



МОЛОДОЙ[®] УЧЁНЫЙ

международный научный журнал

СПЕЦВЫПУСК

Материалы
Научного семинара
Школы естественных наук
ДВФУ по химии
и химическим технологиям
«Актуальные проблемы
химических
и ресурсосберегающих
технологий»
(студенческая секция,
22-23 декабря 2016 г.)



Является приложением к научному журналу
«Молодой ученый» № 2 (136)

2.1
2017

ISSN 2072-0297

МОЛОДОЙ УЧЁНЫЙ

Международный научный журнал

Выходит еженедельно

№ 2.1 (136.1) / 2017

СПЕЦВЫПУСК МАТЕРИАЛЫ НАУЧНОГО СЕМИНАРА ШКОЛЫ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК ДВФУ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ» (СТУДЕНЧЕСКАЯ СЕКЦИЯ, 22-23 ДЕКАБРЯ 2016 г.)

Редакционная коллегия:

Главный редактор: Ахметов Ильдар Геннадьевич, кандидат технических наук

Члены редакционной коллегии:

Ахметова Мария Николаевна, доктор педагогических наук

Иванова Юлия Валентиновна, доктор философских наук

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук

Куташов Вячеслав Анатольевич, доктор медицинских наук

Лактионов Константин Станиславович, доктор биологических наук

Сараева Надежда Михайловна, доктор психологических наук

Абдрашилов Турганбай Курманбаевич, доктор философии (PhD) по философским наукам

Авдеюк Оксана Алексеевна, кандидат технических наук

Айдаров Оразхан Турсункожаевич, кандидат географических наук

Алиева Тарана Ибрагим кызы, кандидат химических наук

Ахметова Валерия Валерьевна, кандидат медицинских наук

Брезгин Вячеслав Сергеевич, кандидат экономических наук

Данилов Олег Евгеньевич, кандидат педагогических наук

Дёмин Александр Викторович, кандидат биологических наук

Дядюн Кристина Владимировна, кандидат юридических наук

Желнова Кристина Владимировна, кандидат экономических наук

Жуйкова Тамара Павловна, кандидат педагогических наук

Жураев Хусниддин Олтинбоевич, кандидат педагогических наук

Игнатова Мария Александровна, кандидат искусствоведения

Калдыбай Кайнар Калдыбайулы, доктор философии (PhD) по философским наукам

Кенесов Асхат Алмасович, кандидат политических наук

Коварда Владимир Васильевич, кандидат физико-математических наук

Комогорцев Максим Геннадьевич, кандидат технических наук

Котляров Алексей Васильевич, кандидат геолого-минералогических наук

Кузьмина Виолетта Михайловна, кандидат исторических наук, кандидат психологических наук

Курпаяниди Константин Иванович, доктор философии (PhD) по экономическим наукам

Кучерявенко Светлана Алексеевна, кандидат экономических наук

Лескова Екатерина Викторовна, кандидат физико-математических наук

Макеева Ирина Александровна, кандидат педагогических наук

Матвиенко Евгений Владимирович, кандидат биологических наук

Матроскина Татьяна Викторовна, кандидат экономических наук

Матусевич Марина Степановна, кандидат педагогических наук

Мусаева Ума Алиевна, кандидат технических наук

Насимов Мурат Орленбаевич, кандидат политических наук

Паридинова Ботагоз Жаппаровна, магистр философии

Прончев Геннадий Борисович, кандидат физико-математических наук

Семахин Андрей Михайлович, кандидат технических наук

Сенцов Аркадий Эдуардович, кандидат политических наук

Сенюшкин Николай Сергеевич, кандидат технических наук

Титова Елена Ивановна, кандидат педагогических наук

Ткаченко Ирина Георгиевна, кандидат филологических наук

Фозилов Садриддин Файзуллаевич, кандидат химических наук

Яхина Асия Сергеевна, кандидат технических наук

Ячинова Светлана Николаевна, кандидат педагогических наук

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-38059 от 11 ноября 2009 г.

Журнал входит в систему РИНЦ (Российский индекс научного цитирования) на платформе elibrary.ru.

Журнал включен в международный каталог периодических изданий «Ulrich's Periodicals Directory».

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Международный редакционный совет:

Айрян Заруи Геворковна, *кандидат филологических наук, доцент (Армения)*

Арошидзе Паата Леонидович, *доктор экономических наук, ассоциированный профессор (Грузия)*

Атаев Загир Вагитович, *кандидат географических наук, профессор (Россия)*

Ахмеденов Кажмурат Максutowич, *кандидат географических наук, ассоциированный профессор (Казахстан)*

Бидова Бэла Бертовна, *доктор юридических наук, доцент (Россия)*

Борисов Вячеслав Викторович, *доктор педагогических наук, профессор (Украина)*

Велковска Гена Цветкова, *доктор экономических наук, доцент (Болгария)*

Гайич Тамара, *доктор экономических наук (Сербия)*

Данатаров Агахан, *кандидат технических наук (Туркменистан)*

Данилов Александр Максимович, *доктор технических наук, профессор (Россия)*

Демидов Алексей Александрович, *доктор медицинских наук, профессор (Россия)*

Досманбетова Зейнегуль Рамазановна, *доктор философии (PhD) по филологическим наукам (Казахстан)*

Ешиев Абдыракман Молдоалиевич, *доктор медицинских наук, доцент, зав. отделением (Кыргызстан)*

Жолдошев Сапарбай Тезекбаевич, *доктор медицинских наук, профессор (Кыргызстан)*

Игисинов Нурбек Сагинбекович, *доктор медицинских наук, профессор (Казахстан)*

Кадыров Кутлуг-Бек Бекмурадович, *кандидат педагогических наук, заместитель директора (Узбекистан)*

Кайгородов Иван Борисович, *кандидат физико-математических наук (Бразилия)*

Каленский Александр Васильевич, *доктор физико-математических наук, профессор (Россия)*

Козырева Ольга Анатольевна, *кандидат педагогических наук, доцент (Россия)*

Колпак Евгений Петрович, *доктор физико-математических наук, профессор (Россия)*

Курпаяниди Константин Иванович, *доктор философии (PhD) по экономическим наукам (Узбекистан)*

Куташов Вячеслав Анатольевич, *доктор медицинских наук, профессор (Россия)*

Лю Цзюань, *доктор филологических наук, профессор (Китай)*

Малес Людмила Владимировна, *доктор социологических наук, доцент (Украина)*

Нагервадзе Марина Алиевна, *доктор биологических наук, профессор (Грузия)*

Нурмамедли Фазиль Алигусейн оглы, *кандидат геолого-минералогических наук (Азербайджан)*

Прокопьев Николай Яковлевич, *доктор медицинских наук, профессор (Россия)*

Прокофьева Марина Анатольевна, *кандидат педагогических наук, доцент (Казахстан)*

Рахматуллин Рафаэль Юсупович, *доктор философских наук, профессор (Россия)*

Ребезов Максим Борисович, *доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Россия)*

Сорока Юлия Георгиевна, *доктор социологических наук, доцент (Украина)*

Узаков Гулом Норбоевич, *доктор технических наук, доцент (Узбекистан)*

Хоналиев Назарали Хоналиевич, *доктор экономических наук, старший научный сотрудник (Таджикистан)*

Хоссейни Амир, *доктор филологических наук (Иран)*

Шарипов Аскар Калиевич, *доктор экономических наук, доцент (Казахстан)*

Руководитель редакционного отдела: Кайнова Галина Анатольевна

Ответственный редактор спецвыпуска: Шульга Олеся Анатольевна

Художник: Шишков Евгений Анатольевич

Верстка: Бурьянов Павел Яковлевич

Почтовый адрес редакции: 420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231.

Фактический адрес редакции: 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.

E-mail: info@moluch.ru; http://www.moluch.ru/.

Учредитель и издатель: ООО «Издательство Молодой ученый».

Основной тираж номера 500 экз., фактический тираж спецвыпуска: 18 экз.. Дата выхода в свет: 1.02.2017. Цена свободная.

Материалы публикуются в авторской редакции. Все права защищены.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.

На обложке изображен *Илон Маск*, американский миллиардер, инженер, изобретатель и бизнесмен.

Илон Рив Маск родился 28 июня 1971 года в ЮАР. Отец Илона занимался бизнесом, а мать была моделью и диетологом.

Еще в детстве Илон увлекся программированием и в возрасте 12 лет уже создал свой первый коммерческий продукт — компьютерную игру, которую продал за 500 долларов.

Окончив школу в Претории, Маск, несмотря на протесты родителей, уехал из ЮАР в Канаду, где продолжил свое обучение. Затем он поступил в Стенфордский университет, но так его и не закончил.

В 1996 году Маск вместе с братом основал свою первую компанию по разработке программного обеспечения Zip2. Спустя три года компания Compaq выкупила Zip2 за 308 миллионов долларов. Доля Илона в этой сделке составила 22 миллиона долларов.

В 1999 году Маск учредил компанию X.com. В 2000 году произошло слияние компаний X.com и Confinity, одним из подразделений которой была электронная платежная система PayPal. Уже в 2002 году e-Bay выкупил перспективное подразделение PayPal за 1,5 миллиарда долларов. Илону Маску принадлежали 11,7 % акций

компании, и эта сделка принесла ему 165 миллионов долларов.

Свой третий масштабный проект Маск реализовал в июне 2002 года. Так появилась компания SpaceX, которая специализировалась на разработке ракет-носителей и стала коммерческим оператором космических систем. В 2008 году НАСА и SpaceX заключили контракт на сумму 1,6 миллиарда долларов. Цель контракта — 12 запусков носителя Falcon9 и космического корабля Dragon к международной космической станции.

Илон Маск организовал благотворительный фонд Musk Foundation, который в январе 2015 года пожертвовал 10 миллионов долларов на разработки в области искусственного интеллекта.

Характерный, предприимчивый и целеустремленный, Илон Маск стал прообразом Тони Старка (фильм «Железный человек», режиссер Джон Фавро, 2008 год). А в 2009 году Маск снялся в фильме «Железный человек 2», где сыграл самого себя. На его счету также несколько эпизодических ролей в фильмах «Мачете убивает» (режиссер Роберт Родригес, 2013 год) и «Превосходство» (режиссер Уолли Пфистер, 2014 год).

Людмила Вейса, ответственный редактор

СОДЕРЖАНИЕ

Гриненко Е. Ф., Арефьева О. Д. Использование геохимических барьеров для очистки техногенных вод промышленных зон ликвидированных угольных шахт г. Партизанска Приморского края	1
Дмитриева А. Д., Калинин В. О., Евдокимов А. Л., Моргун Н. П. Проблемы, возникающие при изучении структуры и свойств поверхности углеродных материалов ..	4
Дорожкин В. П., Руденко А. А., Ярыгин Д. В., Череватюк Г. В., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Лим Л. А. Использование полимерных отходов для создания нефтесорбентов	8
Калинин В. О., Дмитриева А. Д., Евдокимов А. Л., Моргун Н. П. Применение углеродных волокнистых сорбентов для очистки водных растворов.....	11
Лебедев Ф. С., Чернышов Е. Р., Ануфриев А. В., Пугачева Н. В., Реутов В. А. Проблема построения модели колонны реактивной ректификации на примере мономеризации дициклопентадиена.....	14
Осадчая А. А., Ползун У. А. Методы борьбы с коррозией. Плазменное электролитическое оксидирование как способ формирования антикоррозионных покрытий ...	18
Ползун У. А., Осадчая А. А., Машталяр Д. В. Плазменное электролитическое оксидирование как способ формирования износостойких покрытий	21
Полищук Т. С., Череватюк Г. В., Патрушева О. В. Использование микроволнового излучения в нефтехимии	23
Прищенко Н. А., Заболотная А. М., Руденко А. А., Ярыгин Д. В., Дорожкин В. П., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Лим Л. А. Перспективы применения отходов сельскохозяйственных культур в производстве полимерных композитов	27
Пугачева Н. В., Ануфриев А. В., Филимонцев Е. А., Лебедев Ф. С. Проблемы промышленного производства изопрена	30
Руденко А. А., Дорожкин В. П., Ярыгин Д. В., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Лим Л. А. Технологии производства волокнистых материалов из полипропилена и перспективы их применения в качестве нефтесорбентов	32
Трифонов А. В., Хребтов А. А., Федоренко Е. В. Проблемы лазерной прочности прозрачных полимеров и методы их решения.....	37
Хребтов А. А., Трифонов А. В., Лим Л. А. Люминесцентный солнечный концентратор в решении актуальных проблем современной солнечной энергетики	40
Череватюк Г. В., Руденко А. А., Ярыгин Д. В., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Полищук Т. С., Лим Л. А. Сверхсшитый полистирол — особенности структуры.....	44
Шилова Н. И., Чудовский А. С. Хроматографический анализ состава полиароматических углеводородов продуктов переработки природных энергоносителей.....	46
Ярыгин Д. В., Руденко А. А., Дорожкин В. П., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Череватюк Г. В., Лим Л. А. Проблема нормативного регулирования выбора методики определения нефтёмкости сорбентов	50

Научный семинар
Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета
по химии и химическим технологиям
«Актуальные проблемы химических и ресурсосберегающих технологий»
(студенческая секция, 22–23 декабря 2016 г.).

Организатор: Базовая кафедра химических и ресурсосберегающих технологий

Руководитель заседания: заведующий кафедрой Реутов В. А.

Модератор заседания: старший преподаватель Заболотная А. М.

Экспертная комиссия:

- Кондриков Н. Б., д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии;
- Красицкая С. Г., к. х. н., доцент, доцент кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, начальник научно-организационного управления ШЕН;
- Кривошеев В. П., д. т. н., профессор, профессор базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий;
- Лим Л. А., к. х. н., доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий;
- Минаев А. Н., д. т. н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории нестационарных поверхностных процессов Института химии ДВО РАН;
- Папынов Е. К., к. х. н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН;
- Патрушева О. В., к. х. н., доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, руководитель образовательной программы «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»;
- Реутов В. А., к. х. н., доцент, заведующий базовой кафедрой химических и ресурсосберегающих технологий, руководитель образовательной программы «Химическая технология»;
- Свистунова И. В., к. х. н., доцент, доцент кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии.

Заведующий кафедрой В. А. Реутов

Использование геохимических барьеров для очистки техногенных вод промышленных зон ликвидированных угольных шахт г. Партизанска Приморского края

Гриненко Елена Федоровна, магистрант;
Арефьева Ольга Дмитриевна, кандидат педагогических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

При ликвидации угольных шахт происходит выход загрязненных шахтных вод на поверхность. Для охраны защиты поверхностных и грунтовых вод от загрязнения используются технологии с использованием естественных геохимических барьеров. В данной работе были проведены модельные эксперименты по извлечению катионов меди (II) и цинка (II) из водных растворов методом геохимических барьеров. В качестве барьеров использовалась почва — бурозем темногумусовый, отобранный из гумусово-аккумулятивного и глинистого горизонтов. Результаты исследований показали, что при пропускании через почвенные горизонты модельных растворов содержание катионов меди (II) и цинка (II) снижается на 65–73%, при этом глинистый горизонт закрепляет катионы меди и цинка лучше, чем гумусовый горизонт.

После извлечения продуктивных угольных пластов деятельность шахты прекращается. Иногда это происходит и по другим причинам, среди которых основной является нерентабельность добычи угля. В этих случаях производится ликвидация шахты [1]. При ликвидации угольных шахт происходит выход шахтных вод на поверхность. Выходящие на поверхность шахтные воды могут содержать токсичные соединения в концентрациях, превышающих предельно-допустимые, что приводит к загрязнению рек и связанных с ними грунтовых вод.

Партизанское угольное месторождение юга Дальнего Востока интенсивно разрабатывалось подземным способом с 1918 г. по 1998 г. Природные ландшафты были трансформированы в техногенные. К концу 1996 г. практически все шахты г. Партизанска были ликвидированы. Ликвидация шахт происходила самозатоплением. На сегодняшний день в местах просянок поверхности вблизи терриконов происходит просачивание шахтных вод, что приводит к загрязнению природных вод и почв [2].

В последние годы для охраны окружающей среды от загрязнения все более широкое применение находят идеи использования защитного потенциала самой среды — разрабатываются технологии с использованием естественных и искусственных геохимических барьеров [3]. Почвы, как поверхностные образования, в первую очередь принимают нагрузку загрязнения водорастворимыми компонентами, содержащимися в техногенных водах. Они являются достаточно хорошими природными сорбентами и, следовательно, аккумулируют соединения — загрязнители, и в последствии сами становятся причиной загрязнения природных вод. Однако, механизм поглощения катионов металлов почвенными горизонтами в геохимических барьерах является недостаточно изученным.

Цель настоящей работы — провести модельные эксперименты по извлечению катионов меди (II) и цинка (II) из водных растворов методом геохимических барьеров.

Объекты и методы исследования

Для построения модели использовались образцы почв бурозема темногумусового из разреза, заложенного в Лазовском районе в бухте Северной на мысе Суткового (на окончании мыса, вдающегося в море). Образцы почвы для эксперимента отбирались послойно из гумусово-аккумулятивного (AU1 (0–22 см)) и глинистого (BM1 (29–48 см)) горизонтов.

Очистка модельных растворов проводилась методом трубок [4] с использованием радиальной модели геохимического барьера. В работе использовали модельные растворы солей Cu (II) с концентрациями 50 мг/л, 25 мг/л, 10 мг/л и 5 мг/л и Zn (II) с концентрациями 20 мг/л, 10 мг/л, 4 мг/л и 2 мг/л. При проведении эксперимента для каждого модельного раствора соли меди (II) и Zn (II) бралась новая навеска почвы гумусового или глинистого горизонтов. В отобранных фильтратах ($V_{ф1}$) и модельных растворах определялось содержание катионов меди (II) или цинка (II) спектрофотометрическим методом на портативном спектрофотометре Nach DR2700-01B1. По полученным данным рассчитывали массу поглощенной меди (II) или цинка (II).

Удаление катионов металлов из модельных растворов проводили следующим образом. Бралась две стеклянные трубки диаметром 3 см и высотой 15 см, на каждой из них делалась шкала по 5 см. Каждую трубку устанавливали на сито, на «дно» которого был положен фильтр «синяя лента». Далее трубки загружали (по 5 см) почвой гумусового или глинистого горизонтов. Плотность почв по всему заполненному объему трубок была равномерной. Мо-

дельный раствор пропускали под постоянным напором в 5 см для создания определенного давления, с которым вода просачивалась через почву. Под воронки ставили мерные цилиндры для сбора и учета отфильтрованной воды.

После проведения процесса извлечения металлов из модельных растворов образцы загрязненных почв высушивались на воздухе до воздушно-сухого состояния и были использованы в эксперименте по удалению катионов металлов. С этой целью в трубки загружались образцы почв, загрязненных модельными растворами меди (50, 25, 10 и 5 мг/л) или цинка (20, 10, 4 и 2 мг/л). В отобранных фильтратах определялось содержание катионов меди или цинка спектрофотометрическим методом на портативном спектрофотометре Nash DR2700-01B1. По полученным данным рассчитывали массу извлеченной меди (II) или Zn (II).

Результаты и их обсуждение

По мере пропуска модельных растворов Cu (II) или Zn (II) через почвенные горизонты поровое пространство насыщается, поток жидкости стабилизируется, заканчивается процесс впитывания и наступает стадия фильтрации. Из табл. 1 видно, что концентрация меди (II) в фильтрате после поглощения гумусовым горизонтом и однократной фильтрации дистиллированной водой через загрязненную почву превышает ПДК по СанПиН.

После поглощения меди (II) глинистым горизонтом и однократной фильтрации дистиллированной водой ее концентрация находится в пределах ПДК по СанПиН. Норматив для водоемов рыбохозяйственного назначения по меди (II) превышен в 270–1500 раз в фильтратах как после поглощения, так и после извлечения. Цинк (II) яв-

Таблица 1. Концентрация меди (II) и цинка (II) в фильтратах после их поглощения и извлечения почвенными горизонтами

Медь (II), мг/л					Цинк (II), мг/л				
$C_{исх}^*$	$C_{ф1}^{**}$	$C_{ф2}^{***}$	ПДК по СанПиН [5]	ПДК _{р/х} [6]	$C_{исх}$	$C_{ф1}$	$C_{ф2}$	ПДК по СанПиН [5]	ПДК _{р/х} [6]
Гумусовый горизонт									
21,00	1,43	1,50	1,0	0,001	24,20	3,20	1,07	5,0	0,01
8,52	1,33	1,32			14,20	1,04	0,93		
4,42	0,56	1,03			3,58	1,35	1,01		
Глинистый горизонт									
23,40	0,51	0,93	1,0	0,001	24,00	2,31	0,89	5,0	0,01
7,14	0,37	1,04			12,50	1,43	0,72		
4,47	0,27	0,53			3,53	0,42	0,80		

* $C_{исх}$ — концентрация меди или цинка в модельном растворе;

** $C_{ф1}$ — концентрация меди или цинка в фильтрате, после пропуска модельного раствора через почвенный горизонт;

*** $C_{ф2}$ — концентрация меди или цинка в фильтрате, после пропуска дистиллированной воды через загрязненный почвенный горизонт.

Таблица 2. Содержание меди (II) и цинка (II) в почвенных горизонтах

Медь (II)				Цинк (II)			
$C_{исх}$ мг/л	$m_{погл}^*$ мг/кг	$m_{закр}^{**}$ мг/кг	ПДК _{гр} мг/кг [7]	$C_{исх}$ мг/л	$m_{погл}$ мг/кг	$m_{закр}$ мг/кг	ПДК _{гр} мг/кг [7]
Гумусовый горизонт							
21,00	30	20	3	24,20	47	39	23
8,52	14	9		14,20	33	20	
4,42	9	6		3,58	5	2	
Глинистый горизонт							
23,40	29	28	3	24,00	33	28	23
7,14	9	8		12,50	16	15	
4,47	5	5		3,53	4	2	

* $m_{погл}$ — масса поглощенной меди или цинка;

** $m_{закр}$ — масса закрепленной меди или цинка.

ляется менее токсичным и его ПДК для питьевых вод в 5 раз выше ПДК меди (II). Концентрация цинка (II) в фильтрах после гумусового и глинистого горизонтов не превышает ПДК по СанПиН, но при этом значения ПДК для рыбохозяйственных водоемов составляют 42–320 ПДК.

Масса поглощенной и закрепленной меди превышает ПДК_н в гумусовом и глинистом горизонтах независимо от степени загрязненности почвы (табл. 2). Содержание поглощенного и закрепленного цинка (II) превышает установленный норматив при более высоких загрязнениях почвы (24,2 мг/л, 14,52 мг/л — для гумусового горизонта, 24,00 мг/л — для глинистого горизонта).

