная концентрация красителя, г/л; C_p - равновесная концентрация, г/л.

Время защитного действия адсорбента рассчитывали по уравнению Н.А. Шилова [3]:

$$\tau_{пр} = KN - \tau_0 = \frac{1}{U}N - \tau_0 \quad (2)$$

где K - коэффициент защитного действия слоя, с/м; τ_0 - потеря времени защитного действия, с; U - скорость движения зоны массопередачи, м/с.

Адсорбция красителя катионного синего О отходами дробильно-обогажительного комплекса в динамических условиях при различной массе адсорбента представлена на рисунке 1.

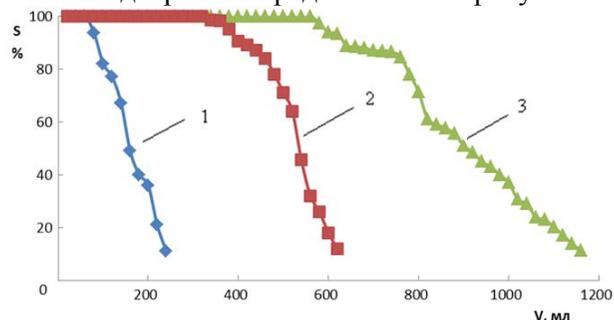


Рисунок 1. Адсорбция красителя катионный синий О отходами дробильно-обогажительного комплекса в динамических условиях: 1- масса сорбента 10 г; 2-масса сорбента 20 г; 3-масса сорбента 30 г

При адсорбции на 10 г отходов дробильно-обогажительного комплекса «проскок» наступает после пропускания через стационарный слой 60 мл красителя катионного синего О с концентрацией 0,01 г/л, на 20 г - после пропускания 320 мл, на 30 г - после пропускания 560 мл.

По экспериментальной зависимости времени защитного действия отходами дробильно-обогажительного комплекса от его высоты (соответствующей различной массе адсорбента) определили

коэффициент защитного действия $K = \frac{6496}{0.029} = 224000 \text{ с/м}$ и скорость движения зоны массопередачи $U = \frac{1}{224000} = 0,2676 \text{ мм/мин}$ при адсорбции красителя катионный синий О.

Подводя итог, можно сказать, что проведение очистки сточных вод от красителей и исследование их сорбции является неотъемлемой проблемой современного общества. В работе представлены результаты исследований по удалению красителя катионного синего О из водных растворов.

С увеличением массы сорбента, эффективность извлечения катионных красителей возрастает, что вполне понятно, так как увеличивается общая площадь стационарного адсорбента.

В целом используемые методы эффективны, высокая скорость протекания процесса, невысокая стоимость реагентов, простота проведения эксперимента и анализов дает большое преимущество перед иными методами, применять которые не всегда является наиболее выгодным и удобным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниязи Ф.Ф., Мальцева В.С., Бурькина О.В., Сазонова А.В. // Известия Юго-Западного государственного университета. 2010. №4 (33). С. 28-33.
2. Сазонова А.В. Термодинамика и кинетика сорбции поллютантов сточных вод нетрадиционными материалами: автореферат дис. ... кандидата химических наук: 02.00.04 / Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук. Курск. 2013. 24 с.
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ООО ТИД «Альянс». 2005. 753 с.

УДК 378.14.015.62 : 574

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПЕТЕНТНОСТЬ КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОСТИ

Н.П. Беляева

*Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов, Россия, e-mail: bel-nataliya@yandex.ru*

Изложен взгляд, согласно которому экологические проблемы современности можно решить путем формирования экологических компетенций у специалистов (прежде всего инженеров) как конечного результата образовательного процесса.

The article describes the view that the environmental problems of today can be solved by the formation of environmental competencies among specialists (especially engineers) as the final result of the educational process.

Экологические проблемы современного мира, существующие как на глобальном, так и региональном уровнях, требуют экологизированного подхода к развитию образовательного процесса. Сегодня, когда Россия идет по пути реализации основных положений Болонской декларации, одной из важнейших задач развития высшего образования в нашей стране является формирование конечного продукта в виде компетентных специалистов (особенно технического профиля), обладающих экологическими компетенциями.

Экологически компетентным можно назвать такого специалиста, который на основе приобретенных знаний и опыта проявляет себя в любой складывающейся экологической ситуации. Проявление экологической компетенции на практике, в конкретной экологической ситуации, является ее отличительным признаком [1].

По мнению Е.А. Макаровой, *экологическая компетентность* представляет собой такое интегративное качество личности, которое состоит из теоретических знаний, практических умений в сфере экологии, а также включает в себя готовность к адекватному осознанному моральному выбору в складывающейся экологической обстановке [2]. Некоторые отечественные исследователи экологическую компетентность рассматривают в качестве эле-

мента профессионализма [3]. Е.Л. Базаров считает ее составной частью профессиональной компетенции, носящей не просто межпрофессиональный, а даже надпрофессиональный характер [4]. Ю.М. Гришаева же вообще объединяет экологическую и профессиональную компетентности в экологио-профессиональную компетенцию, под которой понимает такую сторону профессиональной компетентности специалиста, которая проявляется в его способности и готовности к профессиональной деятельности, учитывающей экологические аспекты [5].

Экологическая компетентность в работе Н.А. Канарской рассматривается в качестве системного интегративного качества личности, которое характеризует способность человека как в жизненных ситуациях, так и в своей профессиональной деятельности, решать встающие перед ним экологические проблемы и задачи различного уровня на основе его индивидуальных качеств, жизненных ценностей и приоритетов, наклонностей, знаний и опыта. Кроме того, отмечая многогранность понятия «экологическая компетентность», данный автор выделила в ее составе ряд *компетенций*, таких как [6]:

а) *мотивационная*, под которой понимается наличие профессионального самосознания, включающее в себя следующее: осознание экологических ориентиров в профессиональной деятельности в качестве своего профессионального долга; ощущение необходимости во взаимодействии с окружающей средой и стремления внести в решение экологических проблем личный вклад; проявление профессионального интереса к проблемам взаимоотношений человеческого общества и природы; потребность в экологическом самообразовании в сфере профессиональной деятельности и самовоспитании; потребность в рефлексии в экологически ориентированной профессиональной деятельности;

б) *содержательная*, представляющая собой систему, состоящую из: осознания природы как самоценности; убежденности в том, что природу необходимо сохранить как общечеловеческую ценность; осознания существующих мировоззренческих идей, характеризующих взаимодействия природы и человека, например, коэволюции, экологической культуры, и развитых ценностных образовательных, воспитательных и экологических ориентаций; владения системой, состоящей из экологических знаний и

профессиональных технологий;

в) *операционная*, позволяющая ориентироваться в складывающихся ситуациях и применять нестандартные подходы при решении возникающих экологических задач в профессиональной деятельности. В данный блок можно отнести: обладание комплексом эколого-профессиональных умений, использование опыта творческой профессиональной экологически ориентированной деятельности; проявление систематичности в работе, а также настойчивости, целеустремленности и решительности.

А.В. Гагарин и С.Н. Глазачев рассматривают *экологическую компетенцию* как систему таких взаимосвязанных качеств личности, как знания, умения и навыки, способы деятельности, которые могут быть востребованы специалистами в процессе осуществления экологоориентированной практической деятельности [1]. Но необходимо отметить, что знания, умения и навыки, которые формируются при изучении в вузах дисциплины «Экология», включающей в себя разделы общей, социальной и глобальной экологии, сегодня являются недостаточными для формирования эколого-профессиональных компетентностей, особенно у выпускников инженерных специальностей, что требует экологизации других преподаваемых у студентов дисциплин [7].

Некоторые авторы отделяют понятие экологической компетентности от термина экологическая компетенция. Так, по мнению А.В. Гагарина и С.Н. Глазачева, *экологическая компетентность* представляет собой способность, готовность и опыт человека, направленные не только на сохранение среды обитания, но и на решение экологических проблем. Экологической компетентностью обладает специалист, который [1]: 1) обладает экологическими знаниями; 2) хорошо представляет характер и нормы взаимодействия в системе «человек-окружающая среда»; 3) готов и умеет решать проблемы экологии; 4) имеет опыт участия в природоохранной деятельности; 5) проявляет такие значимые с точки зрения экологии качества личности, как бережливость, эмпатийность, гуманность, ответственность за результаты экологически значимой профессиональной деятельности.

Специалисты, получившие экологически ориентированное техническое образование, представляют собой звено, которое способно преодолеть противоречия между человеческим обществом

и природой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гагарин, А.В. Экологическая акмеология: педагогическая адаптация [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.В. Гагарин, С.Н. Глазачев. М., 2012. Режим доступа: <http://ecopsy.info/wp-content/uploads/2012/11/EcoAkme.pdf>
2. Макарова, Е.А. Экологическая компетентность студентов через сотрудничество // *Фундаментальные исследования*. 2011. №12. С. 317–321.
3. Козачек, А.В. Проектирование содержания профессиональной подготовки инженера-эколога в вузе: дис. ... канд. пед. наук: 13.00.08 / Козачек Артемий Владимирович. Елец: Изд-во Елецкого гос. ун-та им. И.А. Бунина. 2005. 255 с.
4. Базаров, Е.Л. Развитие экологической компетентности будущих специалистов: автореф. дис. ... канд. псих. наук: 19.00.13 / Базаров Евгений Леонидович. М. 2009. 29 с.
5. Гришаева, Ю.М. Эколого-профессиональная компетентность выпускника гуманитарного вуза (теоретические аспекты) [Электронный ресурс] / Ю.М. Гришаева // *Письма в Эмиссия.Оффлайн (The Emissia.Offline Letters): электронный научный журнал*. Январь 2014, ART 2126. СПб., 2014 г. Режим доступа: <http://www.emissia.org/offline/2014/2126.htm>.
6. Канарская, Н.А. Педагогические условия формирования экологической компетентности будущих специалистов сервиса: автореф. дис. ... канд. пед. наук: 13.00.01 / Канарская Наталья Александровна. Сочи. 2010. 29 с.
7. У.В. Деева, П.С. Разумовская // *Национальная ассоциация ученых (НАУ)*. 2015. №2(7). С. 62 – 64.

УДК 577.4

**ШЛАМ ХИМВОДООЧИСТКИ БЕЛГОРОДСКОЙ ТЭЦ
КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Ni²⁺
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

С.В. Свергузова, М. Корчагина

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru*

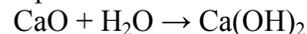
Изложены результаты исследования возможности использования термически модифицированного шлама ТЭЦ для извлечения из водных растворов ионов Ni²⁺. Установлена высокая эффективность очистки.

The results of investigating the possibility of wastewater treatment production of soybean oil modified sugar-industry waste. The high cleaning efficiency.

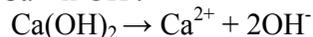
Для предварительной очистки воды на водоподготовительных установках (ВПУ) применяется метод известкования с коагуляцией, который проводится в аппаратах, называемых осветлителями.

Известкование происходит в осветлителе при обработке исходной воды известковым молоком (суспензия гашеной извести Ca(OH)₂). Процесс известкования основан на том, что при добавлении известкового молока достигается повышение pH обрабатываемой воды до значения (10,0-10,3 – гидратный режим), при котором бикарбонат-ионы HCO₃⁻ и равновесная углекислота CO₂ (растворенная) трансформируются (переходят) в карбонат-ионы CO₃⁻, в результате чего происходит выделение из раствора твердой фазы карбонат кальция CaCO₃.

При гашении извести происходит гидратация окиси кальция:



При растворении извести в обрабатываемой воде увеличивается содержание ионов Ca²⁺ и OH⁻:



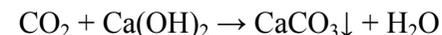
Увеличение концентрации OH⁻ ионов приводит к нарушению равновесия между их содержанием и содержанием H⁺ ионов и сопровождается реакцией:



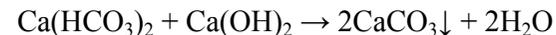
При вновь установившемся равновесии концентрация ионов H⁺ оказывается намного меньше первоначальной и меньше концен-

трации OH⁻ ионов. Соответственно возрастает и величина pH. В результате повышения pH до 9,0 и более (обычно не больше 10,3) происходит:

а) снижение кальциевой карбонатной жесткости и удаление свободной углекислоты:



б) снижение кальциевой карбонатной жесткости и бикарбонатной щелочности воды:



в) снижение магниевой карбонатной жесткости



Под коагуляцией понимают очистку воды от коллоидных веществ с одновременной очисткой от грубодисперсных примесей и обесцвечиванием воды путем в обрабатываемую воду специального реагента – коагулянта. В качестве коагулянта применяется сернокислое железо (железный купорос) FeSO₄·7H₂O.

На сегодняшний день шлам химводоочистки на белгородской ТЭЦ не нашел квалифицированного применения.

Нами предложено использовать обожженный шлам ТЭЦ для очистки водных растворов от ионов Ni²⁺, поскольку в последнее время для очистки сточных вод все шире начинают использовать отходы различных производств [1-3].

Для определения рациональной продолжительности обжига шлама проводили обжиг при температуре 900 °C и 1000 °C в течение 30, 40, 60 и 120 минут. Результаты исследований представлены на рис. 1.

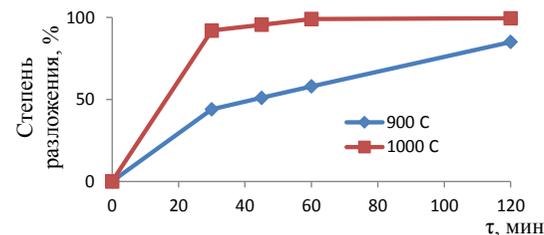


Рисунок 1. Зависимость степени разложения CaCO₃ от длительности обжига

Результаты исследований, представленные на рис. 1, показывают, что длительность обжига при температуре 1000 °C в тече-

ние 60 мин достаточна для разложения CaCO_3 . При этом достигается 92 % разложения CaCO_3 .

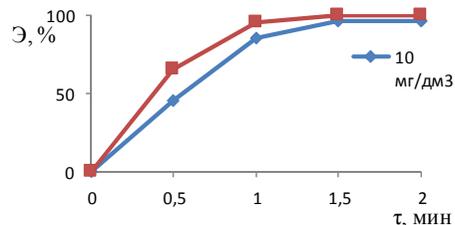


Рисунок 2. Зависимость эффективности очистки никельсодержащего раствора от массы добавляемого шлама

Обожженный при 1000 °С шлам добавляли к раствору, содержащему ионы Ni^{2+} с исходной концентрацией 10 и 20 мг/дм³. Раствор со шламом перемешивали в течение 15 мин, затем фильтровали через бумажный фильтр, в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Ni^{2+} фотоколориметрическим методом.

Результаты исследований (рис. 2) показывают, что обожженный шлам ТЭЦ обеспечивает высокую эффективность очистки никельсодержащих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Свергузова, Д.А. Ельников, Ж.А. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 128-133.
2. Ж.А. Свергузова, Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирюшина, Д.А. Ельников // Экология и промышленность России. 2010. С. 38-41.
3. С.В. Свергузова, К.И. Шайхиева, А.А. Внуков // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 22. С.226-229.

УДК 577.4
**ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ШЛАМОВ ТЭЦ
 И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

С.В. Свергузова, Б.С. Коваль
 Белгородский государственный технологический университет
 им. В. Г. Шухова

Описаны основные проблемы накопления шламов ТЭЦ. Изложены результаты исследования возможности шлама для очистки железосодержащего раствора. Достигнута высокая степень очистки.

The main problems of accumulation of the heat power plants' slurries are described. The findings of studying the possibility of using the slurry for purifying iron-containing solution are presented. The high extent of purification was achieved.

Электроэнергетика занимается производством электрической энергии, ее транспортировкой и распределением с помощью линий электропередач. В России электроэнергия производится на электростанциях трех основных типов: тепловых (ТЭС), гидравлических (ГЭС) и атомных (АЭС). По производству электроэнергии Россия занимает четвертое место в мире после США, Японии и Китая. Структура производства энергии по типам станций показано на рис. 1.

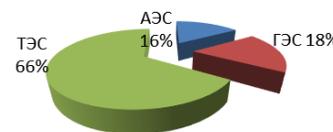


Рисунок 1. Доля различных электростанций по России на 2002 г

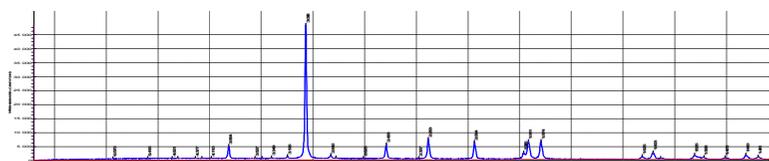
Одной из разновидности ТЭС является теплоэлектроцентрали (ТЭЦ). Они вырабатывают электроэнергию и тепло. За счет этого коэффициент использования топлива выше, но строятся они только возле потребителя, так как тепло можно передавать лишь на небольшие расстояния. Как правило, мощность ТЭЦ намного меньше, чем у ГРЭС. Самый мощный узел ТЭЦ в России расположен в Москве и ее окрестностях [1]. Только в Белгородской области их три: Белгородская ТЭЦ (Квадра), Белгородская ГТ-ТЭЦ (Квадра); Белгородская ГТУ-ТЭЦ "Луч" (Квадра) [2].

Процесс водоподготовки на ТЭЦ сопровождается образованием больших объемов шламов. Так, если допустить, что Белгород-

ская ТЭЦ относится к теплоэлектроцентралям средней мощности, и за год в среднем на ней образуется около 1500 т шлама химводоочистки, то в масштабах Российской Федерации, на территории которой действует более 300 ТЭЦ, общее количество шламов составит более 450 000 т/г.

В настоящее время шлам ТЭЦ классифицируется как отход и вывозится в отвалы, отчуждая многие гектары земли и загрязняя окружающую среду.

Нами использовался шлам химводоочистки Белгородской ТЭЦ. Для оценки возможности использования шлама в тех или иных технологических процессах, прежде всего, необходимо было исследовать его минеральный состав.



УДК 544.723

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ
МЕЛОВОЙ ПОРОДЫ КУРСКОЙ ОБЛАСТИ**

А.Н. Ефремова, О.В. Бурыкина

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: buoksana@yandex.ru*

Рассмотрена молекулярная и ионообменная сорбционная активность меловой породы деревни Дряблово Курской области.

The molecular and ion-exchange sorption activity Cretaceous rocks village Dryablovo Kursk region.

В век быстро развивающихся технологий и прогресса увеличивается число факторов, оказывающих пагубное влияние на окружающую среду, среди которых основными являются транспортная нагрузка и деятельность промышленных предприятий, которые отходами своих производств загрязняют природные объекты. Наиболее подвержены антропогенному воздействию водные объекты области, именно поэтому возникает необходимость очистки, в первую очередь, сточных вод.

Использование при очистке сточных вод метода сорбции местных природных сорбентов является эколого-экономически выгодным.

Характеристика качества сорбента - его сорбционная активность. В работе исследована способность меловой породы деревни Дряблово Курской области к молекулярной и ионообменной сорбции. Оценка молекулярной адсорбционной активности сорбента определялась по йодному числу [1], а ионо-обменная активность - по метиленовому голубому.

При определении йодного числа использовали титриметрический анализ. Адсорбционная активность меловой породы по йоду составила 17,75 %, что говорит о способности данного сорбента к молекулярной сорбции неорганических веществ. Определение сорбции метиленового голубого – спектрофотометрический метод (метод калибровочного графика).

Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сорбционная способность мела по отношению к метиленовому голубому

№	$C_{исх}$, мг/л	$A_{исх}$	$A_{сорб.}$	$C_{ост}$, мг/л	Γ , г/г сорб.
1	30	0,121	0,028	4,61	6,35
2	60	0,179	0,077	22,11	9,47
3	120	0,367	0,254	85,32	8,67
4	180	0,494	0,286	96,75	20,81
5	240	0,703	0,475	164,25	18,94

По полученным данным была построена изотерма сорбции (рисунок).

Изотерма сорбции относится к L-классу (классу Ленгмюра). На начальном участке изотеры этого класса вогнуты относительно оси концентрации, при последующей адсорбции достигается второе плато. Перегибы могут быть связаны с изменением ориентации молекул адсорбируемого растворенного вещества или с образованием второго слоя.

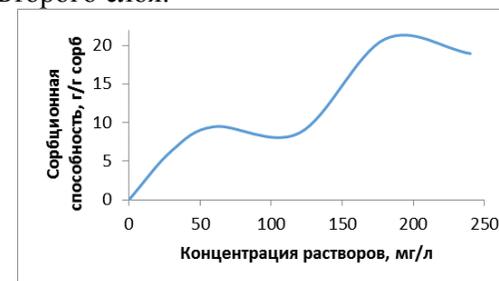


Рисунок 1. Изотерма сорбции мела по метиленовому голубому

Полученные результаты показывают, что исследуемая меловая порода обладает сорбционной активностью по отношению как к молекулярной, так и ионообменной сорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Л.: Наукова думка. 1977. 223 с.

УДК 628.383:664.1:658.567.1

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СОЕВОГО МАСЛА МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОТХОДОМ САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.Н. Спириг

Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru

Изложены результаты исследования возможности очистки сточных вод производства соевого масла модифицированным отходом сахарной промышленности. Установлена высокая эффективность очистки.

The results of investigating the possibility of wastewater treatment production of soybean oil modified sugar-industry waste. The high cleaning efficiency.

Рост производства растительных масел неизменно сопряжен с образованием маслосодержащих сточных вод. Попадая в водные объекты, загрязнённые маслами сточные воды наносят водным экосистемам ощутимый вред. Так, загрязнение поверхности водоёмов плёнками масла, жиров, смазочных материалов препятствует газообмену между водой и атмосферой, что снижает насыщенность воды кислородом и оказывает отрицательное влияние на состояние фитопланктона и является причиной массовой гибели рыбы и птиц. Подсчитано, что ежегодно в мире сбрасывается более 420 км³ сточных вод, которые в состоянии сделать непригодной к употреблению около 7 тыс. км³ чистой воды, что в 1,5 раза больше всего речного стока стран СНГ.

Для очистки маслосодержащих модельных эмульсий использовался термически модифицированный отход производства сахара – сатурационный осадок (ТМСО) представляющий собой сорбционный материал. Обжиг исходного дефеката при 580-600°C в течение 30 мин приводит к обугливанню остатков органических веществ и образованию карбонизованного слоя на поверхности частиц CaCO₃.

К модельным эмульсиям, содержащим соевое масло с концентрацией 0,4 мг/дм³, с известной мутностью 152 NTU (принятая ISO 7027 мера - нефелометрические единицы мутности *Nephelometric Turbidity Unit*), добавляли навеску ТМСО массой 1 г на 1 дм³ эмульсии. Смесь встряхивали в течение заданного вре-

мени, затем отстаивали в отстойных цилиндрах. В отстойной жидкости определяли остаточную мутность эмульсии на турбидиметре HI 98703. Принцип определения NTU заключается в пропускании генерируемого пучка света через слой жидкости и измерении с помощью двух датчиков, установленных в направлении 90 друг к другу. Снятый сигнал преобразовывался в аналитическом блоке и отражался на дисплее [1,2].

В ходе экспериментов исследовали зависимость эффективности очистки от дисперсности фракции добавки ТМСО и массы навески.

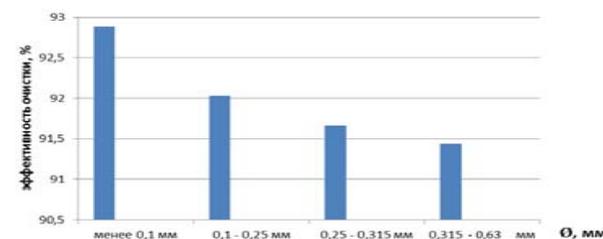


Рисунок 1. Зависимость эффективности очистки эмульсии соевого масла от размера частиц ТМСО (время перемешивания 15 мин, время отстаивания 60 мин)

Как видно из результатов исследований (рис. 1) эффективность очистки эмульсии снижается по мере увеличения крупности частиц ТМСО. Например при использовании фракции с размером частиц менее 0,1 мм эффективность очистки достигает 92,8%, а при размерах частиц ТМСО от 0,315 до 0,63 мм эффективность составляет 91,4%. Это объясняется уменьшением площади контакта взаимодействующих веществ, поскольку при укрупнении частиц площадь раздела фаз или удельная поверхность ($S_{уд}$) уменьшается.

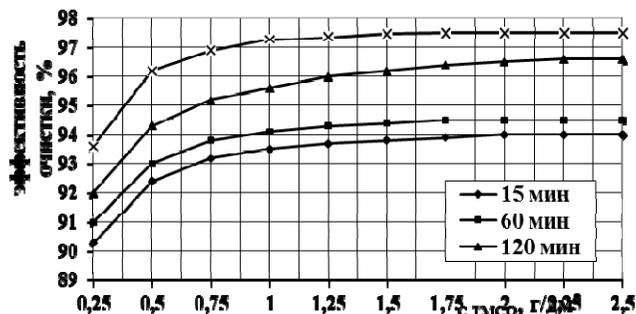


Рисунок 2. Зависимость эффективности очистки эмульсии соевого масла от концентрации ТМСО в эмульсии (при разной длительности отстаивания)

При исследовании зависимости эффективности очистки от концентрации ТМСО, г/дм³ было установлено, что (рис. 2) масса добавки ТМСО оказывает значительное влияние на очистку масляной эмульсии. Так, уже при добавке ТМСО массой 0,25 г/дм³ к эмульсии соевого масла эффективность осветления составляет от 88,7% до 92,5%. Увеличение массы добавки ТМСО приводит к повышению эффективности осветления эмульсии. При этом наибольший прирост эффективности наблюдается в интервале до 0,5 г/дм³ ТМСО и составляет 92,2%; 93,8%; 94,2%; 97,0% для 15, 60, 120 и 240 мин отстаивания, соответственно. В дальнейшем при увеличении массы добавляемого ТМСО прирост эффективности осветления эмульсии заметно замедляется. При увеличении массы добавки ТМСО от 0,5 до 2,5 г на 1000 мл эмульсии прирост эффективности осветления 3,7%; 2,8%; 1,9%; 1,8% для соевого масла.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования ТМСО для очистки эмульсий содержащих соевое масло.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Лесовик, Ж.А. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. №2. С. 144–149.