На рис. 1, 2 представлена доля закрепленной меди и цинка гумусовым и глинистым горизонтами в зависимости от их загрязненности.

Из гистограмм (рис. 1, 2) видно, что закрепление меди и цинка почвенными горизонтами изменяется незначительно в зависимости от загрязненности почвы. Глинистый горизонт закрепляет катионы меди и цинка лучше, чем гумусовый горизонт. Доля закрепленных катионов меди и цинка глинистым горизонтом составляет в среднем 71% и 73% соответственно, а гумусовым горизонтом — 65%.

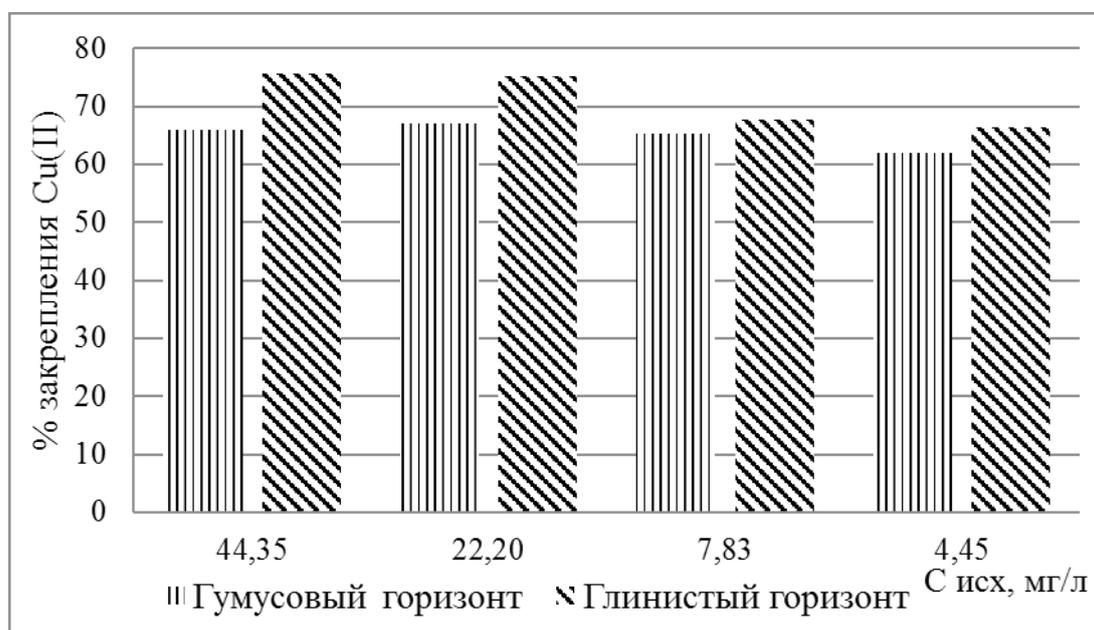


Рис. 1. Закрепление меди (II) почвенными горизонтами

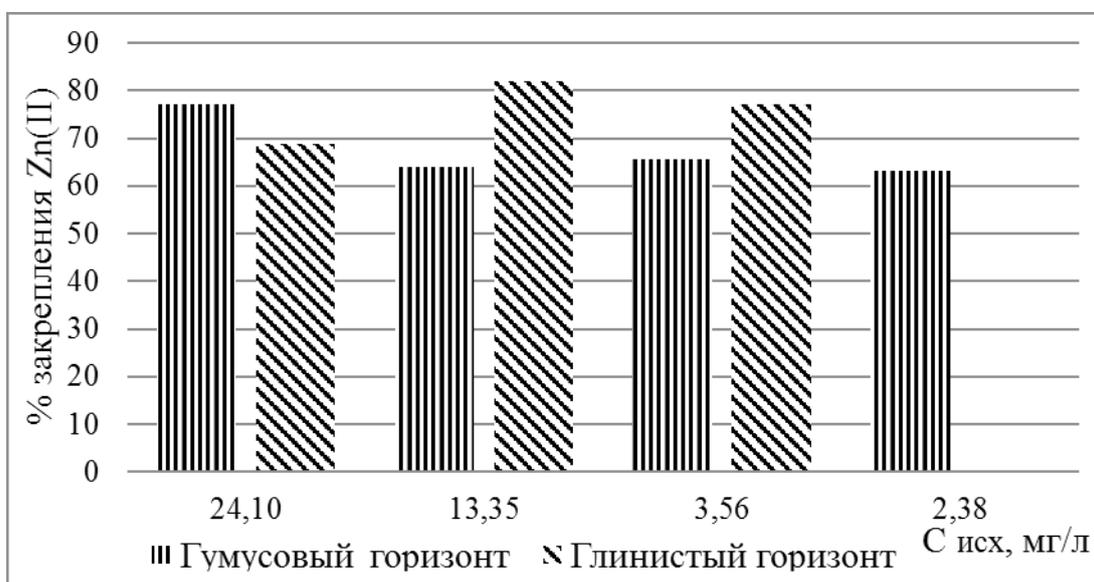


Рис. 2. Закрепление цинка (II) глинистым и гумусовым горизонтами

Заключение

Почва как естественный фильтр снижает концентрацию катионов металлов при фильтрации техногенных вод. При пропускании через почву воды, загрязненной катионами меди (II) и цинка (II), их содержание в растворе

снижается на 65–73%. В фильтратах после поглощения и при извлечении могут присутствовать остаточные концентрации данных металлов, превышающие значения ПДК для водных объектов. При этом катионы меди (II) и цинка (II) фиксируются почвенными горизонтами в концентрациях, превышающих ПДК в почве для подвижных форм.

Литература:

1. Фисенко, И. А. Планирование очередности финансирования природоохранных работ при ликвидации угольных шахт // Вестник Хмельницкого национального университета. — 2009. — № 3. — с. 218–221.
2. Тарасенко, И. А. О состоянии окружающей природной среды в районах ликвидированных угольных шахт (на примере Партизанского района Приморского края) // Вестник ДВО РАН. — 2010. — № 3. — с. 113–118.
3. Висков, М. В., Воронкова Т. В. Возможности применения естественных грунтов как геохимических барьеров на эксплуатационном и постэксплуатационном этапах жизненного цикла полигона захоронения ТБО // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. — 2014. — № 2. — с. 144–152.
4. Вадюнина, А. Ф., Корчагина З. А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. — 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1973. — 345 с.
5. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. — Введ. 01.01.2002. — 53 с.
6. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 г. № 20. — Введ. 09.02.2010 г. — 153 с.
7. ГН 2.1.7.2042–06 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве // Помощь по ГОСТам. URL: <http://www.gosthelp.ru/text/GN217204206Orientirovochn.html> (дата обращения: 20.12.2016).

Проблемы, возникающие при изучении структуры и свойств поверхности углеродных материалов

Дмитриева Алена Дмитриевна, магистрант;

Калинин Виталий Олегович, магистрант;

Евдокимов Алексей Леонидович, магистрант;

Моргун Наталия Павловна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

В работе проведен обзор некоторых проблем, возникающих при изучении структуры и свойств поверхности углеродных материалов. Рассмотрена возможность применения индикаторного метода для определения количества кислотно-основных центров и их распределения на поверхности углеродного материала.

Одним из направлений в развитии химической технологии является использование материалов нового поколения. Данное направление развивается за счет разработки: новых сплавов металлургии, полимерных материалов, волокнистых материалов, композиционных материалов и наноматериалов [1].

С начала XX в. химические технологии стали ориентироваться на создание новых волокнистых материалов, одним из которых является углеродный волокнистый материал. В настоящее время углеродные волокна получают путем пиролизических превращений, в основном, из трех видов полимеров: гидрата целлюлозы (ГЦ), сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков. Широкое использования ГЦ объясняется тем, что

исходное сырье для ее получения — целлюлоза, наиболее доступный, постоянно воспроизводимый в огромных масштабах природный полимер [2].

За счет разнообразных свойств углеродные материалы можно применять в качестве адсорбентов в адсорбционных процессах, катализаторов, носителей катализаторов, электродов, фильтров, высокотемпературной изоляции и т. д. В настоящее время основная проблема заключается в том, что конкретная область применения каждого нового материала подбирается только опытным путем, а единого взгляда для прогноза свойств и поведения углеродных волокнистых материалов в конкретных процессах не существует [3].

Во многих процессах, таких как, сорбционные, ионообменные и каталитические, необходимо знать структуру и

кислотно-основные свойства поверхности углеродных материалов, для того, чтобы определить наиболее эффективную область их применения.

В соответствии с представлениями [4] объемная структура углеродного материала представляет собой хаотично расположенные кристаллиты. Беспорядочная слоистая структура (называемая турбостратным состоянием), характерная для таких материалов отличается от графитовой, в ней нет строгой периодичности элементарных слоев, расстояния между ними неодинаковы. Учитывая именно хаотичное расположение кристаллитов в объеме самого угольного материала, можно считать, что подобная хаотичность присуща и поверхности. Таким образом, поверхность, образованная боковым фрагментом кристаллита, является достаточно активной, тогда как поверхность, образованная базисной плоскостью, проявляет меньшую активность [3].

Разорванные связи на углеродной поверхности могут связывать целый ряд элементов: кислород, водород, серу, галогены, азот и др. с образованием прочных поверхностных соединений, однако на данный момент об азотсодержащих соединениях углерода на поверхности углеродных материалов известно очень мало. Нарушение хода периодического потенциала на поверхности, вызванное обрывом периодичности решетки, присутствием разнообразных макро- и микродефектов, а также различных поверхностных химических соединений приводит к появлению широкого спектра поверхностных состояний — центров адсорбции [5].

В зависимости от направления и способа преобразования поверхности происходит формирование различных поверхностных групп, которые могут быть как кислородсодержащими, так и бескислородсодержащими, и обладать кислотными, либо основными свойствами. В качестве поверхностных функциональных групп могут выступать алифатические радикалы, атомы водорода, а так же гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, лактоновые, хиноидные группы и т. д. Наличие подвижных атомов водорода в составе некоторых поверхностных функциональных групп будет обуславливать кислотные свойства поверхности, которые зависят от количества и взаимного расположения всех функциональных групп. В вопросе о структуре основных поверхностных соединений в настоящее время нет достаточной ясности. В качестве таких функциональных групп авторы [6] предполагают хинонные, бензпирановые или хромоновые структуры с локализацией положительного заряда на углероде или же на кислороде.

Содержание поверхностных функциональных групп кислотного и основного характера является одной из основных характеристик углеродных материалов. Однако точное количественное определение этого показателя связано с рядом затруднений [7]. На основании множества литературных и практических данных, выделены основные проблемы, связанные со строением и свойствами поверхности углеродных материалов:

1. Конкретная область применения материала подбирается только опытным путем.

2. Влияние наличия и расположения функциональных групп на поверхности на протекание различных процессов.

3. Сложность качественного и количественного определения функциональных групп на углеродной поверхности.

4. Разработка способов синтеза углеродных материалов с заданным распределением функциональных групп на поверхности.

Для обнаружения и анализа функциональных групп определенного состава на поверхности углеродных материалов используют различные методы: химический, ИК-спектроскопический, масс-спектрометрический, сорбционный и другие. Однако, результаты представленных методов довольно сложно трактовать, в связи со сложным строением углеродных материалов и особенностями поверхности [7].

На сегодняшний день одним из перспективных методов для количественного анализа твердой поверхности на содержание кислотно-основных (активных) центров с дифференциацией их по типу и силе наиболее разработан индикаторный метод в спектрофотометрическом варианте [8].

Под активными центрами понимаются поверхностные частицы (атомы, функциональные группы), обладающие определенной химической активностью. В индикаторном методе кислотные и основные свойства рассматриваются с точки зрения протолитической теории Бренстеда-Лоури и электронной теории Льюиса, что позволяет охватить более широкий круг соединений. По данным теориям кислотные или основные свойства характерны не только для молекул, но и для других частиц, в том числе и для ионов. В то время как, привычная для нас, теория Аррениуса рассматривает очень узкий круг кислот и оснований, она не применима к неводным растворам и процессам, идущим в присутствии растворителя [8, 9].

В соответствии с этим, центры, способные отдавать протон или принимать электронную пару будут являться кислотными, а центры, принимающие протоны, или являющиеся донорами электронов — основными. Определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакцию и сорбционную способность поверхности материала [10].

Проведение эксперимента. В качестве образцов для проведения индикаторного метода нами были выбраны промышленные углеродные ткани марок ТМ-4 и ТР-3/2, произведенные путем графитации вискозной нити. Концентрацию центров адсорбции определяли согласно методике, основанной на адсорбции одноосновных красителей на твердой поверхности из водной среды. Для исследования использовали ряд индикаторов, приведенных в таблице 1, ассортимент которых позволял регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне рКа от $-0,29$ до $16,8$.

Количественное определение активных центров проводили спектрофотометрическим методом в УФ и ви-

Таблица 1. Характеристики кислотно-основных индикаторов

Название	pK_a	n_{max} нМ	M , г/моль	C , ммоль/л
1 О-нитроанилин	-0,29	410	138,13	0,15
2 Кристаллический фиолетовый	0,8	580	407,98	0,05
3 п-Нитроанилин	1,02	340	138,13	0,15
4 Бриллиантовый зеленый	1,3	580	475,6	0,04
5 Фуксин	2,1	540	337,85	0,06
6 м-Нитроанилин	2,5	340	138,13	0,15
7 Метиловый оранжевый	3,46	460	327,34	0,06
8 Метиловый красный	5	430	269,3	0,07
9 Хризоидин	5,5	448	212,25	0,09
10 Бромфеноловый красный	6,2	430	512,16	0,04
11 Бромкрезоловый пурпурный	6,4	540	540,74	0,04
12 п-Нитрофенол	7,15	360	139,1	0,14
13 Бромтимоловый синий	7,3	430	624,39	0,03
14 Феноловый красный	8	430	354,38	0,06
15 Тимоловый синий	8,8	430	466,59	0,04
16 Пирокатехин	9,45	274	110,12	0,18
17 Фенол	10	270	94,11	0,2
18 Нильский голубой А	10,5	640	732,85	0,03
19 Тропеолин О	12	440	316,27	0,06
20 Дифениламин	13,15	280	169,23	0,1
21 Этиленгликоль	14,2	275	62,07	0,3
22 м-Динитробензол	16,8	315	168,12	0,1

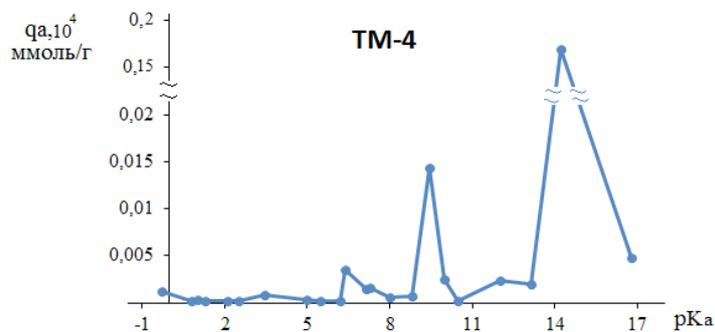


Рис. 1. Распределение кислотно-основных центров на поверхности углеродной ткани ТМ-4

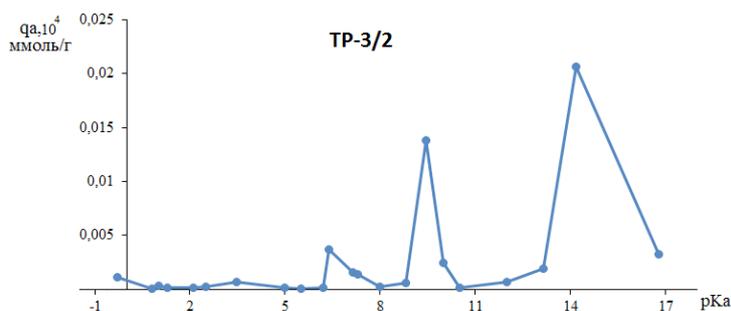


Рис. 2. Распределение кислотно-основных центров на поверхности углеродной ткани ТР-3/2

димой областях спектра. Растворы фотометрировали в кюветах с $l=1$ см относительно растворителя на спектрофотометре ЮНИКО-1200 при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{\max}). Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по предложенной формуле.

По результатам эксперимента, представленным на рисунках 1, 2 можно сделать вывод о том, что активные центры на углеродной поверхности всех образцов располагаются немонотонно и неоднородно.

На поверхности исследуемых нами углеродных тканей имеется незначительное количество очень сильных кислотных активных центров (при $pK_a = -0,29$), а так же небольшое количество сильных кислотных активных центров (при $pK_a = 1,02; 3,46$) и центров средней силы (при $pK_a = 6,4; 7,15; 7,3$). Наблюдается значительное количество активных кислотных центров слабой силы (при $pK_a = 9,45; 12$ и $13,15$) и преобладающее количество очень слабых активных центров (при $pK_a = 14,2$). Иными сло-

вами, на исследуемых образцах углеродных тканей содержатся активные центры различной силы. Однако преобладает количество сильных основных активных центров. Преобладающее количество активных центров исследуемых образцов расположено в области Бренстедовских центров и небольшое количество в области кислотных Льюисовских центров. Количество кислотных Бренстедовских центров незначительно, преобладающими являются основные Бренстедовские центры.

Индикаторный метод эффективен для определения кислотно-основных свойств поверхности, а так же довольно прост в оформлении. Однако, в литературных данных, практически нет информации о применении индикаторного метода для углеродных материалов. На сегодняшний день, представленный метод применяется в основном для изучения поверхностных свойств твердых оксидов, поскольку они имеют наиболее исследованную структуру и характеризуются простым и однородным спектром поверхностных состояний, в отличие от углеродных волокнистых материалов, в результате чего возникают трудности с интерпретированием результатов.

Литература:

1. Бабкина, Л. А., Тихомирова С. В., Айкашева О. С. Современные проблемы химической технологии: учеб. пособие для вузов. — СПб.: СПбГУКиТ, 2014. — 96 с.
2. Валинурова, Э. Р., Кадырова А. Д., Кудашева Ф. Х. Адсорбционные свойства углеродного гидратцеллюлозного волокна. Вестник Башкирского университета. — 2008. — Т. 13, Вып. 4. — с. 907–910.
3. Солдатов, А. И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов. Углеродные материалы. — 2014. — № 3. — с. 155–163.
4. Уббеллоде, А. Р., Льюис, Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. — М.: Мир, 1965. — 249 с.
5. Полукаров, Ю. М. Итоги науки и техники. Электрохимия. — М.: Химия, 1983. — 230 с.
6. Тарковская, И. А. Окисленный уголь. — Киев: Наук. думка, 1981. — 200 с.
7. Балыкин, В. П., Ефремова О. А., Булатов А. В. Адсорбция метиленового синего на углеродной поверхности // Вестник Челябинского государственного университета. — 2004. — № 1. — с. 46–57.
8. Танабе, Л. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — 183 с.
9. Плехова, Е. Л., Лесишина Ю. О., Дмитрук А. Ф. Кислотно-основные центры адсорбции поверхности пористых углеродных материалов из растительного сырья // Химическая технология. — 2010. — № 14. — с. 155–159.
10. Пахнутаева, Е. А., Слизов Ю. Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. — 2014. — № 7–8. — с. 1228–1232.

Использование полимерных отходов для создания нефтесорбентов

Дорожкин Виталий Павлович, магистрант;
Руденко Александр Андреевич, магистрант,
Ярыгин Дмитрий Владимирович, магистрант
Череватюк Галина Витальевна, магистрант;
Гулая Юлия Васильевна, студент;

Дворницин Алексей Анатольевич, студент;
Лим Любовь Андреевна, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Рассмотрены видовой состав и способы переработки бытовых полимерных отходов. Предложено использование вторичных полимерных материалов в качестве сорбентов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Описаны перспективные технологии для сорбентов подобного рода. Предложено использовать полимерный флекс смешанного состава как дешевый и эффективный нефтесорбент.

В настоящее время в мире ежегодно накапливается более 20 млн. тонн отходов пластмасс. Из них 15–30% подвергаются рециклингу, 20–40% сжигается, а 35–70% складировается на полигонах, свалках или просто закапывается в землю [1]. Полимерные отходы не разлагаются, не подвергаются коррозии, гниению, не вовлекаются в естественный круговорот. Поэтому проблема накопления пластиковых отходов возникла прежде всего, как экологическая.

В последние десятилетия содержание полимеров в твердых бытовых отходах (ТБО) растет в связи с увеличением производства синтетических материалов и повсеместным использованием полимерной упаковки. Вывозимые в составе отходов на полигоны полимеры не разлагаются, происходит механическое загрязнение почвы, безвозвратно теряется нефтехимическое сырье [2].

По оценке НИЦПУРО в структуре образующихся — полимерных отходов 34% составляют отходы полиэтилена (ПЭ), 20,4% — полиэтилентерефталата (ПЭТ), 17% — комбинированных материалов на основе бумаги и картона, 13,6% — поливинилхлорида (ПВХ), 7,6% — полистирола (ПС), 7,4% — полипропилена (ПП). Наибольшим уровнем сбора и переработки характеризуются отходы ПЭ — 20%, ПП — до 17%. Отходов ПВХ перерабатывается не более 10%, полистирола — 12%, ПЭТ — около 15%. Отходы комбинированных полимерных материалов практически не собираются и не перерабатываются [3].

Исследование по мониторингу бытового полимерного мусора, проведенное в ДВФУ на кафедре Химической технологии и энерго- ресурсосберегающих процессов, показало, что наиболее распространенными бытовыми отходами является ПЭТ — 40,1%. Отходы полиолефинов (полиэтилена и полипропилена) также содержатся в большом количестве — до 43,5% (ПЭ — 20% и ПП — 23,5%) [4–5]. Из данных мониторинга видно, что наиболее перспективными для переработки полимерных отходов являются ПЭТ и полиолефины.

Распространенным способом утилизации отходов потребления пластмасс является сжигание. Этот метод активно используют, например, в США, а вырабатываемая при этом энергия используется для промышленных нужд. В некоторых странах работают небольшие ТЭЦ по сжиганию бытовых отходов, в состав которых входит до 50% отходов полимерной упаковки. Как источник тепловой энергии отходы упаковочных материалов используют многие страны. По различным оценкам на сегодня сжигается до 40% полимерных отходов [6]. В тоже время сжигание полимеров в составе ТБО не решает проблемы, так как происходит загрязнение окружающей среды токсичными веществами.