2. Д.А. Ельников, Ж.А. Свергузова, С.В. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. №2. С. 144–147.

УДК 504.064

ОХРАНА МАЛЫХ ВОДОЁМОВ ЩИГРОВСКОГО РАЙОНА КУРСКОЙ ОБЛАСТИ

А.Н. Положенцева, В.С. Мальцева

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: sachkasachka45@gmail.com

Произведена оценка качества малых водоёмов Щигровского района Курской области путём определения органолептических и химических показателей воды. Произведен расчет индексов загрязнения вод. Предложены природоохранные мероприятия.

An assessment of the quality of small reservoirs Schigrovskogo region Kursk region by determining the organoleptic and chemical characteristics of water. The calculation of the index of water pollution. Proposed environmental measures.

Несмотря на то, что вода является возобновляемым ресурсом, она может быть загрязнена до такой степени, что становится непригодной для многих видов водопользования и опасной для гидробиоценозов.

Малые водоёмы, являясь начальными звеньями гидрографической сети, формируют более крупные реки, и, соответственно, приносят в них свои проблемы. Малые реки, являясь приемниками наносов и растворенных веществ, транспортируют сточные воды в большие реки. На сегодняшний день состояние многих малых рек оценивается как неудовлетворительное, вследствие чего эти водоёмы нуждаются в защите.

В питании малых водоёмов участвуют грунтовые воды, талые снеговые воды во время половодья, полевые воды, а также воды, образовавшиеся в результате утечки из водопроводных и канализационных сетей. В некоторые водоёмы происходит спуск стоков промышленных предприятий, что приводит к их сильному загрязнению [1].

Курская область обладает значительным запасом вод питьевого качества. Курская область расположена в бассейнах рек Днепр и Дон (соответственно 78% и 22% территории). К бассейну Днепра относятся крупные реки Сейм (приток Десны) со своими притоками Тускарь и Свапа, а также Псел (приток Днепра).

Таблица 1. Характеристики количества и протяженности рек в Курской области

№ пп	Градация рек, водотоков	Длина рек, км	Число едениц	%	Суммарная длина рек, км	%
1	Мельчайшие	<10	714	79,2	2430	32,0
2	Самые малые	от 10 до 25	129	14,3	2040	26,8
3	Малые	от 26 до 100	50	5,6	1805	23,8
4	Средние	от 101 до 500	7	0,8	662	8,7
5	Большие	>500	2	0,2	663	8,7
6	Всего:	–	902	100	7600	100

Поверхностные воды Курского региона подвергаются интенсивному антропогенному воздействию. В результате хозяйственной деятельности человека в реки и водоёмы попадает большое количество веществ, загрязняющих воды и выводящих из экологического равновесия гидробиоценозы и в целом природную среду [2].

На территории области разведано 89 месторождений пресных и одно месторождение минеральных подземных вод. На территории Курской области поверхностные водные объекты используются населением в рекреационных целях и для нужд промышленного и агропромышленного комплексов.

Характерными загрязняющими веществами водных объектов Курской области являются органические вещества по ХПК (процент превышения ПДК 96 %), азот нитритный (9 3%), соединения меди (75 %, П 10 – 1 %). Устойчиво загрязнение по БПК 5 (44 %), нефтепродуктам (40 %), железу общему (33 %); неустойчиво – по фосфатам (17 %), азоту аммонийному (7 %) и летучим фенолам (4 %). По сравнению с прошлым годом повторяемость концентраций выше ПДК снизилась в 1,5 раза по железу общему, в 1,2 раза – по БПК 5, азоту нитритному и соединениям меди. Процент превышения по фосфатам в 2013.г. – 17 (2012 г. – 10).

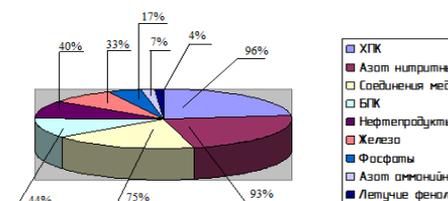


Рисунок 1. Количественное соотношение веществ, загрязняющих водоёмы Курского региона

При проведении оценки экологического состояния малых водоёмов Щигровского района были отобраны пробы в двух родниковых источниках, одной реке Щигор и 5 прудах.

Оценка качества воды производилась в соответствии с СанПиНом по органолептическим и химическим показателям. Пробы воды были взяты в следующих районах Курской области: Щигровский, Золотухинский, Глушковский, Льговский, Обоянский, Октябрьский, Фатежский. Отбор проб осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТов, анализ проводили, используя методы, рекомендованные в нормативных документах.

В отобранных пробах воды определяли жёсткость, щелочность, кислотность, химическое потребление кислорода.



Рисунок 2. Карта исследованных водных объектов Щигровского района

В службах Росгидромета РФ для оценки качества воды используют методику расчета ИЗВ только по 4 химическим ингредиентам, концентрация которых в воде наибольшая. При этом

выделяют не 4, а 7 классов качества:

- I – очень чистая вода (ИЗВ = 0,3);
- II – чистая (ИЗВ = от 0,3 до 1,0);
- III – умеренно загрязненная (ИЗВ = от 1,0 до 2,5);
- IV – загрязненная (ИЗВ = от 2,5 до 4,0);
- V – грязная (ИЗВ = от 6,0 до 10,0);
- VI – очень грязная (ИЗВ = от 6,0 до 10,0);
- VII – чрезвычайно грязная (ИЗВ более 10,0).

Таблица 2. Химические показатели качества вод малых водоёмов Щигровского района

Источник исследуемой воды	Жёсткость, мэкв/л		ХПК, мг О ₂ /л	Щелочность, моль/л	Кислотность, моль/л	ИЗВ	Класс качества
	общ.	врем.					
Вырдовский Пруд (г. Щигры)	6,40	6,12	6,56	6,20	1,62	1,31	III – умеренно загрязненная
Пруд поселок Удобрительное	6,91	6,03	14,64	13,8	9,00	2,93	IV – загрязненная
Пруд д. Нововладимировка	-	1,80	4,21	1,88	4,2	0,84	II – чистая
Пруд с.Вязовое	10,6	9,94	-	10,06	8,00	-	-
Пруд с. Полевое	4,2	3,97	-	4,0	9,23	-	-
р.Щигор (г. Щигры)	2,5	1,98	5,12	2,00	-	1,02	III – умеренно загрязненная

Исследования показали, что почти все пробы, отобранные в водоемах не соответствуют нормам, поэтому актуальным стоит вопрос о природоохранных мероприятиях, в качестве которых можно предложить контроль сброса СВ в водоемы, исправность и высокую эффективность локальных очистных сооружений, применение на производстве систем замкнутого водоснабжения, организацию водоохраных зон, очистку береговых линий от мусора и излишней растительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эколого-экономические проблемы России и ее регионов: учеб.пособие / В.Г. Глушкова. М.: Московский лицей, 2003. 304 с.
- 2.Н.П. Подобед. Природные ресурсы Курской области // Курские ведомости, № 7 2004., с. 43-47.

УДК 577.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО САТУРАЦИОННОГО ОСАДКА

Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru

Изложены результаты исследования физико-химических свойств сатурационного осадка, доказаны его высокие сорбционные свойства.

The findings of the research of physical and chemical properties of saturation slurry are presented; its high sorption properties are confirmed.

При термической обработке исходного сатурационного осадка (ИСО), являющегося отходом производства сахара, в интервале температур 100-580°C происходит разложение органических веществ и кальциевых солей карбоновых кислот; при температурах в диапазоне от 500 до 615 °C идет процесс обугливания оставшихся органических соединений и образование углеродного слоя на поверхности частиц CaCO₃; причем, при 615°C отмечено интенсивное выгорание углерода, о чем свидетельствует экзотермический эффект по данным ДТА, что сопровождается уменьшением массы и осветлением черного порошка термически модифицированного сатурационного осадка (ТМСО). При последующем повышении температуры обжига углеродный слой сгорает до CO₂.

В ходе термообработки происходит изменение цвета материала и увеличение удельной поверхности (табл.), определенной на установке TriStar II 3020.

Таблица 1. Удельная поверхность материалов термообработки

Материал	S _{уд} , м ² /г	Цвет
ИСО	54	Серый
ТМСО ₃₀₀	63	
ТМСО ₆₀₀	73	Черный
ТМСО ₉₀₀	88	Белый

Уменьшение размера частиц и увеличение Суд, вероятно, происходит вследствие процессов растрескивания и разрушения в

ходе паро- и газообразования при термической обработке (модификации) (рис. 1).

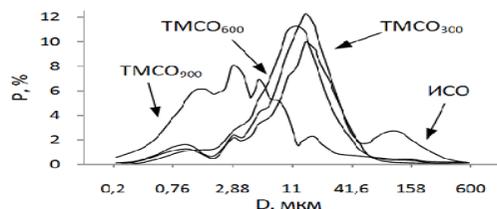


Рисунок 1. Дисперсный состав сатурационного осадка

Насыпная плотность материала при этом изменяется от 1240 (ИСО) до 1320 (ТМСО₆₀₀) и 1540 кг/м³ для ТМСО₉₀₀. Величины рН водных вытяжек из продуктов термообработки увеличиваются по мере повышения температуры обжига (рис. 2) за счет разложения кальциевых солей органических кислот с образованием СаО.

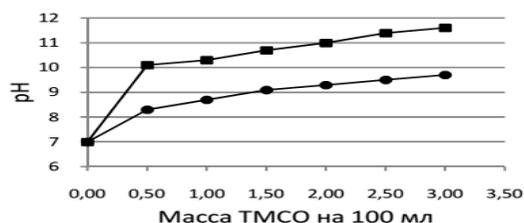


Рисунок 2. Зависимость рН водной вытяжки от массы ТМСО:

● – обжиг при 600°C; ■ – обжиг при 800°C

Микроструктурные исследования (рис. 3) показали, что ТМСО₆₀₀ обладает высокоразвитой поверхностью с различным уровнем дефектности и наличием шероховатостей, впадин, сколов, каналов, множеством активных центров. При определении пористости ТМСО₆₀₀ на установке TriStar II 3020 (США) по объемному варианту сорбционного метода было установлено наличие в материале макропор (0,40 см³/г) и небольшое количество мезопор (0,015 см³/г) при суммарном объеме пор 0,42 см³/г, что позволяет классифицировать ТМСО₆₀₀ как малопористый углесодержащий сорбционный материал.

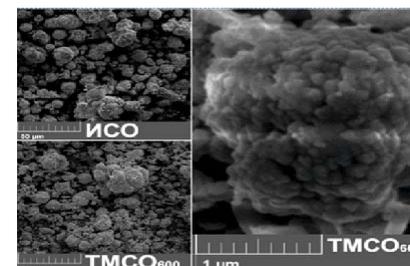


Рисунок 3. Микрофотографии ИСО и ТМСО

Модельные растворы, содержащие СПАВ, характеризуются значением рН = 6,7 ÷ 7,1. В ходе эксперимента было установлено, что в растворе происходит частичное растворение ТМСО₆₀₀ за счет взаимодействия СО₃²⁻ со слабокислой средой, при дальнейшем повышении рН растворении ТМСО замедляется. В среде с исходным рН = 5 растворяется 1,5 % ТМСО₆₀₀, при этом рН увеличивается до значений >7 и процесс тормозится ввиду малой растворимости карбоната кальция.

Исследование процесса адсорбции ИСО, ТМСО₆₀₀, ТМСО₉₀₀, СаСО₃ проводили на примере анионоактивного СПАВ - лаурилсульфата натрия (ЛСН) (рис. 4) в статических условиях.

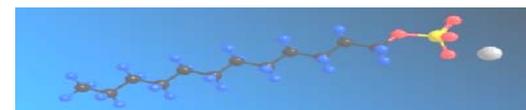


Рисунок 4. Структурная формула лаурилсульфата натрия.

Молярная масса = 288 г/моль; ККМ = 8,11 моль/л

Следует отметить, что углеродный слой имеется только на поверхности частиц ТМСО₆₀₀. Изотермы адсорбции лаурилсульфата натрия на поверхности адсорбентов представлены на рис. 5. Во всех опытах использовали фракцию материала с размером частиц от 2 до 100 мкм, длительность перемешивания составляла 15 мин. Анализ полученных данных (рис. 5) показал, что сорбционная емкость ТМСО₉₀₀ и ИСО, Е, равные 47·10⁶ и 32·10⁶ моль/г, соответственно, оказались в 1,5–2,3 раза ниже сорбционной емкости ТМСО₆₀₀ (82,1·10⁶ моль/г).

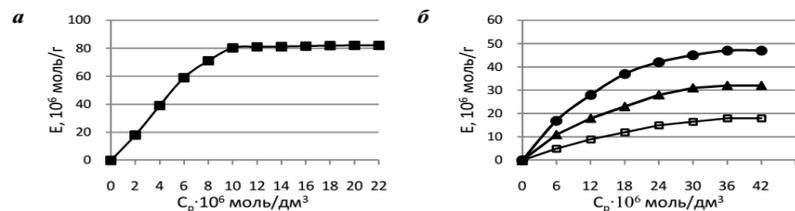


Рисунок 5 Изотермы адсорбции ЛСН на поверхности:
 а – ТМСО₆₀₀ (-■-); б - ИСО (-▲-), ТМСО₉₀₀ (-●-) и СаСО₃ (-□-)

Лучшие сорбционные характеристики обусловлены наличием на поверхности частиц ТМСО₆₀₀ углеродного слоя. Выявлено, что кривая десорбции находится в непосредственной близости к оси абсцисс, что характеризует низкую концентрацию ионов лаурилсульфата натрия в растворе, смытом с поверхности ТМСО₆₀₀. Это свидетельствует о довольно сильном взаимодействии ЛСН с поверхностью ТМСО₆₀₀. Энергия сорбционного взаимодействия, определенная графическим методом с помощью изостер, составила 24,94 кДж/моль. Учитывая, что энергия физической адсорбции не превышает 5 кДж/моль, а химической - выше 40 кДж/моль, можно сделать вывод, что в нашем случае адсорбция ЛСН на поверхности ТМСО₆₀₀ осуществляется за счет сил специфического взаимодействия (ориентационного, дисперсионного), возможно образование водородной связи вследствие гидрофобных взаимодействий. Характер изотермы свидетельствует о мономолекулярной адсорбции. В интервале величин углеродных цепей от C₈ до C₁₄ известно, что алифатические радикалы сульфонов адсорбируются на поверхности сажевых частиц всей углеводородной цепью. Количество углеродных атомов в ЛСН равно C₁₂, поэтому данное положение распространяется и на ЛСН.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Свергузова, М.Н. Спиринов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 5. С. 187-191.
 2. С.В. Свергузова, Д.А. Ельников, Ж.А. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 128-133.

УДК 581
**МИКРОБЫ-ЭКСТРЕМОФИЛЫ В ЗАЩИТЕ
 ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

М.А.Сивачева, О.А.Филинова, А.В.Чугрова

*Ивановский государственный энергетический университет
 имени В.И. Ленина, Иваново, Россия, e-mail: admin@xxte.ispu.ru*

Существуют бактерии, способные жить в экстремальных условиях, в частности, в условиях высокой радиоактивности. Бактерии-экстремофилы найдут практическое применение для дезактивации радиоактивных отходов.

The present report is about being of bacteria, which can live in the extreme conditions like high radioactivity. Scientists suppose that bacteria extremophiles will be allowed to use for deactivation of radioactive waste, which dangers for environment.

Захоронение радиоактивных отходов, их переработка и нейтрализация – проблема современности. Интенсивно изучается вопрос о существовании каких-либо организмов в условиях радиоактивного излучения. Существование микроорганизмов, способных перерабатывать радиоактивные отходы, стало настоящим открытием.

В 1996 году, ученые устанавливали уровень радиоактивного заражения в глубине ядерной свалки в Саванна-Ривер. Неожиданно, они натолкнулись на нечто, приведшее их в состояние шока: на конце металлического прута, с помощью которого они делали замеры, было обнаружено склизкое прозрачное вещество. Вещество изучили и выяснили, что в нем живет целая колония странных оранжевых бактерий, адаптировавшихся к уровню радиации, который в 15 раз превышает смертельную дозу для человека.

Обнаружение бактерий стало прорывом в науке и, особенно, для министерства энергетики США, которое уже давно занимается поиском микроорганизмов, которые могут выживать в самой враждебной среде, прекрасно перенося невероятные дозы радиации, процветая при температуре выше точки кипения и поедая токсичные химикаты, которые убили бы любое другое существо.

Все эти особенности делают их потенциально ценными инструментами в рамках усилий по очистке огромных свалок ядерных

отходов. Очистка свалок традиционными методами стоит примерно 260 млрд долларов. Использование «экстремофилов» может значительно урезать эти расходы.

«Экстремофилы» уничтожают токсины, поедая их и разлагая на относительно безвредные компоненты. Кроме того, микробы могут превращать в нерастворимую форму радиоактивные отходы, которые уже не смогут попасть в водоносные пласты и ручьи. Предсказано, что в не столь отдаленном будущем «экстремофилы» будут очищать ядерные свалки и уничтожать загрязнители, вырабатываемые энергетическими объектами, включая углекислый газ – одну из причин глобального потепления. НАСА считает, что изучение механизма адаптации бактерий к радиации, приведет к использованию их для защиты космических экипажей от радиации во время космических полетов. Национальный институт здравоохранения США надеется, что особые способности микробов могут помочь пациентам, больным раком, переносить интенсивную лучевую терапию. Ученые утверждают, что «экстремофилы», которые они обнаружили в природе, не опасны для человека. Однако, с выращенными в искусственных условиях бактериями, не все так однозначно. Еще не изучены долгосрочные последствия.

Бактерии, обнаруженные в районе Саванна-Ривер, имеют круглую форму. Ученые дали им название – радиотолерантные микробы *Kineococcus*. Изучено 95% их генетической структуры. Ученые знают, чем эти бактерии питаются.

По словам микробиолога Кристофера Багуелла, *Kineococcus* в состоянии разрушать гербициды, промышленные растворители, хлорированные вещества и другие токсины, и все это в радиоактивной среде.

Ученым известно около десяти видов «экстремофилов». Первый был обнаружен в 1956 году в штате Орегон. Ученые дали ему название *Deinococcus*, но из-за стойкости этой бактерии ее прозвали «Конан-бактерия». Так как бактерии выдерживают радиацию более высокого уровня, чем все другие живые существа, некоторые ученые выдвигают гипотезу, что они, должно быть, прилетели на Землю на кометах. Другие полагают, что эти бактерии были первыми обитателями планеты после образования Земли в результате радиоактивного взрыва. *Deinococcus radiodurans*

(1960 г, *Micrococcus radiodurans*, переведён во вновь созданный род *Deinococcus* в 1981 г) является одной из самых устойчивых бактерий к действию излучения и выделен из консервированного мяса, подвергнутого действию γ -излучению с целью стерилизации. Разрабатываются способы использования *Deinococcus radiodurans* в биоочистке радиоактивно неблагополучных сточных вод.

Не так давно «экстремофилов» обнаружили на пустынных горных пиках и в замороженных растениях Антарктики. Конан-бактерия, могла адаптироваться к радиации, однако не перерабатывала химикаты, присутствующие в ядерных отходах. Министерство энергетики (1997 г) начали работы над генетически модифицированной версией Конан-бактерии – Суперконаном, который живет в чашке Петри в Военно-медицинском университете США в штате Мэриленд и перерабатывает химикаты в условиях радиации, однако, по словам одного из ее создателей, Майкла Дейли, правительство боится выпускать ее в природу из-за неизученности бактерий. Министерство уверено, что сможет найти эквивалент Суперконана в природе. По оценке Ари Патриноса, директора биологических и экологических исследований министерства энергетики, идентифицировано не более 1% бактерий Земли. На свалке в Саванна-Ривер имеется 49 подземных контейнеров, содержащих 35 млн галлонов радиоактивных отходов. Еще больше хранится в Ханфорде, на оружейном заводе эпохи Второй мировой войны, где утечка привела к загрязнению 80 кв. миль земли и подземных вод радиацией и токсичными химикатами.

Оранжевые бактерии живут в ядерных отходах и вернуть их в эту среду будет вполне естественным шагом. Изучение генетической структуры *Kineococcus* и выращивание ее в пробирке долгий процесс, который интенсивно изучается с целью практического применения.

УДК 577.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ САТУРАЦИОННОГО ОСАДКА

Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов, С.В. Свергузова

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, e-mail: pe@intbel.ru

В работе изложены результаты исследования продуктов термической модификации сатурационного осадка – отхода производства сахара. Установлены превращения, происходящие при термической обработке сатурационного осадка, доказано образование углеродного слоя на его поверхности.

The article gives the findings of the research of the thermal modification products of saturation slurry – the waste of sugar production. The transformations, which take place during the saturation slurry heat treatment, are determined; the formation of carbon layer on its surface is confirmed.

В ходе производственной деятельности в природные водные объекты сбрасывается большое количество неочищенных стоков, загрязненных синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ). Они представляют собой поликомпонентные коллоидно-дисперсные системы, для очистки которых используют различные физико-химические методы, в том числе адсорбцию, коагуляцию, реагентную очистку. Для технологического осуществления данных методов применяют дорогостоящие адсорбенты, реагенты и оборудование, что часто делает процесс водоочистки экономически невыгодным. Поэтому создание эффективных и недорогих сорбционных материалов, полученных на основе отходов местной промышленности, является актуальной и перспективной задачей [1].

К числу отходов, потенциально пригодных к использованию в водоочистке, можно отнести сатурационный осадок, являющийся отходом производства сахара [2].

В работе использован отход производства сахара – сатурационный осадок. Для получения материала с высокими сорбционными свойствами исходный сатурационный осадок (ИСО) подвергали термообработке (рис. 1) при температурах от 100 до 900°C (шаг 50°C).

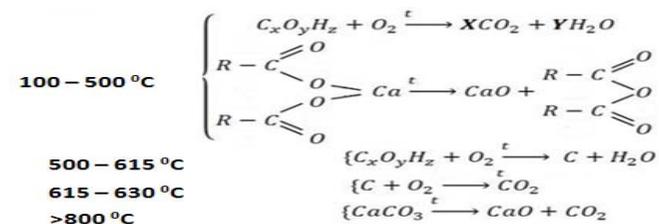


Рисунок 1. Схемы вероятных реакций при термообработке ИСО

Установлено, что в интервале температур 100-580°C происходит разложение органических веществ и кальциевых солей карбоновых кислот; при температурах в диапазоне от 500 до 620°C идет процесс обугливания оставшихся органических соединений и образование углеродного слоя на поверхности частиц CaCO₃; причем, при 615°C отмечено интенсивное выгорание углерода, о чем свидетельствует экзотермический эффект по данным ДТА, что сопровождается уменьшением массы и осветлением черного порошка термически модифицированного сатурационного осадка (ТМСО).

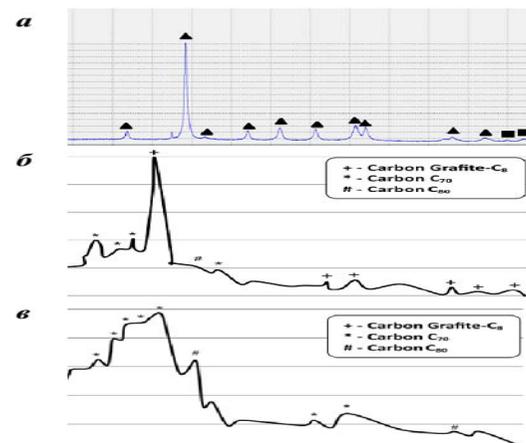


Рис. 2. Рентгенограмма: а – ИСО; б – углерод ТМСО₆₀₀; в – КАД-йодный. Обозначения: ▲ – CaCO₃; ■ – Ca(OH)₂; +, *, # - углерод

Минеральный состав ИСО представлен карбонатом кальция. Для уточнения модификации углерода, образовавшегося на поверхности частиц CaCO₃ при термообработке, получали порошок

черного цвета путем растворения карбонатной матрицы в концентрированной HCl. Порошок подвергли рентгенофазному анализу. Данные, представленные на рис. 2б, в, свидетельствуют, что полученный углерод подобен по структуре активированному углю марки КАД. В составе углерода TMSO₆₀₀ выявлено наличие углерода разных модификаций: Carbon Grafite-C₈, Carbon C₇₀, Carbon C₈₀. Размытость пиков на рентгенограмме свидетельствует о присутствии аморфной фазы углерода, что характерно для активных углей (на примере КАД-йодного, рис. 2, б).

Модификации углерода C₈, C₇₀, C₈₀ свидетельствуют о наличии полимерных соединений с кратными связями типа $-C\equiv C-C\equiv C-$ или $=C=C=C=$.

При проведении энергодисперсионного анализа в составе TMSO₆₀₀ были обнаружены примеси соединений магния, фосфора и алюминия (рис. 3). В ходе термообработки происходит изменение цвета материала и увеличение удельной поверхности.

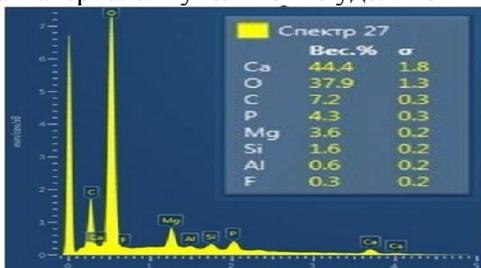


Рисунок 3. Энергодисперсионный спектр TMSO₆₀₀

При термообработке ИСО образуется тонкодисперсный порошок черного цвета, обладающий сорбционными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, Р.О. Фетисов, И.Г. Шайхiev // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 8. С. 43–45.
2. С.В. Свергузова, Д.А. Ельников, Ж.А. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 128-133.