Современный подход к обращению с отходами полимеров позволяет достичь более полного вовлечения пластиковых отходов производства и потребления в ресурсные циклы. Переработка полимерных отходов ориентирована на рациональное использование полимеров, возвращение их в ресурсный цикл в виде новых продуктов, обеспечение охраны окружающей среды, снижение степени опасности отходов с получением продуктов, которые могут быть использованы в народном хозяйстве.

Снизить стоимость переработки и утилизации полимерных отходов — это задача создания рентабельной технологии дальнейшего применения продукта. Таким образом можно решить две экологических проблемы — утилизацию полимерных отходов и полезное их применение [7].

Перспективным направлением переработки коммунальных отходов является создание сортировочных пунктов ТБО, где будет осуществляться отбор тех отходов, которые можно использовать повторно. Это касается прежде всего полимеров, поскольку большая их часть может быть неоднократно переработана [2].

При сортировке полимерных отходов учитываются следующие свойства пластмасс: плотность, смачиваемость, растворимость, электрические, низкотемпературные и магнитные свойства [8]. В объемных полимерных отходах сортировка основана на магнитных и спектроскопических

свойствах, в измельченных — на плотности, смачиваемости, растворимости, низкотемпературных свойствах [9].

Сортировка по плотности в настоящее время является наиболее распространенным способом. Сортировка, основанная на различной смачиваемости пластмасс, относится к влажным разделительным процессам. Метод флотации простой, недорогой, пригодный для непрерывной обработки больших количеств пластмассы, позволяет отделенные виды пластмасс извлечь и использовать повторно. Различные типы пластиков, несущие различное количество электрического заряда, могут быть разделены с помощью электростатического притяжения [8–10].

Смешанный поток можно разделить на чистые компоненты селективным растворением. В технологии низкотемпературного растворения используются свойства полимеров усаживаться при низких температурах. Эта технология используется для получения чистого ПЭТ, поскольку адгезивные загрязнения в криогенном процессе превращаются в порошок, в отличие от ПЭТ, и его легко отделить от крупных хлопьев ПЭТ [8–10].

Сортировку на основе магнитных свойств производят для извлечения металлических частиц или для отделения пластмасс от армирующего металла [9].

Технология с использованием ИК-спектроскопии — один из перспективных методов автоматической сортировки полимеров, основанной на сравнении их спектров с известными спектрами полимеров различных типов. Метод имеет высокую скорость и способность идентификации широкого набора полимеров [10].

Достоинством системы рентгеновского и оптического контроля является отсутствие контакта с контролируемым объектом, непрерывность процесса, автоматизированная компьютерная обработка [11].

Механическая переработка достаточно трудоемкая и энергозатратная процедура, включающая стадии сортировки полимерного мусора и бутылок по цвету, удаления посторонних включений, измельчения, промывки и тщательной сушки. Поэтому экономическая целесообразность механической переработки существенно образом зависит от эффективности последующего применения получаемого материала [9]. Для России в настоящее время это наиболее приемлемый способ, поскольку он не требует применения дорогостоящего специального оборудования и может быть реализован в любом месте накопления отходов.

Метод сортировки по плотности применяется для переработки ПЭТФ упаковки. Процесс технологически достаточно простой. Горячая мойка с добавлением каустика и СПАВ позволяет отделить материал от загрязнений и обеспечивает высокую степень очистки. Целевым продуктом является ПЭТ-флекс (хлопья), который осаждается на дно ванны. Всплывшие на поверхность фрагменты полимерной пленки состоят в основном из измельченной этикетки и случайных примесей. Масса таких полимерных отходов довольно значительна. В настоящее время этот вид отходов измельченной этикетки не находит применения и

подлежит захоронению на полигонах ТБО. Для более полного использования вторичных полимерных отходов утилизация полимерной этикетки представляет интерес для сбережения невозобновимых углеводородных ресурсов в целом и для получения дополнительного целевого продукта [12].

Использование сорбирующих материалов на основе полимерных отходов для ликвидации разливов нефти позволяет решить сразу две проблемы охраны окружающей среды: использование полимерных отходов, которая увеличивается с каждым годом во всем мире, и ликвидация разливов нефти, в том числе аварийных.

Сорбенты являются наиболее используемыми материалами для ликвидации разливов нефти в водной среде. Большинство органических материалов в качестве сорбентов могут быть использованы только на суше и не адаптированы к использованию в воде для очистки разливов нефти. К числу эффективных сорбционных характеристик полиолефиновых сорбентов можно отнести: эффективность затрат, достаточно высокая сорбционная емкость, высокое значение удержания, высокая механическая прочность, хорошая скорость поглощения.

В настоящее время активно ведутся работы по изучению применения полимерных отходов в качестве нефтяных сорбентов. В процессе исследований по переработке термопластов в волокнистые материалы применялось следующее сырье: товарный полипропилен, дробленые одноразовые шприцы (штоки и корпуса отдельно), полиэтиленовая пленка, катушки из полистирола и бутылки из-под напитков из полиэтилентерефталата. При проведении экспериментов гранулированные или предварительно измельченные отходы термопластов загружались в экструдер, в котором нагревались и расплавились до 150–300 °С (в зависимости от температуры плавления исходного сырья) и шнеком экструдера подавались во вращающийся реактор, снабженный нагревателем для нагрева пленки расплава на стенках реактора до температуры, обеспечивающей необходимую для формирования волокна вязкость расплава полимера [7].

Разработка нефтяных сорбентов из полимерных отходов была начата с целью уменьшения использования первичных полимерных ресурсов для ликвидации морских разливов нефти, что позволит снизить нагрузку на окружающую среду и стоимость сорбента.

В качестве нефтяных сорбентов использовались отходы ПЭ и ПП в виде порошков и листового материала, подвергнутые низкой дозировке гамма-облучения (3 Мрад) для их активации. Различий в данных между сорбцией в свежей и морской воде не обнаружено. Это свидетельствует о том, что сорбция нефти полимерными отходами является прямо связанной между нефтью и полимером без помех от водной фазы. Данные исследования показали, что отходы полиэтилена имеют большую эффективность сорбции тяжелой нефти, чем легкой, а отходы полипропилена имеют обратную зависимость. Гамма-облучение отходов полимеров увеличивает их сорбционную способность, что связано с

поперечным сшиванием полимеров. Облучение полимеров в воздухе создает активные центры на поверхности полимеров в связи с образованием конъюгированных структур в полимерных цепях, что способствует большому проникновению нефти в полимерную матрицу [13].

В качестве материала для другого исследования были использованы отходы бутылок из полиэтилена высокого давления и полиэтилена СВМПЭ. Из полимерных отходов была изготовлена пленка. ПЭВД бутылка была разрезана на мелкие куски и промыта. Соотношение полимеров в пленке составляло 7,5: 2,5 % масс. ПЭВД и СВМПЭ, соответственно. Смеси были приготовлены в расплаве в статическом смесителе. ПЭВД загружался в камеру первым при температуре 180 °С, скорость смешивания составляла 25 оборотов в минуту. Смесь диспергированного СВМПЭ в растворителе (минеральное масло и вазелиновый воск в равном соотношении) медленно добавляли в камеру. Смесь перемешивалась в течение 30 мин. Полученный гель нарезался на мелкие куски, и процесс смешения повторялся для достижения равномерного перемешивания. Затем производилось горячее прессование при 180 °С для достижения плоского листа с последующей экстракцией растворителя гексаном в бане в течение 20 мин. для удаления растворителя (50–60 %). Затем лист растягивался при помощи последовательного двухосного растяжителя при температуре 121 °С. Растянутая пленка помещалась в кипящий гексан для извлечения и удаления остаточного растворителя и сушилась. Пленка обладает высокой сорбционной способностью из-за наличия пор и пустот. Пористая структура позволяет маслу проникать и легко удерживаться.

Кроме того, наноразмерные поры способствуют увеличению удельной площади поверхности сорбента, которая обеспечивает большую контактирующую поверхность нефти с сорбентом [14–16].

Нами проведены исследования по возможности применения полиолефинового флекса в качестве нефтяного сорбента. Флекс в основном состоит из полипропилена и поливинилхлорида и их сополимеров, а также включений полиэтилентерефталата. Для образцов флекса различной дисперсности определены показатели нефтеемкости, плавуности и профиля удерживания [12, 17–18].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о достаточно высокой нефтеемкости полиолефинового флекса по отношению к изученным образцам нефти и нефтепродуктов, являются дешевым нефтяным сорбентом, конкурентно способным по отношению к промышленным образцам, имеющим более высокую товарную стоимость [12,18].

Анализ технологий переработки полимерных отходов и возможностей их использования показал, что в настоящее время активно ведутся исследования по переработке полимерных отходов. В последнее десятилетие расширились исследования по изучению полимерных отходов в качестве нефтяных сорбентов.

Создание нефтяных сорбентов из полимерных отходов, в частности из полиолефинового флекса, позволяет решать сразу две экологические проблемы, такие как борьба с загрязнением пластиковыми отходами окружающей среды и очистку разливов нефти и нефтепродуктов в водной среде.

Литература:

1. Технология переработки отходов ТПО и ТБО // Группа компаний транснациональный экологический проект. URL: <http://enviropark.ru/course/info.php?id=98> (дата обращения: 15.12.2016).
2. Липик, В. Т., Прокопчук Н. П. Технология сортировки бытовых полимерных отходов // Экология и промышленность России. — 2005. — № 4. — с. 11–13.
3. Полимерные отходы — в готовые изделия // New Chemistry. URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=1266 (дата обращения: 15.12.2016).
4. Дорожкин, В. П., Лим Л. А. Проект участка вторичной переработки полиэтилентерефталата // Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам. — Владивосток: ФГАОУ ВО «ДВФУ», 2015. — с. 363–365.
5. Дорожкин, В. П., Лим Л. А., Заболотная А. М., Прищенко Н. А. Перспективы утилизации бытовых полимерных отходов в г. Владивостоке // Сборник материалов молодежной тематической конференции «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов — новый взгляд!». — Владивосток: «Литера V», 2016. — с. 144–146.
6. Примеров, О. С., Макеев П. В., Клинков А. С. Обзор методов переработки отходов полимерных материалов и анализ рынка вторичного сырья // Международный научный журнал «Молодой ученый». — 2013. — № 6. — с. 121–123.
7. Косинцев, В. И., Бордунов С. В., Пилипенко В. Г., Сечин А. И., Куликова М. В., Прокудин И. А. Переработка полимерных отходов в сорбенты. // Научный журнал «Успехи современного естествознания». — 2007. — № 8. — с. 82–83.
8. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2006. — 400 с.
9. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга // Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МГТУ. URL: http://mkgtu.ru/docs/KONF_SEM/bedanokov_beshstoev.pdf (дата обращения: 15.12.2016).

10. Михайлов, Е. В., Быков Д. В., Рюмина Н. В. Разделение полимерных фракции ТБО // Экология и промышленность России. — 2007. — № 7. — с. 32–33.
11. Френк, К. Новые технологии контроля и сортировки для обеспечения чистоты полимерных материалов // Полимерные материалы. — 2014. — № 10. — с. 18–19.
12. Дорожкин, В. П., Лим Л. А., Реутов В. А., Ануфриев А. В., Заболотная А. М., Прищенко Н. А. Изучение состава и свойств отходов этикеточного флекса для применения в качестве нефтяного сорбента // Международный научный журнал «Молодой ученый». — 2016. — № 9 (113). — с. 443–449.
13. Aboul-Gheit, A. K., Khalil F. H., Abdel-Moghny T. Adsorption of Spilled Oil from Seawater by Waste Plastic // Oil & Gas Science and Technology — Rev. IFP. — 2006. — N 2. — P. 259–268.
14. Junaid Saleem, Chao Ning, John Barford, Gordon McKay. Combating oil spill problem using plastic waste // Waste Management. — 2015. — N 10. — P. 34–38.
15. Junaid Saleem, Gordon McKay. Waste HDPE bottles for selective oil sorption // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. — 2016. — N 4. — P. 642–645.
16. Junaid Saleem, Alireza Bazargan, John Barford, Gordon McKay. Application of Strong Porous Polymer Sheets for Superior Oil Spill Recovery // Chemical Engineering & Technology. — 2015. — N 3. — P. 482–488.
17. Лим, Л. А., Дорожкин В. П., Реутов В. А., Малиновская С. А. Сорбент из вторичного полимерного сырья для ликвидации разливов нефти // Сборник докладов всероссийской конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы, преобразование экосистем в условиях глобального изменения климата» VI Дружининские чтения. — Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2016. — с. 58–60.
18. Лим, Л. А., Арефьева О. Д., Реутов В. А., Заболотная А. М., Дорожкин В. П. Полимерные сорбенты для сбора нефти: просто и эффективно // Сборник материалов третьей международной научной конференции «Полярная механика». — Владивосток: ФГАОУ ВО «ДВФУ», 2016. — с. 648–658.

Применение углеродных волокнистых сорбентов для очистки водных растворов

Калинин Виталий Олегович, магистрант;

Дмитриева Алена Дмитриевна, магистрант;

Евдокимов Алексей Леонидович, магистрант;

Моргун Наталия Павловна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Рассмотрена проблема загрязнения водных ресурсов органическими веществами. Адсорбционные методы позволяют решить данную проблему с использованием углеродных материалов, исключая образование вторичных загрязнений. Изучена адсорбция толуола на углеродных волокнистых адсорбентах.

Проблема сохранения и реабилитации окружающей среды, обеспечения снижения антропогенной нагрузки была и остается крупномасштабной задачей, актуальность которой возрастает с каждым годом. Органические вещества одни из представителей высокотоксичных отходов производств и являются наиболее широко распространёнными загрязнителями поверхностных и сточных вод [1]. Источниками таких загрязнений являются предприятия химической, нефтехимической, коксохимической, химико-фармацевтической промышленности. Особую опасность представляют стоки данных предприятий, так как содержат преимущественно растворенные вещества [2].

В практике очистки природных и промышленных сточных вод широко применяются методы адсорбции. [3]. Адсорбционные методы характеризуются высокой эффективностью, способностью очищать воду, содержащую малые концентрации органических веществ, до вели-

чины ПДК и ниже, позволяют концентрировать и выделять ценные продукты из водных растворов. Адсорбционные методы решают проблему образования вторичных загрязнений при очистке сточных вод, за счет возможности регенерации сорбентов, т. е. извлечении вещества с поверхности адсорбента и его утилизации, в том числе и деструктивной, при которой извлеченные из воды загрязнения уничтожаются как не представляющие технической ценности [2].

К числу обычно используемых методов десорбции при очистке промышленных сточных вод можно отнести [4]:

1. Термическую десорбцию за счет повышения температуры слоя сорбента.

2. Химическую десорбцию, которая заключается в обработке сорбента жидкими или газообразными органическими или неорганическими реагентами, в результате чего сорбат претерпевает химическое превращение и десорбируется.

3. Десорбцию, осуществляемую за счет перепада давлений.

4. Реагентную (вытеснительную) десорбцию, осуществляемую за счет более высокого сродства реагента к адсорбенту.

5. Экстракционную десорбцию, суть которой заключается в растворении адсорбата экстрагентом.

В настоящее время разработаны более интенсивные, не приводящие к образованию вторичных загрязнений, методы регенерации адсорбентов, обеспечивающих ускорение процесса и снижение потерь энергии. К таким методам относятся [4]:

- регенерация в электромагнитных полях;
- регенерация под действием ВЧ и СВЧ;
- регенерация световым излучением;
- электрохимическая регенерация.

В лаборатории адсорбции продолжительное время исследовали и продолжают исследовать процесс электросорбции органических веществ на углеродных сорбентах. Перспективный метод электрохимической регенерации углеродных адсорбентов заслуживает внимания, так как обладает высокой экологичностью по сравнению с традиционно применяемыми реагентными методами восстановления адсорбционной емкости углеродных сорбентов. Кроме того, метод электрохимической регенерации позволяет совместить в одном аппарате стадии концентрирования и утилизации органического компонента, поглощательная способность восстанавливается более чем на 90% после 10 циклов его использования. Однако применимость этого метода ограничивается недостаточной изученностью процесса в динамике. Поэтому исследование электрохимической регенерации сорбентов, насыщенных органическими веществами, представляет несомненный интерес [5, 6]. Прежде чем приступать к изучению про-

цессов регенерации необходимо изучить адсорбцию и десорбцию в статических условиях.

Наибольшее распространение в качестве адсорбентов для извлечения органических веществ из водных растворов получили углеродные материалы, поскольку энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул органических веществ с атомами углерода, образующими поверхность углеродных тел, намного больше энергии взаимодействия этих атомов с молекулами воды [7].

Углеродные волокнистые материалы, широко применяемые в настоящее время в различных областях промышленности и медицины, обладают рядом ценных свойств, выгодно отличающих их от гранулированных углеродных адсорбентов. Развитая пористость, высокая кинетика сорбции и десорбции, возможность регенерации делают группу углеродных волокнистых материалов реальной альтернативой традиционным активным углям [8]. Поэтому представляет интерес разработка научных основ для создания процессов очистки природных и сточных вод от органических загрязнителей активированными углеродными волокнистыми адсорбентами, обеспечивающих охрану окружающей среды, ресурсосбережения и сохранения здоровья населения [2].

В качестве объектов исследования использовались промышленные углеродные ткани марок ТМ-4 и ТР-3/2 полученные в результате термохимической обработки гидратцеллюлозных волокон по технологии карбонизации от 1500 °С до 2200 °С. Обычно с целью придания защитных жаростойких и антикоррозионных свойств ткани при их изготовлении покрывают такими соединениями как карбид кремния SiC и дисилицид молибдена MoSi₂ [9]. В процессе производства УМ также могут применять кремнийсодержащие соединения для получения волокон с высокой степенью ориентации.

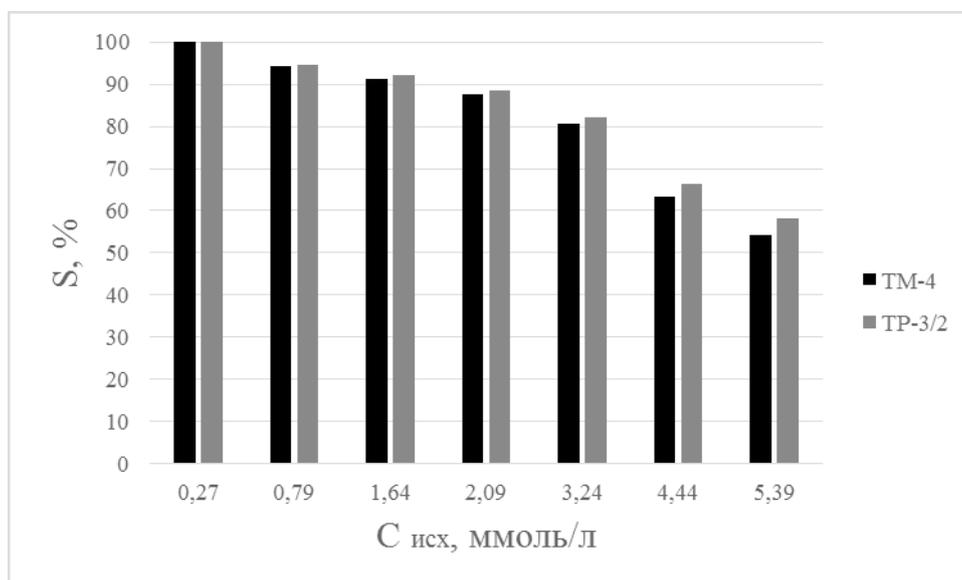


Рис. 1. Зависимость степени поглощения толуола (S , %) от исходных концентраций ($C_{исх}$, ммоль/л)

Для выбора условий очистки водных растворов от загрязнителей одним из контролирующих факторов является ПДК. Для толуола эта величина составляет 0,5 мг/л [10]. Определение адсорбции толуола на поверхности образцов проводили ампульным методом при 18–20 °С в закрытых стеклянных колбах, при соотношении твердой и жидкой фазы 1:2500. Была рассчитана степень поглощения и остаточная концентрация толуола при разных концентрациях исходного раствора (рис. 1).

Как видно из рисунка 1 наблюдается эффективное поглощение толуола всеми образцами (от 100 до 54%) во всем диапазоне концентраций. Полное поглощение толуола на углеродных тканях наблюдается только до исходной концентрации толуола 0,27 ммоль/л. При повышении исходной концентрации эффективность поглощения толуола постепенно уменьшается, при этом по-

вышается остаточная концентрация, которая больше величины ПДК.

Как было сказано ранее, углеродные сорбенты используются для доочистки водных растворов от органических загрязнителей, поэтому можно предположить, что углеродные ткани можно использовать для поглощения вредных органических веществ из природных вод с концентрацией толуола порядка 0,4 ммоль/л при этом эффективность будет не меньше 95%, а остаточная концентрация не превысит ПДК толуола в растворе при соотношении твердой и жидкой фазы 1:2500.

Исследование сорбции и десорбции органических соединений, входящих в состав нефти на углеродных волокнистых сорбентах требует дальнейшего исследования с целью возврата углеродной ткани в дальнейшие процессы адсорбции, в частности в динамических условиях.

Литература:

1. Темердашев, З.А., Мусорина Т.Н., Киселева Н.В. Исследование сорбционных свойств углеродных материалов при очистке вод от органических загрязнителей // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2007. — №3. — с. 3–5.
2. Краснова, Т.А., Беляева О.В., Кирсанов М.П. Использование активных углей в процессах водоподготовки и водоотведения // Техника и технология пищевых производств. — 2012. — № 3. — с. 1–11.
3. Киселева, Н.В., Темердашев З.А., Мусорина Т.Н. Кинетика сорбции растворенных органических загрязнителей углеродсодержащими материалами при очистке вод // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2012. — № 11. — с. 64–67.
4. Подвязников, М.Л., Самонин В.В., Шевкина А.Ю., Ченцов М.С., Ивачев Ю.Ю., Никонов В.Ю. А. Интенсивные методы регенерации сорбирующих изделий // Энергосбережение и водоподготовка. — 2007. — № 4. — с. 39–44.
5. Шевелева, И.В., Хабалов В.В. Электрохимическая регенерация нетканого углеродного волокна, насыщенного фенолом // Химия и технология воды. — 1990. — № 3. — с. 213–216.
6. Пат. 2046014 Российская Федерация, МПК В01J20/34, В01J20/20. Способ регенерации углеродного сорбента, загрязненного органическими веществами / Лазарева Л.П., Лисицкая И.Г., Горчакова Н.К., Хабалов В.В.; заявитель и патентообладатель НИФТИ при ДВГУ. — № 5031794/26; заявл. 11.03.1992; опубл. 20.10.1995, Бюл. № 29. — 5 с.
7. Когановский, А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из растворов. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
8. Валинурова, Э.Р., Кадырова А.Д., Кудашева Ф.Х. Адсорбционные свойства углеродного гидратцеллюлозного волокна // Вестник Башкирского университета. — 2008. — № 4. — с. 907–910.
9. Кузнецова, С.И., Петров А.Л. Применение лазерного излучения для модификации поверхности и раскрытия углеродных композиционных материалов и углеродных тканей // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — 2003. — № 1. — с. 46–54.
10. ГОСТ 5789–78. Реактивы. Толуол. Технические условия. — Введ. 01.01.1979. — М.: ФГУП «Стандартинформ», 2008. — 8 с.