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В.П. Горшунова, Д.Э. Иванова

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия, e-mail: vpgor.41@mail.ru

В работе представлены результаты изучения влияния кислотного активирования алюмогеля на адсорбцию аммиака. Выявлены оптимальные условия данного процесса.

The paper presents the results of studying of influence of acid activation of alyumogelya on the adsorption of ammonia. Marked the optimal conditions of this process.

Известно, что силикагель и алюмогель (активный оксид алюминия) являются оксидными сорбентами, которые широко используются для поглощения влаги. Поскольку вода и аммиак имеют близкие размеры молекул (их диаметры 0,27 и 0,36 нм), а также близкие дипольные моменты (1,86 D и 1,64 D), то можно предположить, что эти сорбенты могут применяться для поглощения аммиака.

Существенное преимущество алюмогелей по сравнению с силикагелями — стойкость к воздействию жидкости. Кроме того, такие достоинства алюмогелей, как термодинамическая стабильность, относительно легкое получение, доступность сырья, обеспечивают возможность их широкого применения.

Основные марки выпускаемого промышленностью активного оксида алюминия представляют собой цилиндрические гранулы диаметром 2,5 – 5,0 мм и длиной 3 – 7 мм, а также шариковые гранулы со средним диаметром 3 – 4 мм. Удельная поверхность алюмогелей составляет 170 – 220 м²/г, суммарный объем пор находится в пределах 0,6 – 1,0 см³/г, средний радиус пор и гравиметрическая плотность гранул цилиндрической и шарообразной формы составляют соответственно 6 – 10 нм и 3 – 4 нм и 500 – 700 и 600 – 900 кг/м³ [1].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния кислотного активирования алюмогеля на адсорбцию аммиака. Известно,

что химическое модифицирование поверхности дисперсной фазы дает возможность направленно изменять свойства сорбентов и расширяет возможности их практического применения.

Из литературных источников известно [2], что на поверхности алюмогеля имеются активные центры. К ним относятся гидроксильные группы, кислородные центры, кислотные центры типа кислот Льюиса, кислотные центры типа кислот Бренстеда, с участием которых может происходить удерживание аммиака на поверхности сорбента. Алюмогель в зависимости от предварительной обработки может быть кислым, щелочным и нейтральным. Так как аммиак проявляет основной характер и может вступать во взаимодействие с поверхностными центрами, а это, преимущественно кислотные центры, поэтому, чтобы увеличить поглощающую способность алюмогеля, его надо перевести в кислую форму.

Чтобы выяснить природу алюмогеля, используемого нами в процессе исследования, мы провели гетерогенное потенциометрическое титрование водной суспензии [3]. Из кривой титрования определили изоэлектрическую точку (ИЭТ) поверхности оксида. Она равна 8,2. Это свидетельствует о том, что на поверхности алюмогеля преобладают центры с основным характером. Поэтому, чтобы увеличить поглощение аммиака активным оксидом алюминия, необходимо увеличить на поверхности сорбента количество кислотных групп.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния кислотной активации на сорбционные свойства алюмогеля. Использовали растворы соляной кислоты разной концентрации: 0,01 н, 0,1н., 0,5 н., 1н., 2 н. Сорбент пропитывали раствором кислоты разное время – 1 час, 3 часа, 6 часов и 24 часа. Далее исследовали адсорбцию активированного таким образом алюмогеля по отношению к аммиаку. Для этого помещали 1 г сорбента в бюкс и выдерживали в эксикаторе в атмосфере аммиака с объемной концентрацией 100 мг/м³ (5 ПДК) в течение 24 часов при комнатной температуре. Результаты опытов показали, что с увеличением времени пропитки и концентрации растворов HCl адсорбция аммиака возрастает.

Далее, чтобы выбрать подходящую концентрацию кислоты для пропитки сорбента, сняли зависимость адсорбции аммиака от

концентрации кислоты при пропитывании в течение 6 часов.

Анализ кривой показал, что, самая большая адсорбция аммиака наблюдается при обработке алюмогеля 0,5 н. раствором соляной кислоты. На основании кинетических исследований зависимости адсорбции аммиака от времени пропитки установили, что насыщение сорбента 0,5 н раствором происходит практически за 6 часов.

Таким образом, показано, что кислотная обработка алюмогеля приводит к увеличению поглощения аммиака. Выявлены оптимальные условия данного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин В.Д. Адсорбционные процессы в химической промышленности [Текст]: монография / В.Д. Лукин. Л.: Химия. 1983. 64 с.
2. Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений [Текст]: монография / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. М: Наука. 1972. 459 с.
3. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М, Курта Е.Н., Трущ Е.В. // Вестник Одесск. Нац. ун-та. 2006. Т. 11. № 2. С.112-119.

УДК 544.6.018

ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБОВ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ

А.В. Звягинцева, А.О. Артемьева

*Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия. e-mail: zvygincevaav@mail.ru,
nastya.art.94@mail.ru*

Проведен сравнительный анализ способов хранения водорода в альтернативных источниках энергии, таких как: физические, химические, адсорбционные, металлгидридные. Показаны преимущества и недостатки каждого метода хранения водорода. Обоснованы основные достоинства металлгидридных систем хранения водорода связанного водорода. Приведены исследования возможности применения электрохимических систем для аккумулирования водорода. Впервые проведены исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода по двум

направлениям: 1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности; 2. Дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

A comparative analysis of methods of storing hydrogen in alternative energy sources, such as: physical, chemical, adsorption, MH. The advantages and disadvantages of each method of hydrogen storage. Substantiates the main advantages of metal-hydride hydrogen storage systems bound hydrogen. Research shows the possibility of using electrochemical systems for hydrogen storage. For the first time studied the possibility of electrochemical systems to absorb hydrogen in two ways: 1. Formation of the structure of metals and alloys with a certain degree of imperfection; 2. The addition of hydrogen in metal matrix prepared by the method of ion implantation.

Один из перспективных вариантов – использование в качестве энергоносителя водорода, который преобразуется в электрическую энергию с помощью топливного элемента. Целью работы является проведение сравнительного анализа существующих способов хранения водорода для выбора оптимального метода.

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение, которое охватывает 4 метода: физический; химический; адсорбционный; металлгидридную среду.

Физические методы хранения водорода характеризуются предельным (100%) содержанием водорода и объемной плотностью. Преимуществами хранения является простота использования и отсутствие энергетических затрат на выдачу газа. Существенными недостатками являются проблемы безопасности (газ взрывоопасен при высоком давлении).

Химические метода хранения водорода: водород можно хранить и транспортировать не только в свободном состоянии, но и в химически связанном, например, в виде аммиака, метанола, этанола. Преимущества – высокая плотность объемного содержания водорода, экономичность. Недостатками являются трудность многократного использования среды хранения водорода, высокая стоимость некоторых сред.

Адсорбционные методы хранения водорода: водород состоит из неполярных молекул, атомы связаны ковалентной связью, он способен взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных Ван-дер-ваальсовых сил, что характеризуется высокой удельной поверхностью.

Металлогидридное хранение: химическое соединение водорода в форме металлических гидридов представляет привлекательную альтернативу традиционным способам хранения (криогенный и баллонный), которые небезопасны и энергоемки.

Достоинствами металлгидридных систем хранения связанного водорода являются: высокая объемная плотность водорода, приемлемый интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, возможность регулирования давления и скорости выделения водорода, высокая чистота выделяемого водорода, компактность и безопасность в работе. Полная сравнительная характеристика способов хранения водорода приведена в таблице.

Из таблицы 1 видно, что лёгкие металлы и их гидриды самый перспективный способ хранения водорода.

Таблица 1. Характеристики способов хранения водорода [1-5]

	Содержание H, масс. % (без тары)	Объемная плотность, кг H ₂ /м ³	Температура, °С	Давление, атм	Состояние водорода	Особенности
Газообразный водород под давлением	100	40	20	800	H ₂	Баллон – легкий (полимерный или композитный).
Жидкий водород	100	70	-252	1	H ₂	Потеря водорода 0.5–1% в сутки
Адсорбированный водород	0.05–2	1–20	-80	10–100	H ₂	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс – обратимый.
Обратимые гидриды	1.2–7	100–120	20–300	1–100	H	Процесс – обратимый.
Комплексные гидриды металлов	7–18	100–150	>100	1	[AlH ₃] _n , [BH ₄] _n	Десорбция – при высоких температурах, абсорбция – при высоких давлениях.
Легкие металлы и их гидриды	10–30	120–150	20	1	H	Выделение водорода при гидролизе или термализме. Процесс – необратимый.

Гидридные аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов редкоземельных элементов и металлов платиновой группы эффективны как накопители, но требуют больших финансовых затрат [1-5]. В настоящей работе исследована возможность применения электрохимических систем для аккумулялирования водорода, то есть материалов, полученных методом электролиза.

Впервые исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода проводили по двум направлениям:

1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности: за счет введение в основной металл примесей неметаллов в электролит, способствующих получению мелкокристаллической структуры с оптимальной степенью де-

фектности формируемой электрохимической системы, которые являются местами закрепления водорода.

2. Дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Получены электрохимическим методом системы NiV_x , где $x = 0 \dots 0,5$ и имеющие порядка 3 % вес. водорода, без допирования их водородом. Синтезирована электрохимическая система, например, Ni-In композит с фазовым составом $Ni_{70}In_{30}$, имеющий структуру, способную удерживать допированный водород, а также последующую термодесорбцию водорода. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8-10 % вес. [5], что соответствует коммерческому потреблению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнов; Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия. 1989. 672 с.

2. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. // Acta Materialia. 2012. № 60. P. 6814-6828.

3. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов / Монография. Воронеж: ВГТУ. 2012. 248 с.

4. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. №12(32). С. 14-37.

5. Звягинцева А.В. Аккумулятор водорода. Патент РФ на изобретение № 2521904. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 13 мая 2014 г.

УДК 581.1

НАКОПЛЕНИЕ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПРОРОСТКАМИ *PISUM SATIVUM* L. ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ В СРЕДЕ

В.В. Минайчев, Д.А. Кузнецов, Т.Е. Сиголаева, В.В. Иванищев

Тульский государственный педагогический университет

им. Л.Н. Толстого

e-mail: vminaychev@mail.ru

Изучено влияние широкого диапазона концентраций ионов цинка и никеля при их совместном присутствии в среде на образование фотосинтетических пигментов проростков гороха на раннем этапе онтогенеза. Показано, что концентрация ионов, равная 0,0005 мМ, способствовала увеличению содержания фотосинтетических пигментов, в то время как высокие концентрации приводили к снижению данной характеристики.

The influence of a wide range of zinc and nickel ions concentrations at their joint presence in the medium on the formation of photosynthetic pigments in pea seedlings during early ontogeny was studied. It is shown that the 0.0005 mM concentration of ions result in increase of photosynthetic pigments, while higher concentrations lead to a decrease of this characteristic.

Тяжелые металлы относят к наиболее существенным загрязнителям окружающей среды, содержание которых возрастает вследствие функционирования промышленных предприятий, использования удобрений и пестицидов в сельском хозяйстве, что представляет угрозу для всех живых существ и, в первую очередь, растений [6].

Проблема присутствия ряда тяжелых металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Mg, Mo, Ni) в организме растений имеет две составляющие [6]. С одной стороны, указанные металлы являются важными микроэлементами и в следовых количествах необходимы для разнообразных метаболических процессов растений, но их чрезмерное содержание негативно сказывается на метаболизме растений [6]. Несмотря на то, что цинк и никель не связаны напрямую с основными путями метаболизма, их нехватка делает невозможным жизненный цикл растений. Так, Zn входит в состав многих ферментов, необходим для синтеза аминокислоты триптофана –

предшественника фитогормона – индолилуксусной кислоты. Он также участвует в регуляции экспрессии генома растений и входит в состав некоторых факторов транскрипции [5]. Ni является составной частью фермента уреазы, играющего важную роль в круговороте азота в природе, а также ряда других ферментов [2].

Токсическое влияние высоких концентраций цинка на фотосинтез выражалось, в частности, в ингибировании работы обеих фотосистем и снижении фотосинтеза в целом [5]. В присутствии ионов никеля в среде наблюдали аналогичные изменения, связанные с активацией процессов при низких концентрациях, и ингибированием – при высоких [4].

С другой стороны, показано взаимодействие разных металлов в обеспечении физиологических процессов [6]. При этом остается не исследованным совместное влияние Zn^{2+} и Ni^{2+} на многие характеристики, в т.ч. – содержание фотосинтетических пигментов. Поэтому в продолжение наших исследований [1] представляло интерес изучение этого вопроса.

Объектом исследования служили двухнедельные проростки *Pisum sativum* L. сорта Фараон. Растения выращивали в виде водной культуры, как описано ранее [1]. В опытных пробах применяли смесь растворов солей $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в равных эквимольных количествах. Суммарная концентрация металлов в смеси составляла 0,0005; 0,005; 0,05; 0,5 и 5 мМ. Содержание пигментов в этанольных экстрактах определяли спектрофотометрическим методом [3].