Проблема построения модели колонны реактивной ректификации на примере мономеризации дициклопентадиена

Лебедев Федор Сергеевич, магистрант;
Чернышов Егор Романович, аспирант;
Ануфриев Александр Вячеславович, ассистент;
Пугачева Наталья Викторовна, магистрант;
Реутов Владимир Алексеевич, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Представлен анализ проблемы построения колонны реактивной ректификации в программном продукте Honeywell Unisim на примере процесса мономеризации дициклопентадиена, определена актуальность этой проблемы, а также возможные пути решения.

Большинство химических производств включают две важные операции: проведение химических процессов для получения новых соединений и разделение смесей для получения чистых продуктов. Эти операции, как правило, осуществляются в различных участках завода с использованием различного оборудования. Однако трендом последних лет становится оптимизация сложных химико-технологических производств за счет совмещения различных химико-технологических процессов в одном аппарате. При этом эффективность совмещенных процессов обычно выше, чем при их раздельном проведении.

Одним из наиболее важных промышленных применений интегрирования химических и массообменных процессов является реактивная ректификация — процесс разделения жидких смесей, путем многократного испарения жидкости и конденсации паров, совмещенного с протеканием химических реакций непосредственно в ректификационной колонне [1, 2]. Реактивная ректификация имеет ряд преимуществ по сравнению с последовательно идущими процессами химического превращения и ректификации. Улучшенная селективность, увеличение конверсии, эффективное использование теплового эффекта

реакции, возможность разделения близко кипящих компонентов, избегание образования азеотропов — лишь некоторые из возможных преимуществ.

Реактивную ректификацию обычно проводят в одном из трех типов аппаратов [2]: реактивной ректификационной колонне, реакторе с колонной или реакторе с сепарацией паровой фазы (рис. 1а-в, соответственно), либо в каскаде из таких аппаратов.

Естественно, что для синтеза технологических систем, содержащих установки реактивной ректификации, необходимо проведение моделирования и оптимизации этого сложного химико-технологического процесса. Однако, введение реакционной зоны в ректификационную колонну или ее куб приводит к определенным сложностям в определении и описании взаимодействий между жидкостью и паром и их равновесным состоянием, что представляет серьезный вызов для синтеза подобных систем, их моделирования и исследования их особенностей.

Моделированию колонн реактивной ректификации посвящено большое количество работ [3–6], в которых, в том числе, подробно описан сам процесс построения модели. Однако большая часть работ относится к реакциям этерификации.

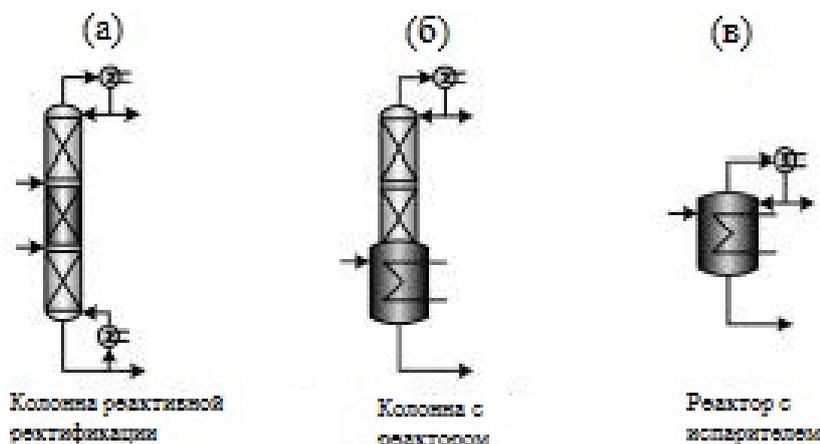
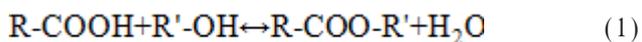


Рис. 1. Типы аппаратов для проведения процесса реактивной ректификации [2]



Реакция мономеризации дициклопентадиена имеет стехиометрические соотношения, существенно отличающиеся от таковых для реакций этерификации, что вносит дополнительные сложности в синтез корректной и адекватной модели колонны реактивной ректификации для ее проведения. Стоит отметить, что известна возможность проведения процесса для такого типа реакции принципиально возможна [1].

Ранее [7] нами была описана модель стадии мономеризации дициклопентадиена (ДЦПД) технологии выделения

циклопентадиена (ЦПД) из С5 фракции пиролиза углеводородов, в которой колонна реактивной ректификации была представлена в виде подсистемы, состоящей из безкубовой ректификационной колонны и реактора конверсии, имитирующего куб данной колонны. Недостаток такой модели, при общей ее работоспособности — очевиден: разделение в «пространстве и времени» совмещено протекающих процессов химического превращения и ректификации. Также следует отметить, что в этом случае в реакторе не учитывались кинетические соотношения для реакции мономеризации, что в дальнейшем важно.

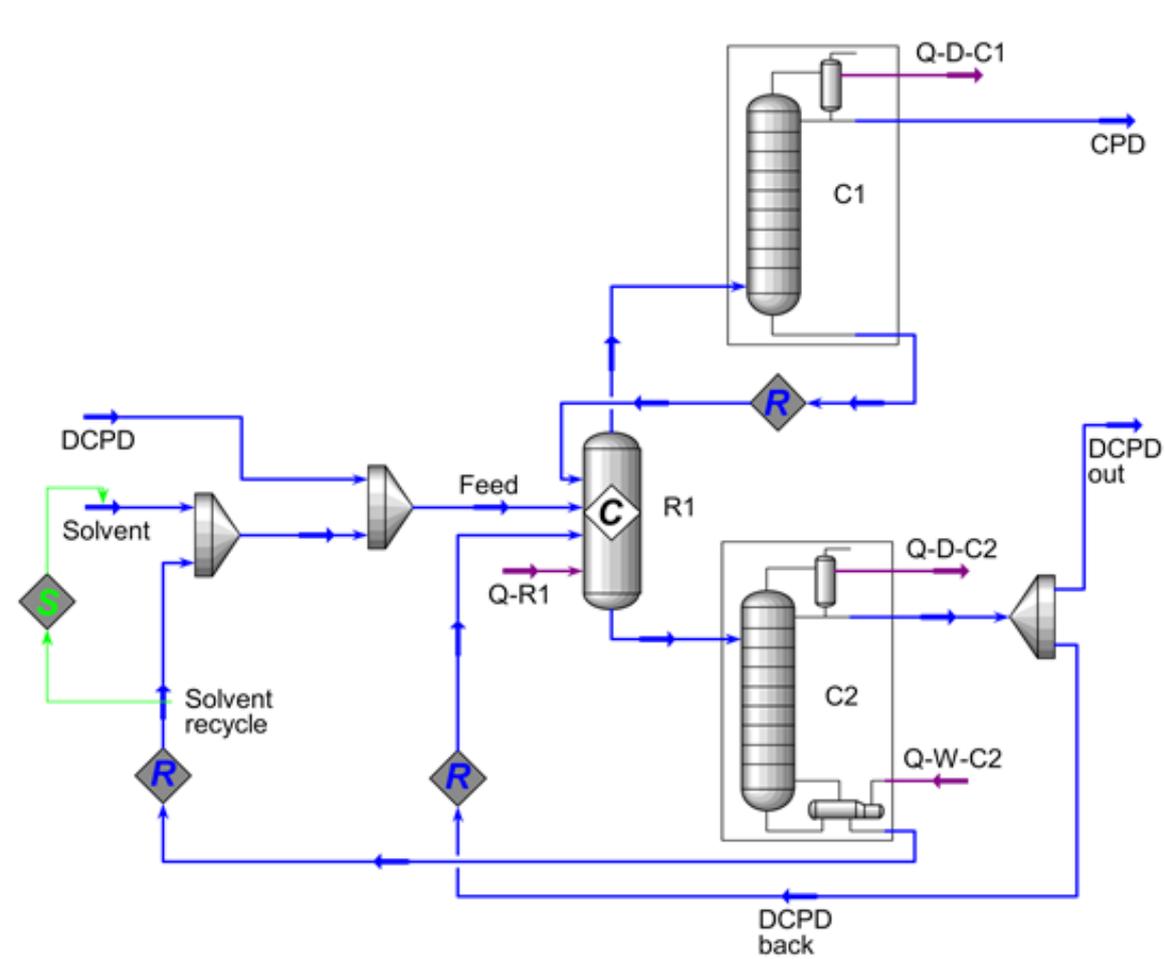


Рис. 2. Рабочее пространство программы HYSYS с изображением модели процесса мономеризации ДЦПД [7]: R1 — реактор конверсии ДЦПД (DCPD); C1 — колонна выделения ЦПД (CPD); C2 — колонна регенерации растворителя (Solvent); R — операторы рецикла; S — оператор соотношения расходов растворителя

Введение в математическую модель [8] кинетических уравнений прямого и обратного процесса в газовой и жидкой фазах (уравнения 1–4) [9] позволило достичь совмещения протекания процесса мономеризации ДЦПД и ректификации ЦПД непосредственно в ректификационной колонне. Моделирование процесса основывалось:

$$k_{1ж} = 1,857 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{75000}{RT}\right) \quad (2)$$

$$k_{2ж} = 10,869 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{151000}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_{1r} = 1,2 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{70000}{RT}\right) \quad (4)$$

$$k_{2r} = 5,248 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{161000}{RT}\right) \quad (5)$$

Результаты моделирования в программном продукте Honeywell Unisim Design на основе модели парожидкостного равновесия Вилсона с использованием алгоритма

Sparse Continuation Solver хорошо согласуются с экспериментальными данными [10] (табл. 1) в случае локализации реакционной зоны в кубе колонны.

Таблица 1. Сопоставление результатов моделирования колонны мономеризации ДЦПД с литературными данными

Параметр	Модель	Данные [4]
Доля ДЦПД и ЦПД в сырье, масс. %	78,3	78,3
Температура куба колонны, °С	195	195
Температура нижней тарелки колонны, °С	186,1	185,2
Доля ЦПД в продуктовом потоке, масс. %	99,7	99,85

Представленная модель не позволяет распространить реакционную зону на тарелки колонны. Введение в модель химических процессов превращения ДЦПД ЦПД на тарелках приводит к существенному повышению температуры на них и фактическому «расширению» куба колонны на тарелки — разделение веществ начинается только на первой тарелке, не входящей в реакционную зону, что делает колонну с 4 тарелками, на двух из которых протекают химические превращения, эквивалентной колонне всего с 2 тарелками (рис. 1).

Вышеописанные и проделанные варианты позволили получить работающую модель, однако, тем не менее, остается не решенным вопрос прямого совмещения процессов непосредственно на массообменных устройствах, тарелках ректификационной колонны. Соответственно помимо вы-

шеперечисленных путей решения поставленной проблемы, существует вариант сопоставления данных моделирования с данными упрощенного ручного расчета процесса. Целью является, используя математические соотношения и кинетические уравнения, проведения ручного расчета и моделирования в программном продукте Honeywell Unisim Design и сопоставления полученных результатов. Сопоставление может определяться с правильностью найденных кинетических соотношений для реакции мономеризации, а также определить круг параметров, непосредственно влияющих на процесс. Стоит отметить, что круг параметров, которые учитывает непосредственно программный продукт много шире, чем учитываемый нами самостоятельно. Однако остается «непонятным» поведение модели при направленном варировании некоторых параметров.

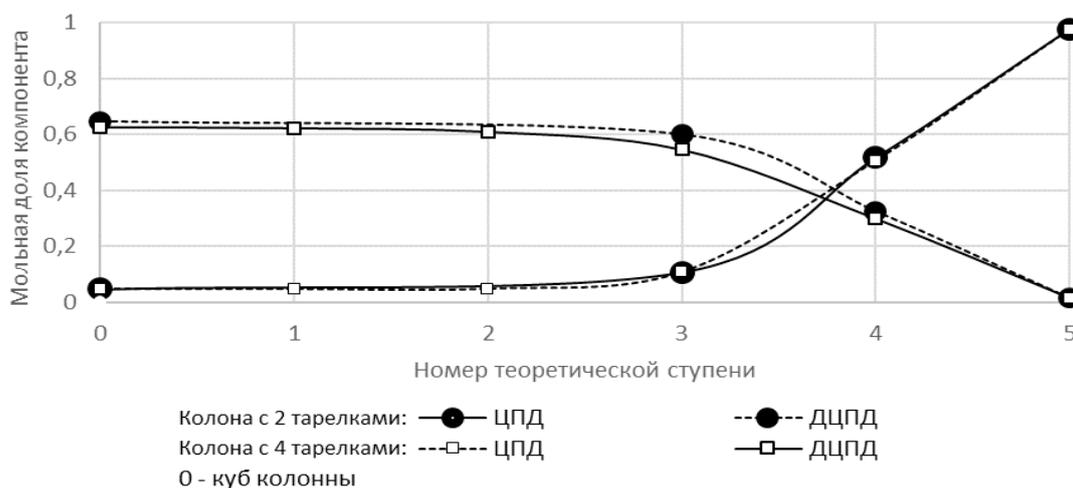


Рис. 1. Зависимость мольных долей ЦПД и ДЦПД от номера ступени при реакционной зоне, находящиеся в кубе колонны для колонны с 2 тарелками и в кубе колонны и двух нижних тарелках для колонны с 4 тарелками

Например, согласно стандартным представлениям о реактивной ректификации, массообменное устройство, тарелка должна представлять собой реактор идеального смешения, следовательно, изменение его объема должно непосредственно влиять на время прохождения реакции, а значит и на степень конверсии, но необходимую зависимость достичь пока не удалось.

Также возможен вариант нахождения в литературе описание процесса моделирования процесса аналогичного нашему и воспроизведение этой модели. В данном случае подойдет любая реакция присоединения, потому как непосредственно описания процесса реактивной ректификации для реакции мономеризации — димеризации найдено не было. Однако возникает проблема применимости

найденных моделей для нашего процесса, то есть насколько аналогичен процесс нашему.

Еще одной причиной возникновения проблемы построения модели колонны реактивной ректификации для мономеризации дициклопентадиена может быть выбранная модель, описывающая парожидкостное равновесие. Нами была выбрана модель Вилсона, но существует необходимость проверки в первую очередь моделей UNIQUAC

и NRTL, как наиболее часто используемых. Стоит также отметить, что принципиально возможен выбор, а значит возможно сравнение и сопоставление, математического аппарата, описывающего процесс, так называемого Solver. Мы использовали Sparse Continuation Solver, который предполагает возможность расчета колонны реактивной ректификации, однако существуют и другие возможные варианты.

Литература:

1. Undmacher, K., Keinle A. Reactive distillation — Status and Future directions — Wiley-VCH: New York, 2003. — 300 p.
2. Distillation: Equipment and Processes / ed. by A. Gorak, Z. Oluji. — Academic Press, Elsevier, 2014. — 351 p.
3. Bhatt, K., Patel N. M. Generalized Modeling and Simulation of Reactive Distillation: Esterification // Advances in Applied Science Research, — 2012. — N 3. — P. 1246–1252.
4. Bumbac, G., Ene A., Isopescu R., Toma A. Process simulation of reactive distillation in dividing wall column for ETBE synthesis process // Chemical Engineering Transaction, — 2009. — Vol. 18. — P. 487–492.
5. Athimathi, S., Thota K. Radhakrishnan Control system design for single feed ETBE reactive distillation column // Chemical Engineering & Technology, — 2006. — Vol. 29, N 10. — P. 1137–1154.
6. Nwambuonwo, S. C., Giwa A. Modeling, simulation and optimization of fatty acid methyl ester reactive distillation process using Aspen HYSYS // International journal of Science and Research, — 2015. — Vol. 4, N 7. — P. 1218–1224.
7. Реутов, В. А., Ануфриев А. В., Черышов Е. Р. Моделирование стадии мономеризации дициклопентадиена технологии выделения циклопентадиена из C5-фракции пиролиза углеводородов // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием (Стерлитамак, 2015). Т. 2. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. — с. 390–392.
8. Лебедев, Ф. С., Чернышов Е. Р., Ануфриев А. В., Пугачева Н. В., Реутов В. А. Построение модели колонны реактивной ректификации на примере мономеризации дициклопентадиена // Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство: Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием (Стерлитамак, 2016). Т. 1. — Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2016. — с. 137–138.
9. Palmova, I., Kosek J. Experimental and modeling studies of oligomerization and copolymerization of dicyclopentadiene // Chemical Engineering Science, — 2001. — N 56. — P. 927–935.
10. Пат. 2540322 РФ Способ получения дициклопентадиена / И. А. Арутюнов, А. В. Кулик, Л. А. Хахин и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Нефтяная компания «Роснефть». — № 2014102682/04; заявл. 29.01.14; опубл. 10.02.15, Бюл. № 4. — 12 с.

Методы борьбы с коррозией. Плазменное электролитическое оксидирование как способ формирования антикоррозионных покрытий

Осадчая Антонина Александровна, магистрант;
Ползун Ульяна Александровна, магистрант
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Проведен краткий обзор основных методов защиты от коррозии, описаны их недостатки и преимущества. Рассмотрены метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), как способ формирования антикоррозионных защитных покрытий, а также возможность создания антикоррозионных композиционных покрытий на основе базового ПЭО-слоя с последующим нанесением фторполимеров.

Введение

В настоящий момент оборудование и установки, применяемые в химической промышленности, испытывают на себе воздействие множества негативных факторов, которые в совокупности приводят к преждевременному выходу из строя данного оборудования, а так же влияют на товарные качества конечного продукта и возникновение внештатных и аварийных ситуаций.

Ущерб от воздействия агрессивных сред огромен и сопоставим с затратами на развитие крупнейших отраслей народного хозяйства. На данный момент ущерб вырос, так как увеличилось количество оборудования, работающего в агрессивных средах, а так же произошло устаревание действующего.

Одним из основных разрушающих факторов является коррозия металла, из которого состоят аппараты.

В трубопроводах и технологических средах установок предприятий химической промышленности основными коррозионными агентами являются хлористые соли, сероводород и соляная кислота [1]. Соляная кислота образуется в результате гидролиза хлоридов магния и кальция при температурах от 120 °С до 350 °С, а также при термическом разложении хлорорганических соединений, происходящем наиболее интенсивно в интервале от 250 °С до 380 °С. Заметное выделение сероводорода в результате термического распада сернистых соединений начинается при температурах, превышающих 200 °С. Общее количество серы не характеризует непосредственно агрессивность технологических сред. Агрессивность технологических сред определяется присутствием и других коррозионных агентов, находящихся в агрессивной среде или образующихся в процессе ее переработки: кислорода, углекислого газа, элементарной серы, окислов серы, полиотионовых кислот, следов серной кислоты, нефтяных кислот, окислов ванадия, а также введенными в избытке нейтрализующимися реагентами [2, 3]. Вызываемые ими формы коррозионных разрушений могут быть различными: общая или язвенная коррозия, питтинг, коррозионное растрескивание, избирательная коррозия, коррозия под осадком, газовая коррозия, коррозионная эрозия, щелевая коррозия и т. д. [4]. Все это приводит к необходи-

мости защиты оборудования от воздействия агрессивных сред, созданию новых и совершенствованию старых способов защиты.

Методы защиты от коррозии

На сегодняшний день основными методами защиты оборудования химической промышленности являются создание особых сплавов (коррозионностойких), а также различные косвенные методы, направленные на снижение негативного воздействия агрессивных сред. Большинство этих методов имеют ряд определенных недостатков, таких как высокая стоимость, низкая эффективность или способность защищать только от определенного фактора, а не от их совокупности.

Общий перечень средств противокоррозионной защиты включает:

- применение плёнообразующих и нейтрализующих ингибиторов;
- применение коррозионностойких конструкционных материалов. Решения по их применению обычно принимаются на стадии замены по причине коррозии отдельных узлов и аппаратов;
- применение комплексных реагентов для защиты от коррозии, солеотложения и биообрастаний оборудования и трубопроводов со стороны охлаждающей оборотной воды;
- применение неметаллических материалов и лакокрасочных покрытий [5].

Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией. Эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, содержащие азот и фосфор и обладающие способностью адсорбироваться на поверхности металла с образованием гидрофобного слоя, прочно связанного с поверхностью металла за счет химического взаимодействия с ним [6]. В промышленности для снижения коррозионного воздействия наиболее распространены ингибиторы коррозии пленкообразующего типа, которые способны образовывать на защищаемой поверхности пленку из молекул, предотвращающих контакт металла с коррозионно-агрессивной средой. Ор-

ганические ингибиторы коррозии адсорбируются только на поверхности металла. Продукты коррозии их не адсорбируют. Следовательно, данные ингибиторы применяют при кислотном травлении металлов для очистки последних от ржавчины, окалина, накипи. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифатические и ароматические соединения, имеющие в своем составе атомы азота, серы и кислорода. Наиболее распространенные недостатки органических ингибиторов коррозии — это повышенное содержание смол, которые в процессе эксплуатации оборудования оседают на внутренних поверхностях, ухудшая теплопередачу, а иногда и нарушая работу контрольно-измерительных приборов; а также вспенивание технологических жидкостей при очистке газа с помощью моноэтаноламина или осушке его диэтиленгликолем.

Легирование металлов является одним из методов изменения их структуры и свойств, а также защиты от износа и окисления [7]. В производстве легирование металла применяется для перевода его из активного состояния в пассивное. В процессе легирования поверхность металла покрывается инертной пленкой с уникальными защитными характеристиками. С помощью легирования осуществляется защита металла от структурных коррозий всех типов. Использование обычных технологий легирования, оказывается неэкономичным из-за необходимости введения больших количеств дорогостоящих легирующих добавок.

Электрохимическая защита основана на зависимости скорости коррозии от электродного потенциала металла. Защиту с наложенным током применяют для протяженных конструкций, обычно в комбинации с изолирующими покрытиями, в средах, как с низким, так и с высоким электрическим сопротивлением. Преимущество этого способа защиты в легкости регулирования защитного тока и поддержании защитного потенциала даже в условиях изменения изолирующих свойств покрытия во времени. Однако существует вероятность того, что другая металлическая конструкция, расположенная вблизи защищаемой, может служить проводником и подвергаться усиленной коррозии.

Наиболее эффективная защита металла от коррозии и коррозионно-механического изнашивания может быть достигнута путем улучшения физико-химических и физико-механических свойств поверхности металла [8]. Для противокоррозионной защиты трубопроводов и аппаратов химических заводов, кроме вышеописанных методов, применяют покрытия на полимерной и на металлической основе.

Защитные покрытия и материалы предохраняют металлические конструкции от воздействия агрессивных сред, регулируют подвод теплоты извне к защищаемой поверхности, а также предохраняют от перегрева. Возможность применения того или иного покрытия зависит от необходимых эксплуатационных свойств.

Сущность защиты от коррозии металлическими покрытиями заключается в изоляции нестойкой в конкретной

среде металлической поверхности тонким слоем более стойкого металла. Металлические покрытия могут быть нанесены электролитическим осаждением, химическим осаждением, горячим и холодным нанесением, термодиффузионной обработкой, металлизацией напылением, плакированием.

В настоящий момент более актуальным становится нанесение антикоррозионных неметаллических покрытий. Неметаллические покрытия подразделяют на неорганические и органические.

В качестве неорганических покрытий используют оксиды металлов, соединения хрома, фосфора, неорганические эмали, стекло и др. Эмалированию подвергаются черные и цветные металлы, которые используются в химической и других отраслях промышленности. Неорганические эмали по своему составу — силикаты. Основными недостатками таких покрытий являются хрупкость и растрескивание при тепловых и механических ударах [5].

К органическим защитным покрытиям относятся пластмассы, полимерные пленки, смолы, резины и лакокрасочные покрытия.

Плазменное электролитическое оксидирование, как метод создания защитных покрытий

В настоящий момент одним из наиболее перспективных способов защиты металлов от агрессивного воздействия окружающей среды является формирование защитных покрытий посредством метода плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Данный способ модификации поверхности позволяет получать на своей основе покрытия, обладающие целым рядом ценных свойств, одним из которых является высокая коррозионная стойкость.

Сущность метода заключается в том, что при пропускании тока через границу раздела металл-электролит при определенных условиях возникает высокая напряженность электрического поля (10^6 – 10^7 В/см), которая приводит к протеканию плазменных микроразрядов на границе раздела электрод/электролит [9, 10].

В результате действия плазменных микроразрядов формируется слой покрытия, состоящего из окисленных форм элементов металла основы и компонентов электролита. Метод ПЭО позволяет создавать гетерооксидные покрытия на металлах и сплавах с определенным составом, структурой, морфологией и обладающих практически важными характеристиками.

Особый интерес представляют собой композиционные покрытия (КП), сформированные на основе ПЭО-покрытия с применением фторполимеров. Базовый представитель класса фторполимеров — политетрафторэтилен (ПТФЭ) — находит широкое применение во многих отраслях науки, промышленности и др.

Существует несколько способов получения КП, в основе которых находится ПТФЭ. Композиты на основе тетрафторэтилена могут быть получены из газофазных про-

дуктов пиролиза ПТФЭ, растворения низкомолекулярных фракций ПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода, технологией теломерных растворов тетрафторэтилена. Эти технологические приемы позволяют получить новые продукты, относимые к наноматериалам (ультрадисперсные порошки, теломерные растворы, покрытия, фторполимерные композиты с наноразмерными наполнителями), которые расширяют возможности практического применения фторполимеров [11].

В настоящее время разработан способ формирования защитных композиционных покрытий с использованием теломерного раствора тетрафторэтилена в ацетоне и последующей термической обработкой [12]. Изучение влияния нанесения теломерного раствора на коррозионные свойства покрытия было проведено методом потенциодинамической поляризации.

Было обнаружено, что трехкратное нанесение теломерного раствора на исходное ПЭО-покрытие снижает значение плотности тока коррозии на 2 порядка по сравнению с ПЭО-покрытием и увеличивает поляризационное сопротивление на 4 порядка по сравнению с материалом без покрытия, также наблюдается облагораживание потенциала свободной коррозии.

Таким образом, внедрение полимера в поверхность, сформированную методом ПЭО, оказывает положи-

тельное влияние на коррозионные свойства полученных покрытий. Данные покрытия возможно использовать для защиты от агрессивных сред в различных отраслях промышленности.

Заключение

В настоящее время существует большое количество методов защиты от коррозии. Однако, несмотря на то, что в нашей стране накоплен большой опыт проведения мероприятий с целью определения скорости протекания коррозионных процессов и способов защиты от коррозии, и ведутся разработки в области специализированных материалов и технологий, обеспечивающих большую степень защиты от коррозии, на данный момент нет универсального метода борьбы с этой проблемой.

Одним из наиболее перспективных способов защиты металлов от коррозии является формирование композиционных покрытий, в основе которых лежат ПЭО-покрытия.

Для увеличения эффективности антикоррозийной защиты необходимо наносить полимер на предварительно сформированное покрытие с развитой поверхностью, в частности на слой, полученный методом плазменного электролитического оксидирования.

Литература:

1. Сухотин, А. М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств, нефтеперерабатывающая промышленность. — Л.: Химия, 1990. — 400 с.
2. Низьев, С. Г. О противокоррозионной защите магистральных и промысловых трубопроводов современными полимерными покрытиями // Территория нефтегаз. — 2009. — № 10. — с. 34–43.
3. Фокин, М. Н. Методы коррозионных испытаний металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 80 с.
4. Samans, C. Stress-corrosion cracking susceptibility of stainless steels and nickel-base alloys in polithionic acids and acid copper sulfat solution // Corrosion. — 1964. — Vol. 20. — № 8. — P. 256–262.
5. Бурлов, В. В. Методы защиты от коррозии установок переработки нефти при эксплуатации в различных режимах: автореф. дис... д-ра технических наук / В. В. Бурлов. — Санкт-Петербург, 2000. — 43 с.
6. Сухотин, А. М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: справочное руководство. — Л.: Химия, 1990. — 400 с.
7. Цыганкова, Л. Е., Кузнецова Е. Г., Чугунов Д. О. Исследование ингибиторной защиты стали в сероводородно-углекислотных средах рядом электрохимических методов // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. — 2011. — № 3. — с. 13.
8. Микитянский, В. В., Велес-Парра Р., Велес-Пивоваров А. Р. Борьба с коррозией методом высокоскоростного газотермического напыления // Вестник Астраханского государственного технического университета. — 2006. — № 2 (31). — с. 95–101.
9. Song, Y.L., Liu Y.H., Yu S.R., Zhu X. Y, Wang Q. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance // Applied Surface Science. — 2008. — Vol. 254. — P. 3014–3020.
10. Yerokhin, A. L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Doney S. J. Plasma electrolysis for surface engineering // Surface and Coating Technology. — 1999. — Vol. 122. — P. 73–93.
11. Гнеденков, С. В., Синебрюхов С. Л., Машталяр Д. В., Цветников А. К., Минаев А. Н. Формирование композиционных полимерсодержащих слоев на металлах и сплавах // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. — 2009. — № 2. — с. 98–106.
12. Гнеденков, С. В., Синебрюхов С. Л., Машталяр Д. В., Надараи К. В., Бузник В. М., Кирюхин Д. П., Кичигина Г. А., Куш П. П. Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных покрытий ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. — 2015. — № 4. — с. 20–27.

Плазменное электролитическое оксидирование как способ формирования износостойких покрытий

Ползун Ульяна Александровна, магистрант;
Осадчая Антонина Александровна, магистрант
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток);

Машталар Дмитрий Валерьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН

Работа посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме изнашивания аппаратов и технологического оборудования. Описаны основные причины, вызывающие износ материалов, а также способы его предотвращения. Рассмотрены методы борьбы с изнашиванием. В качестве одного из наиболее перспективных способов защиты поверхностей от повреждений и износа, способствующий многократному увеличению износостойкости и срока службы машин, выделен метод формирования композиционных полимерсодержащих покрытий плазменным электролитическим оксидированием с последующим нанесением фторорганических соединений.

В настоящее время одной из актуальных проблем химической технологии является изнашивание аппаратов и технологического оборудования. Из-за износа деталей ежегодные убытки в мировой промышленности составляют многие миллиарды долларов, поскольку при простое оборудования (связанного с ремонтом) выпуск продукции на предприятии снижается [1]. Износ приносит не только убытки, но и способен довести технику до аварийного состояния. Необходимо отметить, что в России почти все крупные заводы построены и введены в эксплуатацию еще в советское время. К примеру, степень износа оборудования российских нефтеперерабатывающих заводов составляет более 50%. В связи с повсеместным истощением топливных и материальных запасов, а также значительным возрастанием требований к надежности и долговечности оборудования вопрос о поиске мероприятий, способствующих решению проблемы износа, является особенно актуальным.

В настоящее время для увеличения срока службы машин и оборудования, снижения их металлоемкости, большое внимание уделяется решению трибологических проблем на основе методов химико-термической обработки и разнообразных методов модифицирования поверхности изделий. По оценкам специалистов по трибологии, использование уже известных методов в этой области может уменьшить повреждаемость машин на 20–30% [2].

Решение такой проблемы как износ материалов связано с изучением закономерностей структурных превращений, как в поверхностных слоях, так и в зоне контактного взаимодействия. Совокупность этих закономерностей позволяет разрабатывать усовершенствованные методы снижения потерь, связанных с трением и износом. В связи с этим исследования структурных изменений в поверхностных слоях изделий из конструкционных и функциональных материалов триботехнического назначения вызывают глубокий теоретический интерес и имеют важное практическое значение [1].

Так, применение трибологических знаний при конструировании и эксплуатации машин дает большую денежную экономию — изнашивание механизмов при трении связано с огромными капиталовложениями (ремонт оборудования, изготовление запчастей и т. д.). Существуют области промышленности, развитие которых напрямую зависит от уровня решения проблем трения и износа. Например, при бурении нефтяных и газовых скважин глубиной более 5 км, 90% времени расходуется на спускоподъемные операции, связанные с необходимостью замены изношенного бурового оборудования.

Дополнительным основанием для развития трибологии в последние годы стало возрастающее значение глобальных проблем человечества. Связь трибологии с экологической проблемой можно объяснить таким примером: изношенный двигатель внутреннего сгорания по сравнению с исправным на 25–30% повышает степень загрязнения атмосферы выхлопными газами. А снижение уровня шума, порожденного трением или вибрацией машин, способствует сохранению здоровья персонала предприятия.

Изнашивание представляет собой сложный физико-химический процесс, который зависит от состава и качества трущихся поверхностей, от характера контакта, от скорости их взаимного перемещения, вида нагрузки и трения, и многих других факторов. В соответствии с ГОСТ 16429–70 изнашивание можно классифицировать на несколько основных групп: молекулярно-механическое, механическое и коррозионно-механическое. Каждая группа также имеет свои виды (рис. 1) [3].

Термическая обработка — процесс, связанный с нагревом и охлаждением металла, находящегося в твердом состоянии, с целью изменения структуры и свойств без изменения его химического состава. Термической обработке подвергают полуфабрикаты (заготовки, штамповки и т. п.) для улучшения структуры, снижения твердости, улучшения обрабатываемости, а также уже изготовленные детали для придания им требуемых характеристик [4].



Рис. 1. Виды изнашивания деталей [3]

Химико-термическая обработка — это термическая обработка, сочетающая тепловое воздействие с химическим, в результате чего происходит изменение состава и структуры в поверхностных слоях изделия. Большинство промышленных процессов химико-термической обработки включают диффузионное обогащение поверхностных слоев изделий металлами или неметаллами из внешней активной среды, для чего используют газовые, жидкие и твердые среды. Наиболее распространенными видами химико-термической обработки являются цементация (насыщение поверхности углеродом) и азотирование (насыщение поверхности азотом) [4].

Для повышения износостойкости деталей в 3–5 раза на их поверхности с помощью сварки наплавляют слой металла с более высокими характеристиками твердости и прочности. Необходимые свойства металла наплавленного слоя определяются, во-первых, составом основного и дополнительного металлов, а во-вторых, процентным содержанием этих металлов при образовании наплав-

ленного шва. Наплавка может производиться при изготовлении новых деталей и в качестве ремонтно-восстановительных работ. Данный метод существенно увеличивает срок эксплуатации деталей [5].

Одним из распространенных методов борьбы с изнашиванием материала является нанесения слоя смазки на детали, подверженные процессу трения. Основная функция смазочного материала — снижение износа контактирующих элементов. Этот эффект обеспечивается за счет разделения контактирующих тел тонкими слоями смазочной среды.

Несмотря на обилие способов защиты от металлов от износа, на сегодняшний день не существует универсального способа защиты. Каждый из представленных методов имеет свои недостатки, и применяется в определенных эксплуатационных условиях (таблица 1). В связи с этим машины и аппараты химических производств нуждаются в частом ремонте, что, приводит к снижению технологических показателей.

Таблица 1. Недостатки рассмотренных методов борьбы с изнашиванием

Название метода	Недостатки
Термическая обработка деталей	Детали подвержены дефектам и разрушениям: окисление, обезуглероживание, перегрев и пережог металла
Наплавка	Невозможность применения для наплавки деталей значительной толщины
Использование смазок и масел	Метод не используется при абразивном изнашивании подвижных деталей
Химико-термическая обработка	Низкая производительность процесса и громоздкое оборудование

Повышения износостойкости можно добиться за счет формирования на поверхности цветных металлов и сплавов антифрикционных композиционных покрытий, созданных на основе метода плазменного электролитического оксидирования с дальнейшим нанесением фторорганических соединений, что в результате позволяет увеличить износостойкость и коррозионную защиту основного материала в десятки раз.

Сущность метода плазменного электролитического оксидирования заключается в том, что при пропускании тока через границу раздела металл/электролит при определенных условиях создается высокая напряженность элек-

трического поля (10^6-10^7 В/см), вызывающая протекание плазменных микроразрядов на границе раздела электрод/электролит [6].

Результатом действия плазменных микроразрядов является формирование слоя покрытия, состоящего из окисленных форм элементов металла основы и компонентов электролита. В зависимости от режима плазменного электролитического оксидирования и состава электролита можно получать керамические покрытия (антикоррозионные, антинакипные, противозносные, антифрикционные) с уникальными характеристиками и широким спектром практического применения.

Благодаря использованию полимерсодержащих покрытий возможно достигать многократного увеличения износостойкости и срока службы машин. Данный метод не требует применения дорогих высокопрочных сплавов и сложных технологий обработки. Эффект достигается нанесением тонких (0,1–10 мкм) износостойких покрытий на рабочие поверхности деталей, выполненных из недорогих материалов. Износостойкость подобных деталей может быть более высокой, чем изготовленных из специальных сплавов. При этом основной технологический процесс изготовления деталей остается неизменным, добавляется только процесс нанесения покрытия, а его малая толщина не требует изменения величины допусков

на размеры деталей [7]. Формируемые полимерсодержащие покрытия обладают такими защитными характеристиками, как коррозионная стойкость, высокая адгезия к подложке, термостабильность и т. д., что позволяет рассматривать данный метод создания покрытий, как универсальный.

Таким образом, одним из наиболее перспективных способов защиты поверхности металлов от износа является метод плазменного электролитического оксидирования с последующим формированием композиционных фторполимерсодержащих слоев. Благодаря использованию подобных покрытий возможно многократное увеличение износостойкости и срока службы машин.

Литература:

1. Герасимов, С. А., Куксенова Л. И., Лаптева В. Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. — М.: МГТУ, 2002. — 46 с.
2. Лужнов, Ю. М., Александров В. Д. Основы триботехники: учеб. пособие. — М.: МАДИ, 2013. — 136 с.
3. ГОСТ 23.002–78. Обеспечение износостойкости изделий. Трение, изнашивание и смазка. Термины и определения. // StandartGOST. ru. URL: [http://standartgost.ru/g/ГОСТ_23.002–78](http://standartgost.ru/g/ГОСТ_23.002-78) (дата обращения: 15.11.2016).
4. Елагина, О. Ю. Технологические методы повышения износостойкости деталей машин. — М.: Логос, 2009. — 488 с.
5. Коберник, Н. В., Чернышов Г. Г., Михеев Р. С., Чернышова Т. А., Кобелева Л. И. Аргонодуговая наплавка износостойких композиционных покрытий // Физика и химия обработки материалов. — 2009. — № 1. — с. 51–53.
6. Pat. 3293158 United States, МПК7 С 25 D 11/02. Anodic spark reaction processes and articles/ Gruss Leonard L, William Mcneill.; Rabinowitz, Harold N.; filing date 17.09.63; publication date 20.12.66, Bul. N 7. — 8 p.
7. Wlassics, I., Tortelli V. Tetrafluoroethylene telomerization using dibromohaloethanes as telogens // Journal of fluorine chemistry. — 2006. — N 127. — P. 240–248.

Использование микроволнового излучения в нефтехимии

Полищук Тимофей Сергеевич, магистрант;
Череватюк Галина Витальевна, магистрант;
Патрушева Ольга Викторовна, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Проведён анализ научно-технической информации по использованию микроволнового излучения в следующих нефтехимических процессах: пиролиз, крекинг, дегидрирование, изомеризация и конверсия газа. Микроволновое излучение имеет различные технические решения в нефтехимии: подготовка сырья, активация катализатора и воздействие на реакционную зону.

Проблема интенсификации термokatалитических процессов решаются использованием усовершенствованных катализаторов или оптимизацией технологических параметров и конструкций аппаратов, также для этих целей возможно использовать микроволновое излучение (MW). Микроволны были известны уже в 1930 г. и использовались в радарных установках для обнаружения вражеских объектов противника [1]. В последнее время MW представляет собой перспективное направление в нефтехимии, т. к. во многих случаях про-

исходит ускорение скорости реакции, увеличение селективности и выхода продуктов. Это связано с тем, что энергия излучения при воздействии на вещество превращается в кинетическую энергию молекул, в результате, происходит разогрев внутри всего объёма вещества. Эффект воздействия MW сравним с применением катализаторов [2].

В нефтехимических процессах MW может использоваться для нагрева реакционной среды, подготовке исходных реагентов и активации катализатора.

Воздействие MW на реакционную зону

MW позволяет проводить равномерный нагрев во всём объёме вещества, либо осуществить избирательный нагрев частиц мелкодисперсного катализатора, в отличие от стандартных методов нагрева [3].

Для увеличения показателя селективности процесса пиролиза возможно применять MW для нагрева реакционной среды. Разработан процесс пиролиза гексадекана в лабораторном СВЧ-реакторе с мощностью 300 Вт в присутствии кераматов ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [4]. Выявлено, что MW повышают селективность процесса ($\leq 90\%$), чем без него ($\leq 50\%$). Это связано с тем, что процесс пиролиза проходит при высоких температурах ($800\text{ }^\circ\text{C}$) и при стандартных способах нагрева (через стенку) требуется поддерживать высокую температуру во всём объёме реакционного пространства, что вызывает образование побочных продуктов (вторичные/третичные олефины). Но при использовании MW нагреваются частицы самого катализатора и образующиеся продукты на катализаторе диффундируют из-за высокой температуры в более холодную часть реакционного пространства к исходным реагентам, что обрывает протекание побочных реакций [4].

Авторами работы [5] разработан способ термической переработке высокомолекулярного углеродсодержащего сырья с вводом примесей ($\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$) в зону химического превращения, которые нагревают MW. Процесс проводится в жидкой кипящей фракции, что приводит к хаотичному движению частиц мелкодисперсного материала. Разработчики предлагают использовать данный метод для процессов крекинга и пиролиза следующего сырья: мазута, отработанного масла, нефтешлама и т. п. [5]. Недостаток метода — требуется большое количество электроэнергии для нагрева мелкодисперсного материала MW.

Для снижения потерь энергии при воздействии MW на нагрев реакционной зоны научной группой [6] был разработан способ термической переработки углеводородов с комбинированием стандартного и MW нагрева. В данном способе примеси вводят перед зоной реакции, либо в зону реакции и активируют MW, носителем для примесей может использоваться сырьё, либо подготовленная вода. В качестве примесей используют растворимые и нерастворимые твёрдые мелкодисперсные примеси с различным составом: соли металлов (MgCl_2 , CaSO_4 и др.), оксиды металлов (Fe_2O_3), соли неметаллов, оксиды неметаллов, гидроксиды металлов, комплексные соединения [6]. Технические результат — повышение выхода целевых продуктов термической переработки углеродсодержащего сырья. Авторы разработки [6] предложили следующие лабораторные СВЧ установки: GUSN-2K\2460\420 и «СОЛО-2010», промышленный СВЧ-аппарат для обработки различных сред. Также предложена технологическая схема термической переработки угля и мазута с СВЧ-реактором.

Разработчиками [7] предложен метод каталитического дегидрирования бутенов под действием MW на реакци-

онную зону. В результате исследований авторами была найдена оптимальная температура протекания процесса для катализатора K-16У и выявлено, что разработанный СВЧ-реактор энергетически эффективней в 2 раза промышленного адиабатического реактора [7].

Авторами работа [8] разработан способ конверсии метана плазменно-каталитическим окислением с целью получения этилена. Особенность данного метода в том, что активацию катализатора ($\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) проводят MW излучением, за счёт этого удаётся повысить конверсию метана, снижая температуру процесса [8]. Разработан метод конверсии природного газа в водород и углерод на плазмохимической установке с использованием катализатора на основе Fe и Ni, который нагревали MW излучением. Процесс проводился в лабораторной установке, которая состояла из двух камер, в первой камере осуществлялся нагрев катализатора, а во второй инициировался и поддерживался необходимый для осуществления конверсии природного газа СВЧ разряд. Данный метод переработки показывает значительный выход продуктов и высокую степень конверсии метана [9].

СВЧ-реакторы нашли применение в получении мелкодисперсной водо-топливной эмульсии. При действии микроволнового излучения на эмульсию вода (нижний слой) начинает быстро закипать и подниматься к углеводородам (верхний слой), образуя мелкодисперсную наноразмерную эмульсию [10]. Данную технологию получения эмульсии использовали для процесса получения автомобильных топлив применяя для эмульсии вихревой реактор с никелевыми завехрителями. Исходное углеводородное автомобильное топливо смешивают с дистиллированной водой в равных соотношениях, полученную смесь подвергают воздействию MW в проточном реакторе. В качестве сырья использовалось дизельное топливо. Технический результат — упрощение технологического процесса получения углеродсодержащего топлива [11].