Изучение содержания фотосинтетических пигментов в проростках *Pisum sativum* L. в зависимости от концентрации ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} в среде показало, что увеличение их концентрации не приводило к определенной направленности изменений в количестве хлорофиллов *a* и *b*, а также каротиноидов (рис. 1).

Совместное присутствие минимальной концентрации ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} вызывало увеличение содержания фотосинтетических пигментов по сравнению с контролем. Последующее возрастание концентрации солей приводило к неоднозначному изменению содержания всех пигментов: то повышалось, то несколько снижалось. Наименьшее содержание пигментов (примерно 50% к контролю) наблюдали при концентрации 5 мМ.

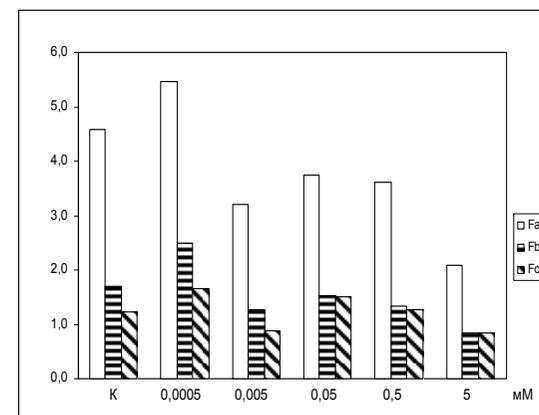


Рисунок 1. Содержание пигментов (мг/г сырой массы) в проростках *Pisum sativum* L в зависимости от концентрации смеси $ZnSO_4$ и $NiSO_4$ в среде (K – контроль, Fa – хлорофилл *a*, Fb – хлорофилл *b*, Fcar – каротиноиды)

Изучение соотношения основных пигментов в проростках гороха, как характеристики состояния пигментной системы, не показало определенного направления изменений в соотношении количества хлорофиллов *a/b*, а также хлорофилл/каротиноиды (рис. 2). Величина соотношения зеленых пигментов уменьшалась менее чем на 20% при 0,0005 мМ с последующим возрастанием до примерно контрольных величин при всех остальных изученных концентрациях. Значения отношения зеленые/желтые пигменты оказались ниже контроля. Близкие к контролю величины были обнаружены при концентрации солей 0,0005 и 0,005 мМ. При остальных концентрациях солей наблюдали снижение отношения примерно на 20-25%.

Таким образом, полученные данные позволяют говорить о стимулирующем эффекте совместного присутствия ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} на образование зеленых и желтых пигментов в проростках гороха при минимальной изученной концентрации в 0,0005 мМ.

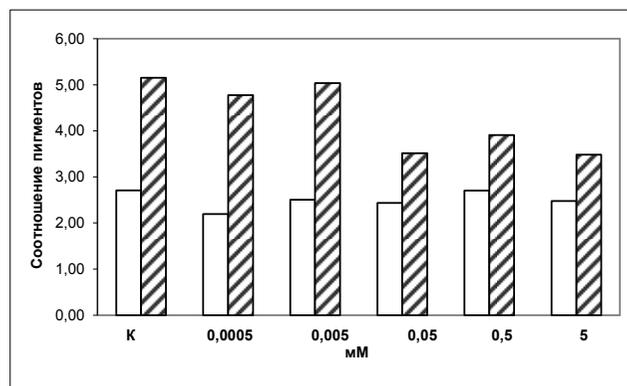


Рисунок 2. Соотношение форм хлорофилла *a/b* (светлые столбики) и зеленых/желтых пигментов (полосатые) в зависимости от концентрации ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} в среде

ЛИТЕРАТУРА

1. Минайчев В.В., Кузнецов Д.А., Сиголаева Т.Е., Иванищев В.В. // Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посв. 135-летию со дня рожд. проф. В.Н. Хитрово «Актуальность идей В.Н. Хитрово в исследовании биоразнообразия России» ... Сб. статей. Под ред. Т.И. Пузиной. Орел. 2014. С. 244-247.
 2. Chen C., Huang D., Liu J. // Clean. 2009. V. 37 (4-5). P. 304-313.
 3. Lichtentaller H.K., Welburn A.R. // Biochem. Soc. Trans. 1983. V. 11. (6). P. 591-592.
 4. Sengar R.S., Gupta S., Gautam M., Sharma A., Sengar K. // Res. J. Phytochem. 2008. V. 2 (2). P. 44-60.
 5. Tsonev T., Lidon F.J.C. Zinc in plants – An overview // Emir. J. Food Agric. 2012. V. 24 (4). P. 322-333.
 6. Zengin F.K. // J. of Environmental Biol. 2006. V. 27 (2). P. 441-448.

УДК 667.64:620.193.82

ПРИНЦИПЫ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ ПРИ СОЗДАНИИ БИОЗАЩИТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Н. Сабадаха, А.Л. Шутова

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, e-mail: elenasabadaha@mail.ru*

Приведены основные принципы создания биозащитного лакокрасочного материала, которые позволили значительно снизить содержание бицида в водно-дисперсионном лакокрасочном материале для окрашивания деревянных поверхностей.

Basic guidelines for bioprotective paintwork development has been shown. Using the guidelines can reduce biocide quantity in water-dispersive paintwork material for wood surface.

При разработке рецептур биозащитных лакокрасочных материалов, как правило, не учитывается фунгитоксичность самого материала. Многие компоненты композиции могут сами оказывать влияние на фунгитоксичность покрытия. Некоторые создают благоприятные условия для развития плесневых грибов и иногда стимулируют их рост, тогда как другие могут ингибировать их микробиологическую активность. В этой связи, были проведены исследования, которые позволили сформулировать основные принципы, позволившие повысить фунгитоксичность и грибоустойчивость базовой композиции, и на ее основе создать материал для окрашивания деревянной поверхности с пониженным содержанием биоцида.

1. В фазе активного роста и развития плесневых грибов, которая характеризуется максимальным выделением органических кислот и ферментов, в водно-дисперсионных пленкообразователях (акриловый, стирол-акриловый и винил-ацетат-этиленовый) происходят процессы структурирования. Структурирование адгезированного покрытия под воздействием продуктов жизнедеятельности плесневых грибов увеличивает количество активных центров образования внутренних напряжений, действие которых усугубляется кислородом, влагой и водой, что приводит к появлению трещин, отслаиванию и к потере защитно-декоративной

функции лакокрасочного покрытия.

Сшивание пленкообразователей приводит к увеличению влагопоглощающей способности покрытия. У пленки на основе акрилового сополимера оно практически не меняется. Увеличение влагопоглощающей способности снижает прочность и долговечность пленки, облегчает растрескивание вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий и еще больше способствует развитию плесневых грибов.

2. Ингибирующая способность пигментов и наполнителей в составе лакокрасочной композиции на основе разных дисперсий. Диоксид титана инертен – значительно не влияет на способность покрытий ингибировать рост плесневых грибов. В цинксодержащих (оксид цинка, сульфид цинка, литопон) лакокрасочной композиции оксид цинка увеличивает фунгитоксичные свойства покрытий, что связано с большей концентрацией ионов цинка в лакокрасочном материале. При малых концентрациях ионов металлов, тормозящих развитие микроорганизмов, может наблюдаться такой же нежелательный эффект стимуляции развития плесневых грибов как и на минимально ингибирующих концентрациях биоцидов. Наполнители либо снижают биозащитные свойства покрытий либо не оказывают никакого влияния на фунгитоксичность пленки. Связано это с тем, что металлы, входящие в состав наполнителей, не токсичны по отношению к микроорганизмам, кроме того, некоторые наполнители могут увеличивать гигроскопичность покрытия, тем самым способствовать интенсивному развитию микроорганизмов.

3. Грибостойкость покрытия определяется природой окрашиваемой поверхности и значением объемной концентрации пигментов (ОКП). При равной наполненности лакокрасочного материала пигментами и наполнителями лучшими биозащитными свойствами на древесине обладает состав с большей объемной концентрацией пигмента. При большом значении ОКП создается барьерный эффект, тем самым меняется влияние окрашиваемой поверхности.

Опираясь на приведенные принципы была разработана базовая рецептура лакокрасочного материала, содержащая акриловую дисперсию; пигменты и наполнители - диоксид титана и оксид цинка, кальцит (для снижения себестоимости краски, а также для

регулирования некоторых технических характеристик); функциональные добавки: диспергатор – натриевая соль поликарбоновой кислоты, пеногаситель – смесь гидрофобных твердых веществ и пеноразрушающих полисилоксанов в полигликоле, ассоциативные неионные загустители на основе полиуретанов, коалесцент 2,2,4-триметил-1,3-пентадиолмоноизобутират.

В качестве биоцидной добавки вводили изотиазолинон. Биозащитные свойства оценивали по экспресс-методике «агаровая сетка» [1]. Критерием оценки служила лаг-фаза гриба L (время от постановки опыта до начала активного роста) на покрытии в присутствии источника питания. Производителем рекомендуется вводить 0,10–0,40% биоцида. В указанном интервале композиция полностью ингибировала рост плесневых грибов. Поэтому интервал варьирования был значительно расширен (рисунок).

Из данных рисунка видно, что покрытие полностью ингибировало рост плесневых грибов при содержании биоцида 0,008%.

Таким образом, при окраске древесины базовый состав позволил снизить содержание биоцидной добавки в 12,5 раз от рекомендуемого количества производителем.

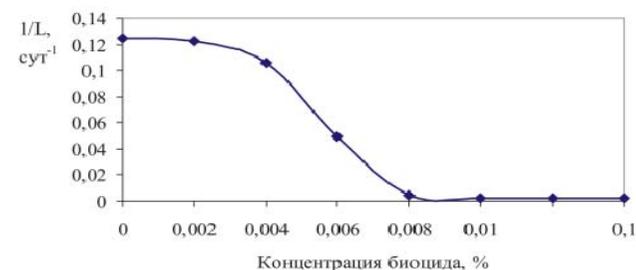


Рисунок 1. Влияние биоцида на фунгитоксичность лакокрасочного покрытия, определенную по методу «агаровая сетка»

В таблице представлены технические характеристики разработанного лакокрасочного материала [1], которые были определены по стандартным методам измерения показателей.

Таблица 1. Технические характеристики

Наименование показателя	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	50
pH краски	8,5–9,1
Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2)°С, ч, не более	1
Степень перетира, мкм, не более	40
Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более	80
Адгезия, МПа, не менее	2
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20 ± 2)°С, ч, не менее	48
Условная светостойкость, ч, не менее	24
Паропроницаемость, мг · м ⁻² · ч ⁻¹ · Па ⁻¹	0,008
Грибостойкость по ГОСТ 9.050, балл (метод 2)	0
Грибостойкость по методу «агаровая сетка», лаг-фаза, сут	>10

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончарова, И.А. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов / И.А. Гончарова, А.Г. Мицкевич, Н.М. Ровбель // Успехи медицинской микологии: материалы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии, Москва, 24–25 марта, 2005. М.: Национальная академия микологии. 2005. Т. 5. С. 61–63.

2. Биозащитная водно-дисперсионная лакокрасочная композиция Пат. 14615 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09D 5/16, С 09D 133/08 / Е.Н. Сабадаха, Н.Р. Прокопчук, И.А. Гончарова; заявитель БГТУ. – № а 20100237; заявл. 18.02.2010.

УДК 504.064

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВЫХ ВОД КУРСКОГО РЕГИОНА БЫТОВЫМИ ФИЛЬТРАМИ

А.С. Паневин, В.С. Мальцева

*Юго-западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: Anti46rus@yandex.ru*

Изучена эффективность очистки питьевых вод бытовыми фильтрами. Дана оценка качества питьевых вод Курского региона, показана возможность умягчения и обезжелезивания воды с помощью бытовых фильтров разного механизма действия.

The article proposes to examine the effectiveness of cleaning household drinking water filters. The estimation of the quality of drinking water in the region of Kursk, the possibility of softening and iron removal of water through household filters of different mechanism of action.

Питьевое водоснабжение г. Курска осуществляется из артезианских скважин. Основными водоносными горизонтами являются альб – сеноманский мелового возраста и юрско – девонский водоносный комплекс на глубине от 60 до 180 м. На территории области разведано 121 месторождение пресных подземных вод, 63 из которых – эксплуатируются.

Актуальность данной работы связана с проблемой экологической безопасности человека при употреблении питьевой воды. Цель работы – определение качества хозяйственно – питьевых вод Курского региона и поиск способов умягчения и обезжелезивания питьевой воды.

В настоящее время применяют: термический (нагревание до 95°, при этом выпадают карбонаты и гидроксиды) устраняется только временная жесткость; ионный обмен (задержка ионов кальция и магния на ионитах); реагентный (удаление ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в виде малорастворимого соединения).

Для обезжелезивания используется: аэрация (продувание кислородом и хлором); коагулирование (сорбция примесей на осадке гидроксидов алюминия и железа); ионный обмен; фильтрация через катализаторы.

В настоящее время для умягчения и обезжелезивания воды применяют высокоэффективные, но дорогостоящие современные

технологии – мембранные и обратного осмоса.