Карповым С.А. был предложен метод обработки товарных автобензинов MW. В результате автором было установлено, что воздействие MW повышает октановое число топлива на 1 пункт [12].

Нами был описан процесс изомеризации *n*-гексана в инертной атмосфере в присутствии системы $\text{AlCl}_3\text{-CCl}_4$ с и без использованием MW. Для проведения изомеризации под действием MW использовали реактор CEM Discover Microwave. Установлено, что воздействие MW на реакционную зону повышает конверсию и выход изомеризата, относительно без его использования [13].

Авторами работ [14, 15] была разработана математическая модель электродинамического реактора, которая позволяет изучать технологический процесс с применением СВЧ-реактора. Модель реактора позволяет определять распределение температур в твёрдой и газовой фазах, степень превращения по заданным значениям целевых продуктов процесса дегидрирования бутенов.

Воздействие MW на подготовку сырья и катализатора

Микроволновое излучение позволяет повысить основные показатели процесса за счёт подготовки сырья и катализатора, что было показано при изучении процесса пиролиза [2–5].

Научной группой НИЦ им. Н. Тесла была разработана лабораторная установка пиролиза углеводородного сырья с блоком подготовки воды путём действия MW с мощностью 5–10 кВт [2]. В данной разработке подготовленную воду и прямогонный бензин смешивали в реакторе и проводили пиролиз. Было выявлено, что при проведении пиролиза прямогонного бензина в присутствии предварительно обработанной MW воды приводит к увеличению образования целевых продуктов (этилена, пропилена) и снижению побочных (кокс, тяжёлая смола), относительно процесса без использования MW. Проведение пиролиза газообразного сырья (бутановой фракции и этана) в присутствии предварительно обработанной MW воды показала ту же закономерность, что образование целевых продуктов увеличивается и побочных снижается, относительно процесса без MW. По результатам лабораторных исследований был разработан промышленный СВЧ-реактор [2].

ОАО «Нижнекамскнефтехим» был запатентован способ пиролиза углеводородов в присутствии предварительно обработанного MW водяного пара, который наиболее приближен к промышленному применению. Водяной пар перед подачей на смешение с углеводородами обрабатывали MW с мощностью в диапазоне от 1,0 до 1,6 кВт. Технический результат — увеличение выхода целевых продуктов, снижение коксообразования и выхода тяжёлой смолы пиролиза. Изобретение может быть использовано

для пиролиза прямогонного бензина, бутановой фракции и этана. Недостатком способа являются большие затраты на электроэнергию для предварительной обработки воды MW [16].

Авторами работа [17] разработан процесс каталитического пиролиза углеводородного сырья в трубчатом реакторе в присутствии каталитической насадки из ферромагнитного сплава, материал катализатора и сырьё перед поступлением в реакционную зону подвергался воздействию MW [17]. Данный способ позволяет в несколько раз снизить выход кокса при пиролизе, однако сырьё имеет переменный состав, поэтому этот метод ограничен в промышленном применении.

Выход целевых продуктов пиролиза и дегидрирования углеводородного сырья возможно регулировать путём ввода в предварительно подготовленную воду-разбавления неорганических соединений в виде солей или оксидов металлов, либо меняя соотношение и тип добавок [18].

Промышленные ограничения методов с использованием обработки воды MW заключаются в том, что не во всех процессах нефтехимии используется пар-разбавления и необходимы большие затраты на подготовку MW воды. Поэтому возможно комбинировать стандартный и микроволновый нагрев для подготовки пар-разбавления.

Таким образом, проведённый анализ научно-технической информации показывает, что в последнее время активно исследуются возможности использования MW для интенсификации процессов крекинга, пиролиза, дегидрирования, изомеризации и конверсии газов. Вместе с тем для термических и термокаталитических процессов переработки углеводородного сырья разрабатывают СВЧ-реакторы для лабораторного и промышленного применения.

Литература:

1. Рахманкулов, Д.Л., Шавшукова С.Ю., Даминов Р.Р. и др. Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах // Российский химический журнал об-ва им. Д.И. Менделеева. — 2008. — № 4. — с. 136–141.
2. Румянцев, А.И., Иванов В.В., Мюллер Р.Ф. и др. Применение СВЧ-реакторов в нефтехимии // Экспозиция нефть газ. — 2009. — № 2. — с. 16–18.
3. Каримов, О.Х., Даминов Р.Р., Касьянова Л.З. и др. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 4. — с. 801–805.
4. Болтов, В.А., Черноусов Ю.Д., Удалов Е.И. и др. Особенности проведения высокотемпературных химических реакции под действием сверхвысокочастотного поля // Вестник НГУ. Серия: Физика. — 2009. — № 2. — с. 78–83.
5. Способ термической переработки высокомолекулярного углеродсодержащего сырья в более лёгкие соединения [Текст]: пат. 2385344 Рос. Федерация: МПК С 10G9/00; С 10G9/36 / С; С 11G9/18 / Пармон В.Н., Танащев Ю.Ю., Удалов Е.И. и др.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. — № 2008130755/07; заявл. 24.07.2008; опубл. 27.03.2010, Бюл. № 9. — 10 с.
6. Способ термической переработки высокомолекулярного углеродсодержащего сырья в более лёгкие соединения [Текст]: пат. 2468065 Рос. Федерация: МПК С 10G9/00; С 10G9/36 / Мюллер Р.Ф., Лыжин С.А., Ольшанская В.П. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский центр имени Николы Тесла». — № 2010150181/04; заявл. 07.10.2010; опубл. 27.11.2012, Бюл. № 33 — 13 с.

7. Рахманкулов, Д. Л., Шавшукова С. Ю., Мамлеев И. Р. и др. Применение микроволновой техники в лабораторных исследованиях и промышленности (Обзор) // Журнал прикладной химии. — 2002. — № 9. — с. 1409–1416.
8. Способ конверсии метана плазменно-каталитическим окислением и устройство для его осуществления [Текст]: пат. 2315802 Рос. Федерация: МПК С 10G15/12; С 07C2/08; С 07C2/84; Н 05Н1/46 / Блинов Л. М., Долгопатов А. В., Кустов Л. М.; заявитель и патентообладатель Блинов Л. М., Долгопатов А. В., Кустов Л. М. — № 20041022193/04; заявл. 28.01.2004; опубл. 27.01.2008, Бюл. № 5. — 8 с.
9. Чигодаева, Д. В., Шиянин В. П. Цыбенова Н. А. Плазмохимическая установка для конверсии природного газа в углерод и водород / Вестник науки Сибири. — 2012. — № 4. — с. 60–65.
10. Способ приготовления мелкодисперсной эмульсии в органической среде [Текст]: пат. 2349631 Рос. Федерация: МПК С 10L1/32; В 82В3/00 / Коваленко К. В., Кривохижа С. В., Чайков Л. Л.; заявитель и патентообладатель Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН. — № 2007142524/04; заявл. 20.11.2007; опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8 — 5 с.
11. Способ получения углеводородного автомобильного топлива [Текст]: пат. 2545059 Рос. Федерация: МПК С 10L1/32; С 07C217/82; В 01J19/00 / Щукин В. А.; заявитель и патентообладатель Щукин В. А. — № 2013122942/04; заявл. 20.05.2013; опубл. 27.03.2015, Бюл. № 9 — 3 с.
12. Карпов, С. А. Исследование микроволновой обработки автомобильных топлив // Нефтегазовое дело. — 2007. — № 1. — с. 1–16.
13. Патрушева, О. В., Павлова К. А., Полищук Т. С. Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием // Стерлитамак: УГНТУ. — 2015. — Т. 1. — с. 137–139.
14. Шулаев, Е. А., Шулаев Н. С., Феоктистов Л. Р. Моделирование технологических процессов в электродинамическом каталитическом реакторе // Башкирский химический журнал. — 2011. — № 2. — с. 111–115.
15. Шулаев, Е. А., Шулаев Н. С. Моделирование процесса дегидрирования бутенов в СВЧ поле // Башкирский химический журнал. — 2006. — № 3. — с. 86–89.
16. Способ пиролиза углеводородов в присутствии водяного пара [Текст]: пат. 2400522 Рос. Федерация: МПК С 10G9/36 / Минихаонв Р. Н., Бусыгин В. М., Гильманов Х. Х. и др.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Нижнекамснефтехим». — № 2009100513/04; заявл. 11.01.2009; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 27. — 4 с.
17. Способ получения низших олефинов [Текст]: пат. 2169167 Рос. Федерация: МПК С 10G11/02 / Бухаркин А. К., Калинин В. Н., Крылов Б. С. и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Компания «РОТАН». — № 2000102699/04; заявл. 07.02.2000; опубл. 20.06.2001, Бюл. № 17. — 6 с.
18. Способ дегидрирования и пиролиза углеводородного сырья [Текст]: пат. 2415901 Рос. Федерация: МПК С 10G9/00; С 10G9/36 / Мюллер Р. Ф., Иванов В. В., Ярулин Р. Ф. и др.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский центр им. Н. Тесла». — № 2009123084/04; заявл. 16.06.2009; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10. — 5 с.

Перспективы применения отходов сельскохозяйственных культур в производстве полимерных композитов

Прищенко Наталья Александровна, магистрант;
Заболотная Анна Михайловна, магистрант;
Руденко Александр Андреевич, магистрант;
Ярыгин Дмитрий Владимирович, магистрант;
Дорожкин Виталий Павлович, магистрант;
Гулая Юлия Васильевна, студент;
Дворницин Алексей Анатольевич, студент;
Лим Любовь Андреевна, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Полимерные композиты с лигноцеллюлозными наполнителями являются современными перспективными материалами, уверенно завоевывающими рынки мира. Особое внимание исследователей уделяется наполнителям на основе многотоннажных сельскохозяйственных отходов как дешевого возобновляемого ресурса, отличающегося разнообразием свойств. Показано, что композиты с шелухой гречихи обладают приемлемыми физико-механическими и потребительскими свойствами. Сделана попытка выявить взаимосвязь между прочностными свойствами композитов с наполнением из различных сельскохозяйственных культур и их компонентным составом (целлюлоза, лигнин).

Истощение ископаемых источников сырья, неблагоприятные изменения климата, рост численности населения, загрязнение окружающей среды и другие факторы требуют обеспечения механизмов устойчивого развития и являются главными стимулами развития биоэкономики, основанной на применении возобновляемых источников сырья и технологиях их переработки.

Для многих стран вопрос переработки сельскохозяйственных отходов является актуальным по причине того, что ежегодно увеличиваются объемы отходов, нерациональная утилизация и захоронение которых приводят к тяжелым экологическим последствиям, негативно сказывающимся на дальнейшей эксплуатации почвы. Улучшение экологической ситуации в агропромышленном секторе может быть достигнуто при согласованных действиях сельхозпроизводителей, разработчиков «зеленых» технологий, а также внедрением в производства механизмов и методов рационального природопользования.

Разработаны государственные программы [1, 2], направленные на внедрение в агропромышленном комплексе современных ресурсосберегающих технологий глубокой переработки сельскохозяйственного и пищевого сырья, вторичных сырьевых ресурсов, обеспечивающих высокую эффективность производств, повышение качества, создание социально значимой продукции с функциональными свойствами, способствующей импортозамещению и усилению конкурентных позиций отечественных производителей.

Логическим продолжением внедрения «зеленых технологий» являются технологии комплексной переработки отходов сельскохозяйственного производства, не имеющих пищевого или кормового значения. С этой точки зрения перспективным ресурсом является шелуха (лузга, плодовые оболочки зерна) гречихи (ШГ). В России средне-

годовой объем производства гречневой крупы составляет 285,1 тыс. тонн. Доля ШГ от общей массы зерна составляет около 20%. Расчеты показывают, что ежегодно образуются порядка 57 тыс. тонн лузги гречихи [3]. ШГ является ценным лигноцеллюлозным сырьем, содержащим полифенольный комплекс, лигнин, минеральные вещества [4], однако в настоящее время широкого практического применения научные разработки по переработке ШГ не находят. В любой технологии переработки ШГ (извлечения полифенольных веществ, полисахаридов, получения лигнина) остается значительная масса технологических отходов, которая также требует утилизации. В то же время, любые лигноцеллюлозные отходы, полученные при переработке ШГ, могут быть использованы как наполнитель для древесно-полимерного композиционного (ДПК) материала.

Тема исследований ДПК весьма актуальна, поскольку данный материал, основанный на смешении термопластичных полимеров и частиц древесного происхождения, стремительно набирает популярность на мировом рынке и в России. Даже в Америке, где этот продукт получил первоначальное продвижение, спрос еще не достиг точки насыщения.

Наша работа посвящена получению полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и шелухи гречихи и изучению его свойств.

В результате проведения экспериментальных исследований были установлены зависимости физико-механических показателей ДПК (предел прочности при растяжении и модуль упругости) от содержания наполнителя в полимерной матрице и размера частиц шелухи гречихи. Максимальное значение предела прочности при растяжении составляет 21,75 МПа.

Изучена плотность полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и ШГ, данный показатель

варьируется в пределах от 0,9 до 1,1 г/см³ в зависимости от содержания наполнителя в композите.

Полученные экспериментальные данные испытания на водопоглощение показывают, что композиты с ШГ в качестве наполнителя воду впитывают незначительно. Водопоглощение возрастает соответственно со степенью наполнения и составляет 0,73–1,35% после 24 часов погружения в воду.

Климатические испытания ДПК, проведенные в течение трех месяцев, показали, что данный материал является устойчивым к погодным воздействиям.

В результате проведенных нами исследований установлено, что полимерный композиционный материал на основе полиэтилена и шелухи гречихи обладает приемлемыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, а, следовательно, может быть использован как финальная стадия безотходной комплексной технологии переработки шелухи гречихи.

Конечные свойства ДПК зависят как от свойств наполнителя (морфологии, химии поверхности, химического состава), так и от свойств полимерной матрицы (природы и функциональности). Химический состав наполнителя имеет значительный вклад в смачиваемость и адгезию в композиционных материалах. Существуют противоречивые свидетельства о влиянии химического состава наполнителя на механические свойства композитов. Например, сообщалось, что для композита с наполнителем с низким содержанием целлюлозы характерны высокие значения прочностных характеристик [5]. С другой стороны, было установлено, что удаление лигнина из древесных во-

локон приводит к хорошей адгезии на границе раздела фаз с полимерной матрицей, что в свою очередь обеспечивает высокие механические свойства [6]. Тем не менее, авторы исследования [7] сообщили, что химический состав наполнителя не имеет непосредственного влияния на механические свойства композитов.

В связи с этим представляет интерес выявить зависимость между механическими свойствами ДПК, не содержащих компатибилизаторов и технологических добавок, и компонентным составом наполнителя. Учитывая многообразие наполнителей и состава, использовались собственные и литературные данные (см. табл. 1).

Основная сложность заключалась в том, что данные о компонентном составе растительного сырья, приведенные в разных источниках, могут отличаться на порядок, что, вероятно, вызвано не только нестабильностью состава в зависимости от условий произрастания, фазы вегетации и прочих факторов, но и различием в методиках определения компонентного состава.

Установлено, что наибольшие значения предела прочности имеют ДПК с волокнистыми наполнителями (кенаф, джут, лен, конопля, банан), что вполне объяснимо перераспределением нагрузки на волокно. При этом для этих же наполнителей характерны высокие значения содержания целлюлозы (56–2%). Однако для композитов с рами (крапивы китайской), ананаса и сизаля характерны средние значения прочностных характеристик, при сопоставимых содержаниях целлюлозы и лигнина. В ряду изученных наполнителей резко выделяются кокос и шелуха гречихи, имеющие в своем составе

Таблица 1. Физико-механические свойства ДПК, компонентный состав наполнителя

Тип наполнителя	Состав*	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	Компонентный состав наполнителя, %		
				Целлюлоза	Лигнин	Лит.
	ШГ/ПП					
Кенаф	30	44,0	1,22	72,0	9,0	[8]
Джут	30	40,0	4,80	66,0	12,0	
Конопля	30	33,0	2,30	68,0	10,0	
Банан	30	32,0	4,30	56,0	7,0	
Ячмень	40	29,0	-	39,0	22,0	[9]
Багасса	30	27,0	0,19	55,3	21,0	[10]
Кокос	20	27,0	2,60	37,5	42,0	[8]
Ананас	30	26,0	3,81	81,0	12,7	
Пшеница	40	25,5	1,37	51,0	19,5	[11]
Лен	30	36,0	4,30	71,0	2,2	[8]
Рами	20	22,0	-	72,4	0,6	
Рисовая шелуха	40	22,0	1,57	48,9	19,1	[10]
Кукуруза	30	21,0	0,17	46,5	14,2	[8]
Древесная мука	40	22,0	-	42,0	31,0	[9]
	ШГ/ПЭ					
Сизаль	20	25,5	3,50	65,0	9,9	[12]
Шелуха гречихи	20	21,8	0,85	29,4	34,7*	[13]

Примечания: * — обозначения: ПП — полипропилен, ПЭ — полиэтилен

порядка 40 % лигнина, при этом механические свойства композитов на их основе имеют средние значения. Таким образом, ранее высказанное предположение о том, что химический состав наполнителя не оказывает непосредственного влияния на механические свойства композита, подтверждается.

Литература:

1. Стратегическая программа исследований Технологической платформы БиoТех2030 // Научно-техническое некоммерческое партнерство «Технологическая платформа БиoТех2030». URL: http://biotech2030.ru/wp-content/uploads/2015/02/СПИ_22.04.15.pdf (дата обращения: 12.12.2016).
2. Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года // Гарант. Ру Информационно-правовой портал. URL: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70068244> (дата обращения: 12.12.2016).
3. Российский рынок гречихи и гречневой крупы в 1990–2013 гг., в январе 2014 года // Экспертно-аналитический центр агробизнеса «АБ-Центр». URL: <http://ab-centre.ru/articles/rossiyskiy-gynok-grechih-i-grechnevo-y-krupy-proizvodstvo-grechih-i-proizvodstvo-grechnevo-y-krupy-eksport-grechih-i-ceny-na-grechihu-ceny-na-grechnevu-y-krupy-potreblenie-grechnevo-y-krupy> (дата обращения: 12.12.2016).
4. Шкорина, Е. Д. Состав и комплексная переработка отходов производства гречихи // дисс. ... кандидата хим. наук: 03.00.16: защищена 06.11.2007. — Владивосток, 2007. — 157 с.
5. Han, G., Shiraishi N. Composites of wood and polypropylenes // Mokuzai Gakkaishi. — 1990. — Vol. 36. — P. 976–982.
6. Beg, M. D. H., Pickering K.L. Composites of wood and poly Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites propylenes // Polym. Degrad. Stability. — 2008. — Vol. 93. — P. 1939–1946.
7. Kazayawoko, M., Balatinecz J., Woodhams R., Law S.. Effects of wood fiber surface chemistry on the mechanical properties of wood fiber polypropylene composites // J. Polym Mater Polym Mater. — 1997. — Vol. 37. — P. 237–261.
8. Faruk, O., Bledzki A.K., Fink H., Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 // Progress in Polymer Science. — 2012. — Vol. 37. — P 1552–1596.
9. Bledzki, A. K., Mamuna A. A., Volk J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties // Composites Science and Technology. — 2010. — Vol. 70, N 5. — P. 840–846.
10. Nourbakhsh, A., Ashori A., Tabrizi A.K. Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish // Composites Part B: Engineering. — 2014. — Vol. 56. — P. 279–283.
11. Ashori, A., Nourbakhsh A., Mechanical behavior of agro-residue-reinforced polypropylene composites // Journal of Applied Polymer Science. — 2008. — Vol. 111, N 5. — P. 2616–2620.
12. Nourbakhsh, A., Ashori A. Wood plastic composites from agro-waste materials: Analysis of mechanical properties // Bioresource Technology. — 2010. — Vol. 101, N 7. — P. 2525–2528.
13. Вураско, А. В., Минакова А. Р., Гулемина Н. Н., Дриккер Б. М. Физико-химические свойства целлюлозы, полученной окислительно-органо-сольвентным способом из растительного сырья // Материалы интернет-конференции «Леса России в XXI веке». URL: <http://spbftu.ru/science/internet-conference> (дата обращения: 12.12.2016).

Проблемы промышленного производства изопрена

Пугачева Наталья Викторовна, магистрант;
Ануфриев Александр Вячеславович, ассистент;
Филимонцев Евгений Анатольевич, студент;
Лебедев Федор Сергеевич, магистрант
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Данная статья посвящена основным промышленным способам производства изопрена. Рассмотрены основные проблемы различных видов синтеза и методов выделения из фракции C₅ пиролиза.

Изопрен (2-метил-1,3-бутадиен) — один из важнейших мономеров промышленности синтетических каучуков. Молекула изопрена входит в состав и синтетического, и натурального каучуков. Остаток молекулы входит в состав некоторых природных соединений, например, изопреноидов и терпеноидов. Синтетический изопреновый каучук не уступает натуральному по физическим свойствам. Он обладает широким диапазоном рабочих температур от — 50 °С до +80 °С, хорошей стойкостью к истиранию и прочностью на разрыв.

Принципиально есть два пути производства изопрена:

- химические способы синтеза
- выделение изопрена из фракции углеводородов C₅ пиролиза.

В промышленности освоены шесть методов химического синтеза изопрена [1]:

- из изобутилена и формальдегида;
- дегидрированием изопентана;
- окислительным дегидрированием изопентана;
- из пропилена;
- из ацетиленов и ацетона;

— жидкофазным окислением углеводородов.

Почти каждый из перечисленных методов существует в нескольких технических вариантах [1]. Одной из причин такого многообразия методов получения изопрена, в первую очередь, является возможность использования различного сырья.

К качеству изопрена предъявляются [2] очень жесткие требования (таблица 1). Это связано с проведением полимеризации в присутствии комплексных катализаторов. Основным недостатком использования химического синтеза для получения изопрена является образование побочных продуктов, количество которых достигает 0,5 т/т изопрена. [1] Поэтому в каждом из перечисленных способов получения необходимо проводить очистку изопрена до достижения требуемой чистоты, что увеличивает количество стадий, и, следовательно, себестоимость синтезируемого продукта. Нередко каждая отдельная стадия проводится в отдельном аппарате, что в свою очередь, ведет к увеличению металлоемкости, и как следствие, к возрастанию капитальных затрат на конструирование схемы получения.