Работа посвящена анализу образцов подземной воды основных водозаборов г. Курска и ряда районов Курской области [1-3]. Отбор проб и исследования проводились согласно действующим государственным нормативам в лабораториях ЮЗГУ и в лаборатории контроля качества питьевой воды МУП «Курскводоканал».

Определены органолептические показатели воды (запах, цветность, мутность), химические показатели (жесткость, окисляемость, щелочность, содержание соединений железа, марганца, алюминия и др.), а так же проведен микробиологический и радиологический анализ. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты химического и органолептического анализа питьевой воды основных водозаборов г. Курска

Объект аналитического контроля	Обозначение документа на методику анализа	Водозаборы						ПД К мг/дм ³
		Вороши-невский	Зо-рин-ский	Киев-ский, Рыш-ков-ский	Майс-кий	Парко-вый	СХИ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Запах, при 20 ⁰ С, 60 ⁰ Сбалл	ГОСТ 3351-74	0	0	2/0	0	2/1	2/0	не > 2
Вкус, балл	ГОСТ 3351-74	0	0	0	0	0	0	не > 2
Цветность, град.	ГОСТ Р 52769-2009	5	5	10	4	6	4	20 (35)
Мутность, мг/дм ³	ГОСТ 3351-74	<0,58	<0,58	3,5	0,73	0,88	0,62	1,5
Водородный показатель (ед.рН)	ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97	7,37	7,58	7,39	7,3	7,21	7,43	6-9
Общая минерализация (сухой остаток), мг/дм ³	ГОСТ-18164-72	361,08	444,4	500,0	354,26	705,66	329,64	1000
Жесткость общая, °Ж (сред. и макс.)	ГОСТ-Р 52407-2005	5,94-6,9	6,52-7,03	7,7	5,91-6,15	9,88-10,10	5,52	7 (10)
Кальций, мг/л		96,37	112,42	120,0	91,32	146,82	87,6	не норм.

Магний, мг/л		13,86	17,8	18,5	15,09	20,84	17,7	не норм.
Окисл. перманг. мгО/дм ³	ПНДФ 14.1:2:4.154-99	0,51	0,71	3,5	0,49	1,47	0,48	5,0
АПАВ мг/дм ³	ПНДФ14.1:2:4.158-2000 изд.2014	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	0,5
Алюминий мг/дм ³	ПНДФ 14.1:2:4.181-02 изд.2010г.	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5
Железо общее мг/дм ³ (сред. и макс.)	ГОСТ 4011-72	0,11-0,21	0,22-0,25	0,12-0,16	2,3-3,5	0,1-0,15	0,2-0,55	0,3 (1,0)
Медь мг/дм ³	ГОСТ 4388 –72	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,0
Хром (6 ⁺) мг/дм ³	ГОСТ Р 52962-2008	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	0,05
Мышьяк мг/дм ³	ГОСТ 4152-89	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,05
Марганец мг/дм ³	ГОСТ 4974-72	0,01	0,07	0,01	0,5	0,27	0,02	0,1 (0,5)
Щелочность, ммоль/дм ³	ГОСТ Р 52963-08	6,13	6,29	5,0	6,0	7,18	5,64	не норм.

Из данных таблицы 1 следует, что питьевые воды некоторых водозаборов Курска по отдельным показателям не отвечают предъявляемым требованиям. Увеличена общая жесткость воды в Киевском, Рышковском и Парковом водозаборах, достигая значений 7,7 и 9,9 мэкв/л (при норме в 7 мэкв/л, по Курску – 10 мэкв/л, по ВОЗ – от 2 до 2,5 мэкв/л), также превышено содержание железа, достигающее значения 3,5 мг/л (при норме 0,3 мг/л, по Курской области – 1 мг/л).

Станция обезжелезивания позволила улучшить качество воды центрального водоснабжения. Но проблема осталась нерешенной для частных скважин и колодцев г. Курска и для районов Курской области.

Для решения данной проблемы [4] рассмотрена возможность доочистки питьевой воды бытовыми фильтрами отечественного и зарубежного производства с разными механизмами действия (табл.2).

Таблица 2. Эффективность очистки бытовых фильтров

Марка фильтра	Исходная вода		Очищенная вода			
	железо, мг/л	жесткость, мэкв/л	железо, мг/л	W, %	жесткость, мэкв/л	W, %
	сорбционные и		ионообменные фильтры			
Барьер -6	0,5	5,4	0,4	20,0	2,0	62,96
Барьер – 7	0,68	5,4	0,1	85,29	4,9	9,26
Барьер - Профи	0,9	6,8	0,21	76,66	2,5	63,23
	Мембранные фильтры					
Fibos-filter	4,0	14,7	0,24	94,0	2,8	80,95
Гейзер-Престиж	0,7	6,5	0,01	85,71	0,7	89,23
Гейзер	0,1	5,51	0,1	-	5,42	1,63
Аквафор	0,54	6,54	0,1	81,18	3,69	43,57
Аквафор кристалл	0,63	5,9	0,18	72,3	2,0	66,1
АквафорDWM101 Морион	0,6	6,1	0,1	83,33	0,8	86,88

Как показали данные оценки бытовых фильтров, наибольшей эффективностью обладают мембранные фильтры, работающие по технологии обратного осмоса, позволяющие добиться степени очистки от 85 до 94 % от ионов железа (II, III) и от 86 до 89 % от солей жесткости.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Мальцева, О.В. Бурыкина. Материалы Международной научно-практической конференции «Хозяйственно-питьевые и сточные воды: проблемы очистки и использование». Пенза. 2005.
2. В.С. Мальцева, Е.Н. Крюкова. Научно-практ. конф. «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования»; Ч.2. Курск. 2009.
3. В.С. Мальцева, М.А. Рыжова. Научно-практ. конф. «Актуальные проблемы экологии и охраны труда». Курск. 2010.
4. В.С. Мальцева, Ф.Ф. Ниязи. Научно-метод. конф. «Образование через науку». Курск. 2008.

УДК 628.316.12

ВЛИЯНИЕ МАССЫ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК НА СТЕПЕНЬ СОРБЦИИ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH СРЕДЫ

К.И. Шабалина, В.С. Мяснянкина, А.В. Сазонова

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия,
e-mail: ginger313@mail.ru

Изучено влияние массы древесных опилок на эффективность извлечения прямых красителей (бирюзовый и красный) из водных растворов. Установлено влияние pH среды на степень сорбции.

In the article the influence of the mass of sawdust on the extraction efficiency of direct dye (turquoise and red) from aqueous solutions. The effect of pH on the degree of sorption.

При отделке текстильных материалов образуются сточные воды, которые содержат широкий спектр загрязнений. Среди них – растворимые красители, не достаточно удаляющиеся в коммунальных очистных сооружениях.

Интерес в настоящее время проявляется к исследованию сорбционных свойств таких природных сорбентов, как древесные опилки, короткое льняное волокно, стебли и косточки винограда, свекловичный жом, стебли топинамбура, горчичный и льняной шроты, различные виды мха, рисовые, кукурузные или пшеничные отруби, отходы производства чая [1,2].

Целью данной работы является определение pH среды, при котором эффективность извлечения прямых красителей из водных растворов древесными опилками имеет наибольшее значение.

Сорбцию проводили при постоянной температуре ($T=298\text{ K}$) из постоянного объема раствора ($V=20\text{ мл}$), добавляя к водным растворам красителей навески опилок березы массой от 0,1 до 2 г, измельченные до частиц с размером не более 2 мм, и перемешивали на магнитной мешалке 60 мин. Использовали следующие водные растворы прямых красителей: исходный раствор с концентрацией $C_0=0,01\text{ г/л}$ (нейтральная среда, $\text{pH}=7$); раствор с добавлением концентрированной азотной кислоты (кислая среда, $\text{pH}=3,7$); раствор с добавлением щелочи (щелочная среда,

pH=9,2). pH среды измеряли на pH-метре Мультитест-ИПЛ-101-1.

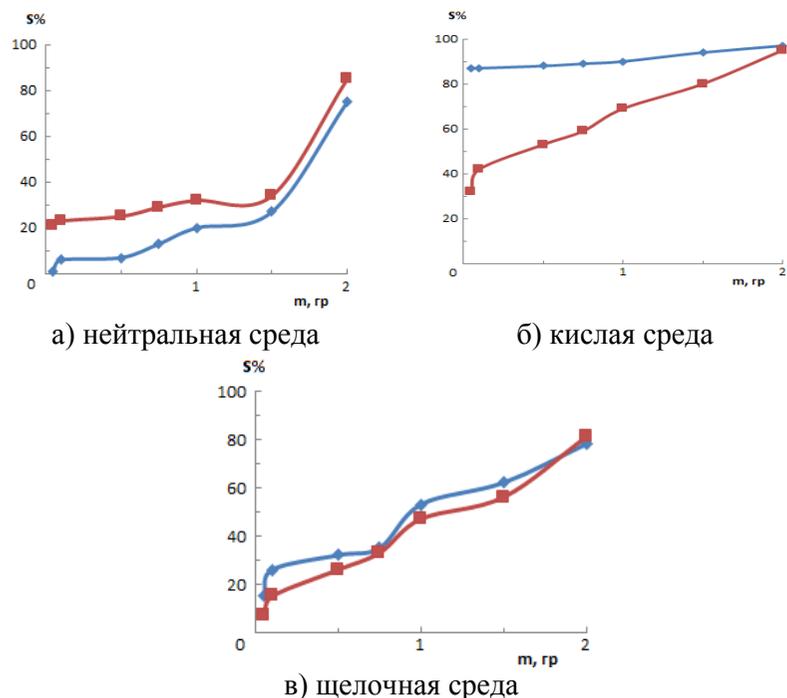


Рисунок 1. Влияние массы древесных опилок на степень сорбции прямых красителей:

—◆— бирюзовый —■— красный

Концентрацию прямых красителей в водных растворах находили спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра ПЭ5400 УФ при длине волны 600 (бирюзовый 2С) и 520 нм (красный). Степень сорбции (S, %) рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100\%}{C_0} \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация красителя, г/л; C_p – равновесная концентрация, г/л.

Данные, полученные при изучении влияния массы древесных опилок на степень сорбции прямых красителей в зависимости от pH среды, представлены на рисунке.

Согласно рисунку (а) и (в) кривые сорбции красителей прямого бирюзового и красного в нейтральной и щелочной среде имеют ступенчатый вид. Степень сорбции значительно зависит от количества массы сорбента, ее значение для 2 г сорбента находится в пределах от 75 до 85%. В нейтральной среде степень сорбции резко возрастает при использовании 1,5 г сорбента, а в щелочной среде сорбция монотонно увеличивается.

В кислой среде (рисунок (в)) уже 0,1 г древесных опилок сорбируется 30% красителя прямого розового и 87% - бирюзового. С увеличением массы до 2 г степень сорбции данного красителя увеличивается на 10% (до 97%). Кривая сорбции бирюзового красителя имеет практически линейный вид, отсюда следует, что степень сорбции практически не зависит от массы сорбента.

Сравнение результатов показало, что краситель прямой красный сорбируется лучше в нейтральной среде. Эффективнее всего при сорбции древесными опилками извлекается краситель прямой бирюзовый их кислой среды. Из проделанной работы можно сделать вывод, что опилки березы можно использовать для очистки сточных вод от прямых красителей.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В. // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 41-46.
- 2 Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. №4. С. 131-133.

УДК 349.6

АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ ОТ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОСФЕРЫ

М.В. Дорохина, А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет

E-mail: zvyginsevaav@mail.ru

М.В. Дорохина, А.В. Звягинцева АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ ОТ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОСФЕРЫ

В работе проведен анализ объекта как пожароопасного, выполнены инженерные расчеты с учетом особенности объекта. Представлены мероприятия по предупреждению пожароопасных ситуаций, предложены практические меры по предупреждению чрезвычайных ситуаций. Выполнены экономические расчеты и сделаны выводы о требующихся затратах на предупреждение и ликвидацию пожара. В результате проведенной инвентаризации источников выделения и выбросов вредных веществ в атмосферу, изучения технологии производства, связанной с выделением вредных веществ в воздушный бассейн, установлено: 11 источников выброса вредных веществ в атмосферу, которые выбрасывают 1,648 т/год.

The analysis of the object as a fire risk, engineering calculations are made taking into account the characteristics of the object. Presents measures to prevent fire situations, proposed practical measures to prevent emergencies. Submitted economic calculations and concluded the cost required for fire prevention and suppression. As a result, the inventory of emission sources and emissions of harmful substances into the atmosphere, studying production technology, coupled with the release of harmful substances into the air, found 11 sources of emission of harmful substances into the atmosphere, which emit 1,648 tons / year.

Летно-испытательный комплекс №3 Летно-испытательного центра им. А.В. Федотова находится в городе Ахтубинске Астраханской области. Является подразделением Федерального государственного унитарного предприятия Российской самолетостроительной корпорации «МИГ», которая находится в г. Москве.

На предприятие выявлено 12 источников загрязнения, дающих наибольшие вклады в уровень загрязнения атмосферы, которые представлены в табл. 1.