Таблица 1. Требования к товарному изопрену

Компонент	Доля компонента, % (масс.)
Изопрен	≥ 99,0
Бутены и пентены	≤ 1,0
Метилаль	≤ 0,0008
Циклопентадиен-1,3	≤ 0,0001
-ацетиленовые углеводороды	≤ 0,0002
Карбонильные соединения	≤ 0,0003
Сернистые соединения	≤ 0,0002
Перекисные соединения	≤ 0,0005

Наряду с методами химического синтеза изопрена в промышленности существует способ получения изопрена путем его выделения из побочных продуктов пиролиза. Выделение изопрена из фракции углеводородов C₅ пиролиза возможно при проведении следующих процессов:

- классическая ректификация;
- экстрактивная ректификация;
- экстракция.

Согласно литературным данным, возможно выделение изопрена из фракции C₅ пиролиза при помощи класси-

ческой ректификации [3]. Современные ректификационные колонны, содержащие в одном блоке сотни тарелок, обеспечивают возможность четкого разделения веществ с разницей температур кипения до нескольких градусов. Как видно из таблицы 2, температуры кипения основных компонентов фракции C₅ отличаются незначительно. Кроме того, некоторые компоненты фракции образуют с изопреном азеотропную смесь [4], разделение которой при помощи традиционной ректификации невозможно.

Тем не менее, отделить низко- и высококипящие фракции от средней с помощью обычной ректификации представляется возможным. Существуют патенты [3–6] 50–60-х годов, в которых для процессов очистки изо-

прена от побочных продуктов синтеза и выделения изопрена из пиролизных фракций применяется обычная ректификация как одна из стадий многостадийного процесса.

Таблица 2. Температуры кипения компонентов фракции C₅ пиролиза

Компонент	Содержание в смеси, % (масс) [7]	T _{кипения} , °C [8]
Изопентан	10,83	27,8
Н-пентан	18,64	36,1
Циклопентан	2,31	49,3
2-метилбутен — 1	4,43	31,2
Пентен-1	2,76	30,0
2-метилбутен — 2	1,89	38,6
Изопрен	15,93	34,1
Циклопентадиен	25,83	41,3
Транс — пентадиен — 1,3	5,94	42,0
Цис-пентадиен — 1,3	3,61	44,1
Пентадиен — 1,4	1,26	26,0

Для решения проблемы неделимости азеотропа возможно использование экстрактивных ректификационных колонн или экстракторов.

Выделение изопрена из фракции C₅ пиролиза при помощи жидкостной экстракции имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционной ректификацией. Если при традиционной ректификации эффективность разделения зависит от относительной летучести разделяемых компонентов, то при экстракции все зависит от химических свойств веществ. Таким образом становится возможным разделение азеотропной смеси. Недостаток экстракции состоит в невысокой селективности экстрагентов по отношению к изопрену.

Как было упомянуто выше, некоторые компоненты пиролизной фракции образуют между собой азеотропные смеси, разделение которых малоэффективно и часто практически невозможно обычной ректификацией из-за близких температур кипения. При разделении подобных смесей широкое применение находят азеотропная и экстрактивная ректификация [9]. Эти процессы разделения основаны на изменении относительной летучести между компонентами смеси путем введения в систему разделяющего агента.

В случае азеотропной ректификации вводится низкокипящий летучий агент, который образует с одним или несколькими компонентами исходной системы азеотропные смеси, которые при ректификации отбираются в виде дистиллята. Метод экстрактивной ректификации заключается в проведении ректификации с практически нелетучими разделяющими агентами, или имеющими значительно меньшую относительную летучесть, чем компоненты заданной смеси. В процессах экстрактивной ректификации практически весь разделяющий агент отводится с кубовой жидкостью, а в дистиллят обычно попадает в очень небольших количествах [10].

В нефтехимической технологии азеотропная ректификация применяется преимущественно для выделения аренов из смесей с насыщенными углеводородами, а также для очистки аренов [9]. Применительно к задаче разделения углеводородов C₅ по классам предложено вести процесс азеотропной ректификации с использованием в качестве разделяющих агентов метанол, метилформиат и др [4]. Однако в промышленности метод экстрактивной ректификации оказался наиболее эффективным [3]. Одним из преимуществ экстрактивной ректификации по сравнению с азеотропной является возможность создания высокой концентрации растворителя в колонне, что повышает селективность и эффективность разделения. При азеотропной же ректификации содержание растворителя в системе определяется составом азеотропов и часто недостаточно велико, что снижает эффективность разделения.

Растворители, применяемые при экстрактивной ректификации, характеризуются более высокой селективностью, чем азеотропообразующие компоненты [9]. В качестве основных разделяющих агентов для проведения процесса рекомендуется [11], [4] использовать диметилформамид (ДМФА), N метилпирролидон, ацетонитрил. Также возможно использовать ацетон и фурфурол [3], N-формилморфолин [9]. Таким образом, наиболее перспективный путь решения проблемы выделения изопрена из фракции C₅ пиролиза — это экстрактивная ректификация.

Процесс экстрактивной ректификации для выделения изопрена из пиролизных фракций изучался в работах 1960–1970-х годов [3]. Первые предложения о техническом применении ДМФА для разделения смесей углеводородов C₅ методом экстрактивной ректификации были сделаны в конце 1950-х годов Сарно (фирма Шелл, США) и Кофманом с сотрудниками. В СССР метод экстрактивной ректификации с ацетонитрилом (водным и безводным)

изучался также в НИИМСК, на опытной установке производительностью 100 кг изопрена в час Павловым, Лехиным и др. Этот метод реализован в США на заводах фирм Эссо и Атлантик Ричфилд, а также на заводах фирмы

Шелл в США и в других странах. В настоящее время процесс комплексной переработки С5 фракции с выделением изопрена и дициклопентадиена разработан и испытан на пилотной установке в ОАО НИИ «Ярсинтез» [12].

Литература:

1. Платэ, Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров. — М.: Наука, 2002. — 696 с.
2. Лапидус, А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. Учебное пособие. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. — 450 с.
3. Огородников, С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. — Л.: Химия, 1973. — 296 с.
4. Паушкин, Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. Углеродное сырье и продукты его окисления. — М.: Химия, 1973. — 448 с.
5. Пат. 2851505 А США, С07С7/05; С07С7/06. Purification of isoprene / Gulf Research Development Co; опубл. 09.09.1958 — 7 с.
6. Пат. 2522640 А США, С07С7/09. Separation of hydrocarbon gases at low temperatures / PETROCARBON LTD; опубл. 19.09.1950 — 5 с.
7. Мухина, Т. Н., Баранов Н. Л., Бабаш С. Е., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. — М.: Химия, 1987. — 240 с.
8. Никольский, Б. П. Справочник химика. — М.: Химия, 1966. — 1072 с.
9. Проскуряков, В. А., Дробкин А. Е. Химия нефти и газа. — СПб.: Химия, 1995. — 448 с.
10. Коган, В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. — Л.: Химия, 1971. — 432 с.
11. Weissrnel, K., Arpe H. Industrial Organic Chemistry. — Weinheim: Wiley-VCH, 2003. — 499 p.
12. Процесс комплексной переработки С5-фракции пиролиза с выделением изопрена и дициклопентадиена [Электронный ресурс] // Ярсинтез. URL: yarsintez.ru/media/nil_7process3.pdf/ (дата обращения: 15.12.2016).

Технологии производства волокнистых материалов из полипропилена и перспективы их применения в качестве нефтесорбентов

Руденко Александр Андреевич, магистрант;

Дорожкин Виталий Павлович, магистрант;

Ярыгин Дмитрий Владимирович, магистрант;

Гулая Юлия Васильевна, студент;

Дворницин Алексей Анатольевич, студент.

Лим Любовь Андреевна, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Рассмотрены технологии производства волокнистых материалов на основе полипропилена. Охарактеризованы их основные преимущества в качестве сорбционных материалов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Описаны перспективные российские технологии для получения волокнистых материалов из термопластов.

Использование полипропилена (ПП) для производства нетканых материалов постоянно растет. Особенности ПП определяются сочетанием эластичных свойств и высокой прочности волокон. Современные технологии позволяют преодолеть его традиционные недостатки: низкую устойчивость к УФ излучению, низкую морозостойкость, плохую окрашиваемость. Главное достоинство ПП — низкая плотность волокна, значительно ниже, чем у других синтетических волокон. ПП активно применяется как упаковочный материал (биг-бэги, вагонные вкладыши, мешки, чехлы), но особенно динамично

развивается сегмент нетканых ПП материалов технического и санитарно-гигиенического направления [1]. По объемам производства ПП уступает только полиэтилену, при этом по состоянию на 2015–16 гг. в мире наблюдается перепроизводство ПП, следовательно, динамика цен будет благоприятной для потребителей.

В такой ситуации можно и нужно разрабатывать и рассчитывать на перспективу мероприятия по ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (далее ЛАРН) с использованием нетканых материалов на основе ПП. Нетканые материалы на основе ПП уже сейчас

нашли широкое применение в качестве сорбирующего материала/изделий для очистки от нефти и нефтепродуктов при аварийных и эксплуатационных загрязнениях окружающей среды и признаются наиболее перспективными, например, в технических документах некоммерческой ассоциации владельцев танкерного флота и их страховщиками [6].

Среди технологий производства нетканых ПП материалов можно выделить следующие широко распространенные технологии.

Спандонд (англ. spunbond) — формирование бесконечной нити из расплава фильерным способом, с последующим вытягиванием в струе воздуха. Полученные волокна затем укладываются и скрепляются иглопробивным или водоструйным скреплением, либо термоскреплением на каландре или горячим воздухом, реже применяется скрепление химическим связующим.

Главным образом преимуществом при этом является исключение операций подготовки волокнистого сырья и

чесания волокон. Кроме того, такой способ позволяет получать холст особой структуры, состоящей из нитей, что определяет более высокие свойства получаемых нетканых полотен по следующим показателям: разрывная нагрузка, изгибостойкость, стойкость к истиранию.

Процесс формирования холста включает следующие основные операции:

- подача полимерного сырья в виде гранул к плавильному устройству (плавильной головке или экструдеру),
- плавление полимера и фильтрование расплава,
- распределение и дозированная подача расплава к фильерному комплексу,
- формирование бесконечных нитей,
- аэродинамическая вытяжка нитей горячим или холодным сжатым воздухом,
- образование холста за счет укладки нитей на приемную поверхность.

Схематично процесс фильерного способа производства нетканых материалов представлен на рисунке 1.

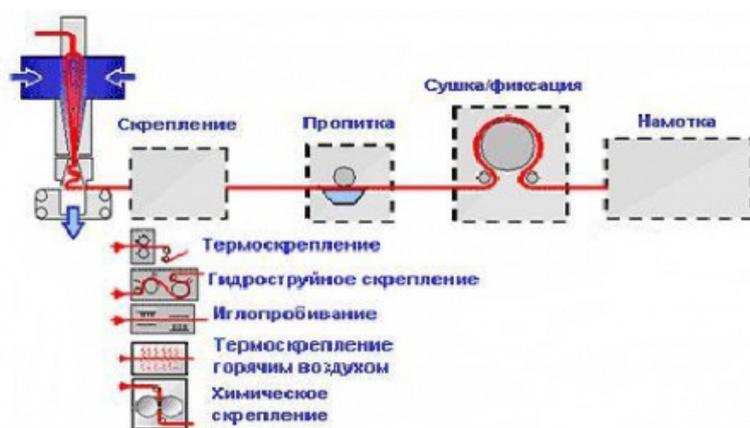


Рис. 1. Процесс фильерного способа производства нетканых материалов [4]

В технологии спанбонд можно использовать различные полимеры: полипропилен, полиэтилентерефталат, полиамид и другие, но именно изотактический полипропилен получил наибольшее распространение, так как позволяет получать полотна с максимальной плотностью укладки волокон и обеспечивает высокую выработку волокон из одного килограмма полимера. По данной технологии получают различные виды геотекстиля, укрывные материалы для сельского хозяйства и изделия санитарно-гигиенического назначения.

Мелтблаун — одностадийная технология получения полотна фильерно-раздувным методом аналогично материалу Спанбонд, но принципиальное отличие в производстве этих двух материалов состоит в отсутствии стадии вытягивания в процессе производства материала Мелтблаун [5]. Расплавленный полипропилен, проходя сквозь отверстия в фильере, подхватывается горячим воздухом и укладывается прямо на конвейерное полотно. В

этот момент полипропилен застывает и образуется материал, состоящий из микроволокон толщиной от 1 до 5 микрон, скрепленный между собой за счет склеивания не до конца застывших волокон (см. рисунок 2). Материал, полученный по технологии мелтблаун, относится к микроволокнам, приятен на ощупь и используется для изготовления фильтров, сорбентов и изделий санитарно-гигиенического назначения.

Особенностью инновационной технологии Струтто, отличающей этот метод производства объемных нетканых материалов от ранее существующих, является вертикальная укладка волокон. При этом слои, расположенные перпендикулярно, дополнительно закрепляют 2 горизонтальные прослойки. Эта технология позволяет образовывать внутри ткани воздушное пространство, поглощающее звуковые колебания и сохраняющее тепло. Получаемые материалы отличаются от аналогов повышенной устойчивостью к деформациям, упругостью, более высокой

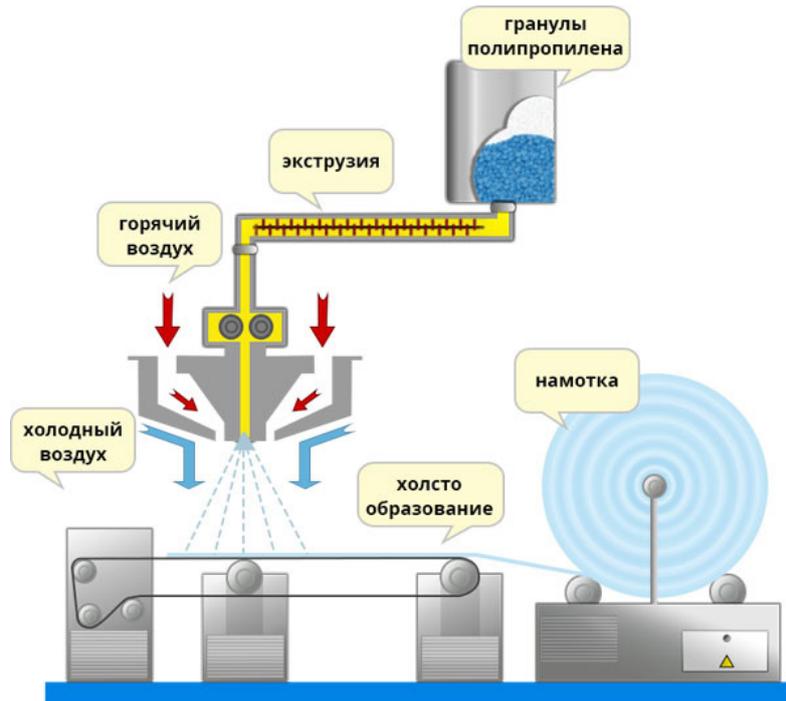


Рис. 2. Процесс производства нетканых материалов по технологии мелтблаун [5]

объемностью при стандартных плотностях (см. рисунок 3) [9].

Производители нефтесорбирующих материалов, произведенных по технологии Струтто, заявляют об их повышенной способности к регенерации — 500 циклов отжима [7].

В РФ по данной технологии выпускаются сорбенты Мегасорб и Гигасорб [2].

Основная проблема заключается в том, что для получения нетканых материалов на основе ПП по вышеперечисленным технологиям требуется высококачественное сырье. Так, согласно [8] для технологии Спандонд применяются следующие отечественные марки полипропилена:

- бален 01270, бален 01350 и бален 01260 (ОАО «Уфаоргсинтез»);
- 21230Д-16К, 21270Д-16К и 21350Д-16К (ОАО «Томскнефтехим»);

— PP1362S, PP1362R, PP1365S (ОАО «Нижнекамскнефтехим») (указаны только марки, выпуск которых налажен в данный момент).

Для производства фильерно-раздувного материала (мелтблаун) применяется специальная марка ПП. Здесь необходимо очень высокое значение ПТР — до 800–1500 г/10 мин. Этого добиваются введением в ПП на стадии производства модификаторов вязкости расплава (например, пероксидов диалкильного типа). Для производства данного вида нетканых материалов отечественные производители ничего предложить не могут. Теоретически можно применять марку PP1362S (ОАО «Нижнекамскнефтехим»), но данных об успешности подобного применения на сегодняшний момент нет. Среди перспективных марок ПП можно упомянуть:

- PP1460R, PP1461S, PP1461R, PP1462R (ОАО «Нижнекамскнефтехим»);

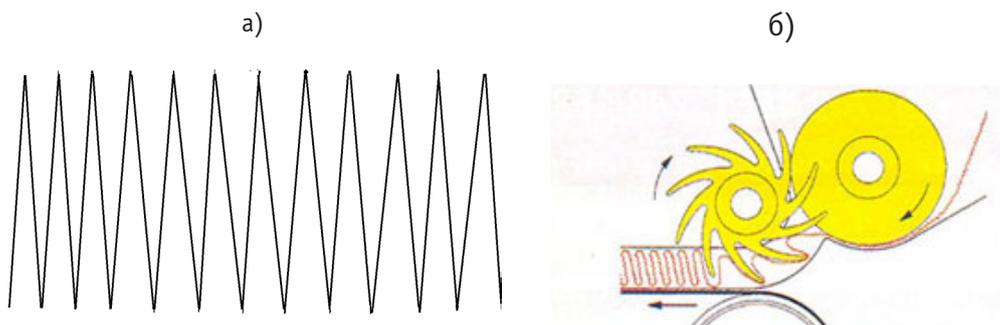


Рис. 3. Структура (а) и схема укладки (б) волокна по технологии Струтто

— PPG1250-20Y, PPG1250–20, PPG1380–20 (ООО «Ставролен») [8].

В технологии Струтто в качестве основного наполнителя (80–70%) можно использовать регенерированные волокна (практически любые натуральные и искусственные), но в качестве связующего (20–30%) используется высококачественный первичный полипропилен.

Учитывая, что сорбционные материалы (даже многократно регенерируемые) имеют ограниченный срок службы, использование высококачественного первичного сырья следует исключить или свести к минимуму. С этой точки зрения большие перспективы имеют устройства и технологии [10–14], в которых возможна переработка не только марочных термопластов, но и промышленных и бытовых отходов термопластичных материалов с выходом волокнистого материала, пригодного для получения нефтесорбентов. Суть технологии достаточно проста и состоит в том, что формование волокна происходит под действием центробежных сил на пределе температуры текучести. Расплавы термопласта подаются во вращающийся реактор, при этом капли, срывающиеся с края реактора, образуют волокна, диаметр и длина которых зависят в основном от температурного режима в реакторной камере и скорости вращения. Получается ватоподобный материал, с хаотично переплетенными и скрепленными волокнами разной толщины, каплями полимера, утолщениями и жгутами. Сшитая структура обеспечивает достаточную жесткость и устойчивость к сминанию. По этой (или аналогичной) технологии, по-видимому, получают популярные сорбенты Ирвелен-М 1 и Ирвелен-М 2 [3], которые в отчете Национального исследовательского агентства США за 2010 г. признаны лучшими по комплексу показателей [15]. Очевидно, что данные установки имеют большой потенциал не только для переработки отходов полипропиленовых изделий, но и пригодны для переработки промышленных отходов ПП, так называемых переходных и технических полипропиленов. Переходные марки ПП получают при переходе с одного типа полимера на другой (например, с выпуска блоксополимеров на выпуск статсополимеров). В течение нескольких часов вместо товарного ПП производится его смесь с блоксополимерами или статсополимерами, которая фактически является промышленным отходом. Полипропилен технического назначения получается при переработке продуктов, образующихся при плановых и других остановках, пусках производственного оборудования. Считается, что «переходный» и «технический» полипропилен можно использовать в производстве товаров народного по-

требления, не предназначенных для хранения пищи, медикаментов, детских товаров. Практически же переходный ПП в традиционных технологиях переработки полимеров применения не находит, так как имеет нестабильный состав, а, следовательно, непредсказуемую реологию расплава.

Рассматривая требования, предъявляемые к нефтесорбентам [18], следует отметить, что волокнистые материалы на основе ПП отвечают всем критериям: высокая нефтеемкость [2, 3, 16, 17], долговременная плавучесть, нетребовательность к условиям хранения, технологичность в применении, простота утилизации использованного сорбента.

Несмотря на достаточно низкие цены на массовые термопласты, использование текстильных материалов типа Спандбонд и Мелтблаун в чистом виде для производства нефтесорбирующих изделий, вероятно, целесообразно только для изготовления небольших по объему впитывания изделий (салфеток, накладок на бочки и т. п.), предназначенных для предотвращения небольших эксплуатационных потерь нефтепродуктов. Для изготовления крупных форм нефтесорбирующих изделий (бонов, матов, подушек) материалы типа Спандбонд и Мелтблаун целесообразнее использовать в качестве оболочек для размещения дисперсных или гранулированных сорбентов или ваты из вторичного полимерного сырья. При этом следует больше внимания уделять конструкции сорбирующего изделия, в том числе организации размещения сорбирующих элементов в крупном изделии, снабжении бонов «юбками» — нефтеловушками, в том числе с волокнистыми элементами для сбора и агломерации выветрелых и тяжелых нефтепродуктов. Учитывая, что в методиках расчета ущерба, нанесенного окружающей среде, одним из важнейших параметров является время ликвидации разлива нефти и нефтепродуктов, ПП волокнистые нефтесорбенты в форме полотен, матов, боновых заграждений являются одними из самых эффективных вследствие технологичности их применения, высокой скорости поглощения, простоте регенерации.

Сравнивая показатели нефтеемкости и стоимости сорбентов, полученных из первичного ПП (Гигасорб, Мегасорб) и вторичного ПП (Ирвелен-М) (см. таблицу 1), видно, что значимых различий в нефтеемкости сорбентов не наблюдается, в то время как стоимость отличается почти в 5 раз. Учитывая неоднозначную ситуацию с методиками определения нефтеемкости сорбентов в РФ, следует с осторожностью относиться к численным результатам, однако общая закономерность, вероятно, отражена правильно.