Валовый выброс загрязняющих веществ определяется по формуле:

$$M_i = (2M_{лик} * St + M_{прік} * t_{пр}) * n * 10^{-6}, \text{ т/год}$$

Таблица 1. Количество загрязняющих веществ, выделяющихся в атмосферу

Загрязняющее вещество	Количество загрязняющих веществ, отходящих от источников выделения т/год	Выбрасывается без очистки	Всего выброшено в атмосферу
Наименование загрязняющего вещества		Всего	
Всего:	1,647	1,647	1,647
из них			
Твердые:	0,05	0,05	0,05
Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	0,02126	0,02126	0,02126
Углерод черный (Сажа)	0,0152478	0,015248	0,015248
Пыль абразивная	0,01388	0,01388	0,01388
Жидкие и газообразные:	1,597	1,597	1,597
Оксид азота (IV) NO ₂	0,249669	0,249669	0,249669
Оксид азота (II) NO	0,0406009	0,040601	0,040601
Серная кислота (H ₂ SO ₄)	0,0000287	2.87E-05	2.87E-05
Оксид серы (IV) SO ₂	0,046527	0,046527	0,046527
Оксид углерода (II)	1,051396	1,051396	1,051396
Бензин	0,089868	0,089868	0,089868
Керосин	0,116045	0,116045	0,116045
Формальдегид	0,0033	0,0033	0,0033

Пример расчета:

для грузовых автомобилей 2-5 т -

$$M_{со} = (2 * 29.7 * 0.002 + 15 * 1.5) * 34 * 0.000001 = 0.0008 \text{ т/год}$$

где : M_{lik} - пробеговый выброс i -ого вещества автомобилем K -ой группы при движении по помещению г/км; $M_{пріk}$ - удельный выброс i -ого вещества автомобилем K -ой группы при прогреве, г/мин; St - среднее расстояние пройденного автомобилем от въездных ворот до поста км; n - количество проведенных ТО и ТР для каждого типа автомобилей за год; $t_{пр}$ - время прогрева, мин. 1.5 мин.

Максимально разовый выброс i -ого вещества определяется по формуле:

$$G_{ti} = (St * M_{lik} + 0.5 * M_{пріk} * t_{пр}) * NTK/3600, \text{ г/с}$$

где: NTK - максимальное кол-во а/машин находящихся в зоне ТО и ТР в течении часа.

$$G_{ti} = (0.002 * 29.7 + 0.5 * 1.5 * 15) * 1/3600 = 0.00314 \text{ г/с.}$$

$$M_i \text{ CO} = (1 / 3600) * 7,4 * 48 = 0,0982, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ NO}_x = (1 / 3600) * 9,1 * 48 = 0,1207, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ CH} = (1 / 3600) * 3,6 * 48 = 0,0478, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ C} = (1 / 3600) * 0,65 * 48 = 0,0086, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ SO}^2 = (1 / 3600) * 1,3 * 48 = 0,0172, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ CH}_2\text{O} = (1 / 3600) * 0,15 * 48 = 0,0020, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ CO} = (1 / 1000) * 31 * 5,5 = 0,17050, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ NO}_x = (1 / 1000) * 38 * 5,5 = 0,20900, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ CH} = (1 / 1000) * 15 * 5,5 = 0,08250, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ C} = (1 / 1000) * 2,5 * 5,5 = 0,01375, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ SO}_2 = (1 / 1000) * 5,1 * 5,5 = 0,02805, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ CH}_2\text{O} = (1 / 1000) * 0,6 * 5,5 = 0,00330, \text{ т/год}$$

Для расчета использована "Методика расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных дизельных установок". Результаты показали, что наибольшее содержание имеет оксид азота из всех выбрасываемых вредных веществ на данной установке. А на втором месте – угарный газ.

На распределение и концентрацию выделяемых вредных веществ в атмосферу влияют климатические факторы. Проведён анализ влияния следующих факторов: скорость ветра, темп воздуха, влажность воздуха и влияния осадков. Средняя годовая скорость ветра равна 4,8 м/сек. Осадки и высокие температуры способствуют интенсивному разложению токсичных веществ. Результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2. Суммарные нормативы выбросов загрязняющих веществ в целом по предприятию (Расчёты проведены с использованием программы УПРЗА ЭКОЛОГ)

№ п/п	Наименование вещества	ПДВ т/г	ПДВ г/с
1	Оксид азота (IV) NO ₂	0,0198	1,8066
2	Оксид азота (II) NO	0,0032	0,29356
3	Углерод черный (Сажа)	0,0011	0,0124
4	Оксид серы (IV) SO ₂	0,0024	0,46874
5	Оксид углерода (II)	0,7468	4,18336
6	Бензин	0,0899	0,0341
7	Керосин	0,0084	0,76479
8	Пыль абразивная	0,01388	0,00315
9	Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	0,02126	0,00494
10	Формальдегид	0,0033	0,002

Всего выбрасывается в атмосферу - 1,648 т/г загрязняющих веществ, в том числе жидких и газообразных - 1,597435 т/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алисов А.С. Курс климатологии ч.1 общая климатология. Гидрометиздат: 1952г.
2. Зверев А.С. Синоптическая метеорология. Гидрометиздат: 1957г.
3. Норовлянский Г.Я. Содержание авиационно-климатического описания и методика их составления. ЛКВВИА им. Можайского: 1958г.

УДК 349.6

**АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ ВЫБРОСОВ
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ
ОТ ОБЪЕКТОВ ТЕХНОСФЕРЫ**

М.В. Дорохина, А.В. Звягинцева

¹Воронежский государственный технический университет

E-mail: zvyginsevaav@mail.ru

В работе проведен анализ объекта как пожароопасного, выполнены инженерные расчеты с учетом особенности объекта. Представлены мероприятия по предупреждению пожароопасных ситуаций, предложены практические меры по предупреждению чрезвычайных ситуаций. Выполнены экономические расчеты и сделаны выводы о требующихся затратах на предупреждение и ликвидацию пожара. В результате проведенной инвентаризации источников выделения и выбросов вредных веществ в атмосферу, изучения технологии производства, связанной с выделением вредных веществ в воздушный бассейн, установлено: 11 источников выброса вредных веществ в атмосферу, которые выбрасывают 1,648 т/год.

The analysis of the object as a fire risk, engineering calculations are made taking into account the characteristics of the object. Presents measures to prevent fire situations, proposed practical measures to prevent emergencies. Submitted economic calculations and concluded the cost required for fire prevention and suppression. As a result, the inventory of emission sources and emissions of harmful substances into the atmosphere, studying production technology, coupled with the release of harmful substances into the air, found 11 sources of emission of harmful substances into the atmosphere, which emit 1,648 tons / year.

Летно-испытательный комплекс №3 Летно-испытательного центра им. А.В. Федотова находится в городе Ахтубинске Астраханской области. Является подразделением Федерального государственного унитарного предприятия Российской самолетостроительной корпорации «МИГ», которая находится в г. Москве.

На предприятие выявлено 12 источников загрязнения, дающих наибольшие вклады в уровень загрязнения атмосферы, которые представлены в табл. 1.

Валовый выброс загрязняющих веществ определяется по формуле:

$$M_i = (2M_{lik} * St + M_{прик} * t_{пр}) * n * 10^{-6}, \text{ т/год}$$

Таблица 1 - Количество загрязняющих веществ, выделяющихся в атмосферу

Загрязняющее вещество	Количество загрязняющих веществ, отходящих от источников выделения т/год	Выбрасывается без очистки	Всего выброшено в атмосферу
		Всего	
Всего:	1,647	1,647	1,647
из них			
Твердые:	0,05	0,05	0,05
Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	0,02126	0,02126	0,02126
Углерод черный (Сажа)	0,0152478	0,015248	0,015248
Пыль абразивная	0,01388	0,01388	0,01388
Жидкие и газообразные:	1,597	1,597	1,597
Оксид азота (IV) NO ₂	0,249669	0,249669	0,249669
Оксид азота (II) NO	0,0406009	0,040601	0,040601
Серная кислота (H ₂ SO ₄)	0,0000287	2.87E-05	2.87E-05
Оксид серы (IV) SO ₂	0,046527	0,046527	0,046527
Оксид углерода (II)	1,051396	1,051396	1,051396
Бензин	0,089868	0,089868	0,089868
Керосин	0,116045	0,116045	0,116045
Формальдегид	0,0033	0,0033	0,0033

Пример расчета:

для грузовых автомобилей 2-5 т -

$$M_{co} = (2 * 29.7 * 0.002 + 15 * 1.5) * 34 * 0.000001 = 0.0008 \text{ т/год}$$

где : M_{lik} - пробеговый выброс i-ого вещества автомобилем К-

ой группы при движении по помещению г/км; $M_{прик}$ - удельный выброс i -ого вещества автомобилем K -ой группы при прогреве, г/мин; St - среднее расстояние пройденного автомобилем от въездных ворот до поста км; n - количество проведенных ТО и ТР для каждого типа автомобилей за год; $t_{пр}$ - время прогрева, мин. 1.5 мин.

Максимально разовый выброс i -ого вещества определяется по формуле:

$$G_{ti} = (St * M_{лик} + 0.5 * M_{прик} * t_{пр}) * NTK / 3600, \text{ г/с}$$

где: NTK - максимальное кол-во а/машин находящихся в зоне ТО и ТР в течении часа.

$$G_{ti} = (0.002 * 29.7 + 0.5 * 1.5 * 15) * 1 / 3600 = 0.00314 \text{ г/с.}$$

$$M_i \text{ CO} = (1 / 3600) * 7.4 * 48 = 0.0982, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ NO}_x = (1 / 3600) * 9.1 * 48 = 0.1207, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ CH} = (1 / 3600) * 3.6 * 48 = 0.0478, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ C} = (1 / 3600) * 0.65 * 48 = 0.0086, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ SO}_2 = (1 / 3600) * 1.3 * 48 = 0.0172, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ CH}_2\text{O} = (1 / 3600) * 0.15 * 48 = 0.0020, \text{ г/сек}$$

$$M_i \text{ CO} = (1 / 1000) * 31 * 5.5 = 0.17050, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ NO}_x = (1 / 1000) * 38 * 5.5 = 0.20900, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ CH} = (1 / 1000) * 15 * 5.5 = 0.08250, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ C} = (1 / 1000) * 2.5 * 5.5 = 0.01375, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ SO}_2 = (1 / 1000) * 5.1 * 5.5 = 0.02805, \text{ т/год}$$

$$M_i \text{ CH}_2\text{O} = (1 / 1000) * 0.6 * 5.5 = 0.00330, \text{ т/год}$$

Для расчета использована "Методика расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных дизельных установок". Результаты показали, что наибольшее содержание имеет оксид азота из всех выбрасываемых вредных веществ на данной установке. А на втором месте – угарный газ.

На распределение и концентрацию выделяемых вредных веществ в атмосферу влияют климатические факторы. Проведён анализ влияния следующих факторов: скорость ветра, темп воздуха, влажность воздуха и влияния осадков. Средняя годовая скорость ветра равна 4,8 м/сек. Осадки и высокие температуры способствуют интенсивному разложению токсичных веществ. Результаты показаны в табл. 2.

Всего выбрасывается в атмосферу - 1,648 т/г загрязняющих веществ, в том числе жидких и газообразных - 1,597435 т/г.

Таблица 2 - Суммарные нормативы выбросов загрязняющих веществ в целом по предприятию (Расчёты проведены с использованием программы УПРЗА ЭКОЛОГ)

№ п/п	Наименование вещества	ПДВ т/г	ПДВ г/с
1	Оксид азота (IV) NO ₂	0,0198	1,8066
2	Оксид азота (II) NO	0,0032	0,29356
3	Углерод черный (Сажа)	0,0011	0,0124
4	Оксид серы (IV) SO ₂	0,0024	0,46874
5	Оксид углерода (II)	0,7468	4,18336
6	Бензин	0,0899	0,0341
7	Керосин	0,0084	0,76479
8	Пыль абразивная	0,01388	0,00315
9	Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	0,02126	0,00494
10	Формальдегид	0,0033	0,002

ЛИТЕРАТУРА

1. Алисов А.С. Курс климатологии ч.1 общая климатология. Гидрометиздат: 1952г.
2. Зверев А.С. Синоптическая метеорология. Гидрометиздат: 1957г.
3. Норавлянский Г.Я. Содержание авиационно-климатического описания и методика их составления. ЛКВВИА им. Можайского: 1958г.

Научное издание

**Фундаментальные и прикладные
исследования в области
ХИМИИ И ЭКОЛОГИИ**

*Материалы
Международной
научно-практической
конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых*

23-26 сентября 2015 года

Редактор *Есипова В.А.*

Компьютерная верстка и макет *Есипова В.А.*

Подписано в печать 13.07.2015 г.
Формат 60x84 1/16, Бумага офсетная
Уч.-изд. л. 9,4 Усл. печ. л. 14,5 Тираж 100 экз. Заказ № 179
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Отпечатано в типографии
Закрытое акционерное общество "Университетская книга"
305018, г. Курск, ул. Монтажников, д.12
ИНН 4632047762 ОГРН 1044637037829 дата регистрации 23.11.2004 г.
Телефон +7-910-730-82-83