Таблица 1. Показатели сорбентов из ПП

Марка сорбента	Цена, руб./ кг	Нефтеемкость, г _{нп} / г _с	Источник
Гигасорб	2288	38	[19]
Мегасорб	2200	12	[2]
Ирвелен- М (марка 1)	442	27	[3]
Ирвелен- М (марка 2)	401	48	[3]

Волокнистые ПП сорбенты на основе вторичного сырья имеют приемлемые показатели нефтеемкости и низкую цену по сравнению с сорбентами из первичного сырья. Использование ПП для производства сорбционных материалов для сбора нефти и нефтепродуктов позволяет минимизировать ущерб, нанесенный окружающей среде, является перспективным с экологической и с экономической точек зрения.

Литература:

1. Спрос на полипропилен в мире растет во всех отраслях применения // Plastinfo. URL: <http://plastinfo.ru/information/articles/438/> (дата обращения: 12.12.2016).
2. Сорбент нефти «МЕГАСОРБ» // ООО «Восточно-Европейский Центр инноваций». URL: <http://sorbent-megasorb.ru/> (дата обращения: 12.12.2016).
3. Фильтрующий материал Ирвелен-М // Ирвелен-М. URL: <https://irvelen.com/> (дата обращения: 13.12.2016).
4. Технология спанбонд: описание производственного цикла // Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=4699 (дата обращения: 13.12.2016)
5. Технология производства // Meltblown. URL: <http://meltblown.ru/технология-производства/> (дата обращения: 13.12.2016)
6. Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти // ИТОПФ. URL: http://www.itopf.com/uploads/translated/TIP_8_2012_RU_Use_of_sorbent_materials_in_oil_spill_response.pdf (дата обращения: 13.12.2016).
7. О «Мегасорбе» «Структура и технические характеристики // ООО «Восточно-Европейский Центр инноваций». URL: <http://xn--80aceh8arog.xn--p1ai/page/14> (дата обращения: 13.12.2016).
8. СПАНБОНД и МЕЛТБЛАУН: российское сырье // Polymery. ru Новые технологии переработки пластмасс. URL: http://polymery.ru/letter.php?n_id=4046&cat_id=3 (дата обращения: 13.12.2016).
9. Технология нетканого производства struto // Techtextil Russia. URL: <http://rustm.net/catalog/article/505.html> (дата обращения: 13.12.2016).
10. Пат. 2117719 Российская Федерация, МПК D 01 D 5/08, D 04 H 3/16. Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления / Бордунов В. В., Волокитин Г. Г.; заявители и патентообладатели В. В. Бордунов, Г. Г. Волокитин. — заявл. 26.06.1997; опубл. 20.08.1998.
11. Пат. 2093618 Российская Федерация, МПК D 01 D 5/08. Способ получения волокна из термопластичного материала / Волокитин Г. Г.; заявитель и патентообладатель ТОО «Везувий-11». — заявл. 16.03.1995; опубл. 20.10.1997.
12. Пат. 2388854 Российская Федерация, МПК D 01 D 5/08. Установка для получения волокнистого материала из термопластов / Бордунов С. В.; заявитель и патентообладатель С. В. Бордунов — № 2008126350/12 заявл. 27.06.2008; опубл. 10.05.2010 Бюл. № 13. — 11 с.
13. Пат. 2345182 Российская Федерация, МПК D 01 D 5/08, B 29 C 47/30. Устройство для получения волокнистых материалов из термопластов / Волокитин Г. Г.; заявители и патентообладатели Г. Г. Волокитин, Д. А. Филоненко, Н. К. Скрипникова. — № 2006124912/12, заявл. 20.01.2008; опубл. 27.01.2009 Бюл. № 3. — 9 с.
14. Пат. 2260637 Российская Федерация, МПК D 01 D 5/08. Устройство для получения волокнистых материалов из термопластов / Потемин Р. В.; заявители и патентообладатели Р. В. Потемин, В. Г. Домашенко, А. И. Романюк, А. А. Щукин. — № 2004112131/12, заявл. 20.04.2004; опубл. 20.09.2005. — Бюл. № 26. — 14 с.
15. Рынок сорбентов и фильтров в России. Анализ цен и характеристик по состоянию на 2010 год. // Нанотехнологии Nanonewsnet. URL: <http://www.nanonewsnet.ru/files/info.pdf> (дата обращения: 13.12.2016).
16. Акт испытаний сорбента ГИГАСОРБ // ООО «Экосорбер». URL: http://www.ecosorber.ru/List38_19.aspx (дата обращения: 13.12.2016).
17. Сорбирующие изделия // Оборудование и материалы для ликвидации аварийных разливов нефти от производителя. URL: <http://www.lam32.ru/catalog/detail163.htm> (дата обращения: 13.12.2016).
18. Мерициди, И. А., Шлапаков, А. В. Критерии выбора нефтяного сорбента для локализации аварийных разливов нефти на поверхности. // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. — 2007. — № 4. — с. 52–57.
19. Нефлесорбирующий материал на основе сорбентов «Мегасорб» и «Гигасорб» // АквиТЭК-системы профессиональной водоподготовки. URL: http://www.aquitec.ru/katalog_produkcii/neftesorbiruyuschie_materialy/neftesorbiruyuschij_material_na_osnove_sorbentov_megasorb_i_gigasorb (дата обращения: 29.12.2016).

Проблемы лазерной прочности прозрачных полимеров и методы их решения

Трифонов Антон Вадимович, магистрант;
Хребтов Александр Андреевич, магистрант
Дальневосточный Федеральный университет (г. Владивосток);

Федоренко Елена Валерьевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток)

Описаны актуальные проблемы в область практического применения в лазерных установках полимерных элементов с красителями. Показаны и разобраны основные методы решения проблем использования твёрдоматричных полимерных элементов в лазерной технологии.

1. Актуальность

Одним из перспективных и активно развивающихся направлений применения прозрачных полимерных материалов является лазерная техника, где на их основе могут быть изготовлены активные элементы с генерирующими красителями. Лазеры на красителях в твердой матрице позволяют получать когерентное излучение, перестраиваемое в широкой области спектра — от ультрафиолетового до инфракрасного. Лазерный элемент, основанный на красителе в твердой матрице, впервые был создан в 1967 г. [1], сразу после получения лазерной системы основанной на растворах красителей [2].

2. Требования к полимерам для лазерных элементов

Главной отличительной чертой полимерных материалов от других прозрачных диэлектриков является высокая лазерная стойкость поверхности полимера. Порог прочности незначительно изменяется и после различного рода влияния на его поверхность. Так как лимитирующим фактором твердой матрицы в лазерных системах является именно поверхность полимера, то это является важным фактором с прикладной стороны использования этих матриц. Для практического применения твёрдоматричных элементов в лазерной системе, матрица должна обладать высокими показателями в: теплопроводности, теплоемкости, твердости, прочности и т. д.

За всё время изучения полимеров и их композитов в лазерной технике было изучено огромное их количество. Однако на практике нашли применения лишь несколько полимеров: ПММА (полиметилметакрилат), ПС (полистирол), полиуритан, эпоксиполимеры и их модификации, ПК (поликарбонат). Из этой группы выделяется один полимер, который обладает высокой лазерной прочностью, хорошо изучен и обладает высокой прозрачностью, а именно ПММА. Вторым по использованию является ПС, он немного уступает в лазерной прочности ПММА, но всё равно является одним из самых используемых полимеров в лазерных системах. При использовании лазерных элементов, основывающихся на полиуретане, создаются так называемые «триплесы». То есть светочувствительный компонент располагается между двумя пластинками кварца и др.

3. Влияние лазерного излучения на полимер

Разрушение полимера под воздействием лазерного излучения зависит от различных факторов. Например:

- 1) от интенсивности излучения;
- 2) от частоты и длительности излучения;
- 3) от природы материала;
- 4) от размера области облучения.

Авторами работы [3] были получены результаты исследований, в которых говорится, что при высокой интенсивности лазерного излучения в полимерных матрицах появляются трещины. Внешне трещина у различных полимеров схожа, а на поверхности трещины наблюдаются тонкие слои сажи.

При интенсивном облучении прозрачного полимера лазерным импульсом, в ряде работ [3] есть данные, в которых говорится, о том, что внутри трещин в полимере находится газ. Он был образован при лазерном разрушении полимера и имеет различный состав (перечисление).

Видимые разрушения полимера образуются под воздействием на него либо очень сильным одиночным импульсом, либо серией более слабых импульсов.

Так как разрушения в полимере имеют механическую природу, то при использовании полимерной матрицы на практике, нужно учитывать и микроструктуры полимеров. Например, в работе [3] в образцах ПММА с мелкодоменной структурой образование трещин было больше чем в образцах ПММА с крупнодоменной микроструктурой. Эксперимент проводили при одинаковых условиях воздействия лазера и характеристиках образцов.

4. Механизм лазерного разрушения полимеров

Для того, чтобы успешно применять на практике твёрдоматричные лазерные системы, нужно чётко знать механизм разрушения лазерным импульсом полимер. На данный момент все разрушения разделяют на 2 вида:

- 1) в чистой среде;
- 2) в средах с примесями.

В чистой среде это так называемый оптический пробой, а в средах с примесями это разрушение, которое вызывается при нагревании тех самых примесей в полимере [4,

5]. Следовательно, можно предположить, что эти самые примеси будут служить в полимере как поглощающие центры, приводящие к большему нагреву в этих точках и как следствие большему разрушению.

Исходя из этого, делаем вывод, что для повышения лазерной прочности нужна более глубокая очистка исходного мономера.

Из-за того, что существует большое количество различных лазерных излучений, различных длин волн и различных степеней чистоты полимеров на данный момент нельзя обобщить и классифицировать данные исследований.

Порог повреждения полимерного лазерного элемента резко снижается если воздействовать на него световым импульсом неоднократно. Это связано с образованием и накоплением в газообразных и жидких продуктах распада в полимере, который приводит к де-

струкции полимера. Это явление называется «эффект накопления».

5. Методы повышения лазерной прочности полимерных матриц

Одним из методов является введение в полимерную матрицу различных пластификаторов. С помощью них возможно:

- 1) увеличить оптическую прозрачность полимера;
- 2) уменьшить влияние механохимических реакций;
- 3) уменьшить скорость разрешения полимера.

На примере ПММА мы можем увидеть, как введение пластификаторов влияет на свойства полимерной матрицы. В работе [6] авторы ввели в образец этанол и эфиры о-фталевой кислоты добились увеличения лазерной стойкости.

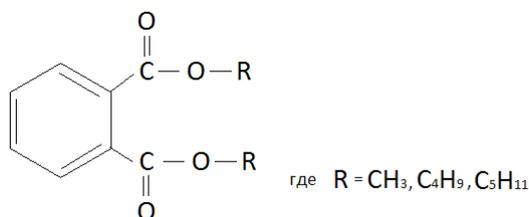


Схема 1 — Образец с различными пластификаторами [6]

Так же в работе [7] на ПММА повлияли бутанол и гексанол увеличив его лазерную стойкость, однако при введении в него бутилонитрила или циклогексанола увеличилось лазерную стойкость совсем незначительно.

Существуют методы, которые пока ещё не применяют на практике, это введение фрагментов пластификатора

напрямую в полимерную цепь. Это используют для повышения лазерной стойкости полимерной матрицы. Примером может служить сополимеризации метилметакрилата с метакриловыми производными многоатомных спиртов (схема 2):

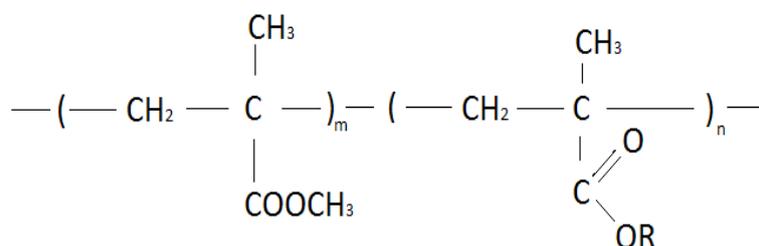


Схема 2 — Сополимеризации метилметакрилата с метакриловыми производными многоатомных спиртов [7]

Так же для повышения лазерной стойкости полимера используют:

- 1) технологическая однородность (отсутствие пылинок, пузырьков и т. д.);
- 2) повышение структурной однородности;
- 3) более однородное распределение красителя по объёму матрицы.

6. Лазерные красители для твердотельных элементов

Красители — это главная примесь окрашенных полимерных элементов, с одной стороны именно он обуславливает фотодеструкцию материала, но также, без красителя, невозможно достичь функций полимера, как преобразователя световой энергии [8, 9, 10]. На сегодняшний день

существует огромное количество красителей, которые используются для лазерных систем. Активность, структура и оптические свойства красителей зависят от внутренней полимерной среды, в которой они находятся.

У красителей в полимерных матрицах наблюдается реакция фотораспада. Это связано с взаимодействием молекул красителя со свободными радикалами остаточного инициатора полимеризации. Это происходит в процессе лазерного облучения, при котором они образуют свободный радикал, который в свою очередь реагирует с молекулой красителя или взаимодействует с кислородом, который растворён в матрице. С кислородом, при облучении лазерным импульсом происходит реакция фотоокисления, которая приводит к разрушению молекулы красителя.

В работе [11] нами было обнаружено, что в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП) при облучении интенсивность люминесценции падает в 1,5–2 раза интенсивней, чем в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП). Следовательно, процесс фотодеструкции в ПЭВП идёт намного медленнее. Образованных, в процессе фотораспада, продуктов в образце ПЭВП намного меньше, чем в образце ПЭНП. Это значит, что образец из ПЭВП будет более устойчив к лазерному облучению из-за того, что в нём не будет поглощающих центров, приводящих к разрушению полимера [11].

Высокие требования на полимерные лазерные элементы увеличивают ограничения на способ их получения. Распространённые методы переработки полимерных ма-

териалов такие как: литьё под давлением, прессование, штамповка и др. мало пригодны для получения лазерных полимерных элементов. Так как при помощи этих методов сложно получить высокую оптическую однородность, чистоту материала и отсутствие внутренних напряжений. Поэтому для получения этих элементов целесообразней пользоваться полимеризацией в форме с оптической поверхностью или распределение раствора полимера по оптической поверхности с последующим удалением растворителя или блочной радикальной полимеризацией исходной мономерной композиции с дальнейшей прецизионной механической обработкой полученного материала [12, 13].

Исходя из вышесказанного, мы делаем вывод, что для создания устойчивых к лазерному воздействию полимерных элементов необходимо соблюдать следующие условия. Полимер должен быть хорошо отчищен от примесей как химических, так и механических, предпочтение отдаётся синтезированным полимерам из предварительно очищенного мономера. Так же полимер должен обладать высокой эластичностью, это позволяет снизить возникающие давление и ослаблению ударной волны падающего светового потока на гибкие полимерные цепи [14, 15]; поэтому, если он таковым не обладает, то нужно использовать пластификаторы. И ещё немало важным свойством должен обладать полимер, это минимальной способностью к сажеобразованию, чтобы не создавать дополнительных точек поглощения лазерного импульса.

Литература:

1. Soffer B, H., McFarland B. B. Continuously tunable narrowband organic dye lasers // *Appl. Phys. Lett.* — 1967. — N 10. — P. 266–267.
2. Sorokin, P. P., Lankard J. R.. Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine // *IBM J. Res. Develop.* — 1966. — N 10. — P. 162–163.
3. Новиков, Н. П. Структура и свойства полимерных материалов. — Рига: Зинатне, 1979. — с. 160–189.
4. Дэлоне, Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. — М.: Наука, 1989. — 280 с.
5. Kusakawa, H., Takahashi K., Ito K. Relationship between the growth rate of laser-induced damage in polyalkylmethacrylates and their glass transition temperature // *Appl. Phys.* — 1969. — N 10. — P. 3954–3958.
6. Дюмаев, К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П. Прозрачные полимеры — новый класс оптических материалов для лазеров // *Квантовая электроника.* — 1983. — № 4. — с. 810–818.
7. Громов, Д. А., Дюмаев, А. А. Маненков, А. П. Маслюков. Эффективные лазеры на красителях, внедренных в полимерные матрицы // *Известия АН СССР. Серия Физическая.* — 1987. — № 8. — с. 1387–1398.
8. Kim, S. H. // *Function dyes.* — Amsterdam: Elsevier, 2006. — 650 с.
9. Ishchenko, A. // *Specialty polymers. Materials and applications* / Ed. Faiz Mohammad. — New Delhi; Bangalore; Mumbai: I. K. Int. publ. House Pvt. Ltd., 2007. — P. 301–356
10. Ishchenko, A. A. // *Pure and Appl. Chem.* — 2008. — 80, N 7. — P. 1525 – 1538.
11. Трифонов, А. В. Фотохимическое поведение 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-онатадифторида бора в полимерной матрице // *Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам: Тез. докл.* — Владивосток: Издательский дом Дальневосточного федерального университета, 2015. — с. 386–387.
12. Бурункова, Ю. Э., Семьина С. А., Капорский Л. Н., Левичев В. В. Наномодифицированные оптические акрилатные композиты. // *Оптический журнал.* — 2008. — № 10. — с. 54–58.
13. Denisyuk, I. Yu., Williams T. R., Burunkova J. E. Hybrid optical material based on high nanoparticles concentration in UV-curable polymers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2008. — V. 497. — P. 142–153.

14. Dyumaev, K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.P. Dyes in modified polymers: problems of photostability and conversion efficiency at high intensities // The Optical Society. — 1992. — N 9. — P. 143–151.
15. Дюмаев, К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П. Взаимодействие лазерного излучения с оптическими полимерами. — М.: Наука, 1991. — 143 с.

Люминесцентный солнечный концентратор в решении актуальных проблем современной солнечной энергетики

Хребтов Александр Андреевич, магистрант;

Трифонов Антон Вадимович, магистрант;

Лим Любовь Андреевна, кандидат химических наук, доцент

Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Описаны актуальные проблемы современной солнечной энергетики и возможные решения, одним из которых является люминесцентный солнечный концентратор. Дана характеристика люминесцентного солнечного концентратора, описаны его преимущества по сравнению с оптическими концентраторами и солнечными элементами в чистом виде. Рассмотрены основные проблемы, связанные с его разработкой и применением на практике, представлены возможные пути их решения.

Солнечная энергия имеет множество преимуществ в сравнении с углеродными источниками энергии. Так, она является возобновляемой, доступна в любой точке планеты и может производиться в непосредственной близости от места потребления. В последние годы мировое производство и, соответственно, рынок солнечных фотоэлектрических модулей демонстрируют уверенный рост около 30% в год [1], что свидетельствует о заинтересованности общества в солнечной энергии. Однако до сих пор доля возобновляемых источников энергии (в т. ч. энергии Солнца) в мировой энергетике не превышает 2% [2], что связано со множеством нерешённых проблем, которые мешают более широкому распространению фотоэлектрических систем.

Несмотря на постоянное снижение удельной стоимости фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) [1], они всё ещё менее рентабельны, чем традиционные источники энергии, что объясняется высокими ценами на фотоэлектрические модули. При этом в структуре их цены стоимость сырья (кремний высокой чистоты и другие материалы) составляет более 80% [1]. Понижение стоимости возможно за счёт снижения доли материалов в себестоимости ФЭП.

В настоящее время развитие солнечной энергетики связано с увеличением эффективности и снижением стоимости преобразования энергии солнца. Так, наиболее распространённые солнечные элементы на основе кристаллического кремния обладают средним коэффициентом полезного действия (КПД) около 20% [2]. Для увеличения количества энергии, получаемой с помощью ФЭП, используются концентраторы солнечного света. При этом обычно используемые концентраторы представляют собой большие подвижные зеркала или линзы Френеля, которые следуют за перемещением солнца для создания

оптимального угла падения излучения, так как при рассеянном освещении эффективность ФЭП низка [3]. Изготовление и эксплуатация таких громоздких устройств требуют больших материальных затрат, что в результате не позволяет существенно снизить стоимость использования солнечного света для нужд энергетики. Кроме того, ФЭП, находящиеся в фокусе таких концентраторов, подвержены сильному нагреву, быстро приводящему к ухудшению их свойств, вследствие чего возникает необходимость в специальных системах охлаждения [4, 5].

С другой стороны для наиболее распространенных и дешевых кремниевых солнечных батарей, которые занимают около 90% мирового производства фотоэлектрических модулей [2], наблюдается неполное совпадение их спектральной чувствительности со спектром солнечного света [3, 6]. Наибольшая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую для солнечных элементов на основе монокристаллического (с-Si) и поликристаллического (mc-Si) кремния соответствует длинноволновому диапазону вблизи красного и ближнего инфракрасного излучения. Из-за этого ультрафиолет и сине-зеленые диапазоны солнечного спектра используются неэффективно [6, 7]. Для того, чтобы задействовать все спектральные области и тем самым повысить КПД преобразования энергии, могут быть использованы каскадные или многопереходные фотоэлектрические системы. В них фотоэлектрический материал образован многослойной структурой с общей толщиной около 1–5 мкм, содержащей от 2 до 4 полупроводниковых переходов. Таким образом, каждый из слоёв предназначен для преобразования узкого спектрального диапазона солнечного излучения, что позволило получить эффективность преобразования энергии до 44% [8]. Однако стоимость из-

готовления таких систем крайне высока и не может быть снижена в ближайшее время. В качестве альтернативы могут выступать солнечные элементы с параллельным разделением солнечного спектра, также состоящие из нескольких ФЭП, которые, в свою очередь, не образуют многослойную структуру, а последовательно расположены на одной плоскости. Их стоимость значительно ниже, при этом они практически не уступают каскадным солнечным элементам по эффективности преобразования, которая составляет около 43% [9]. Однако для эффективной работы таких солнечных элементов требуется использование дорогой специальной оптики (фазовых голограмм), предназначенной для разделения солнечного света на узкие диапазоны. В итоге стоимость такой конструкции приближается к стоимости каскадных фотоэлектрических систем.

Наконец, для установки фотоэлектрических систем необходимо наличие достаточно большого количества свободных площадей. Нынешние громоздкие конструкции на основе *c-Si* и *mc-Si* не могут быть органично вписаны в структуру большинства современных городов. Для решения этой проблемы могут быть использованы гибкие тонкоплёночные солнечные элементы, для монтажа которых возможно использовать неплоские поверхности. К ним относятся фотоэлектрические модули

на основе эпитаксиального кристаллического кремния, аморфного кремния, многокомпонентных полупроводников, средний КПД которых соответственно равен 10%, 7%, 10–15% [2], что значительно ниже вышеописанных ФЭП. При этом значительного снижения стоимости таких солнечных элементов не наблюдается. Существуют органические тонкоплёночные ФЭП, которые в настоящее время имеют наименьшую стоимость, однако их КПД составляет около 6–8% и не выдерживает никакой конкуренции с модулями на основе *c-Si* и *mc-Si*.

Все эти проблемы потенциально могут быть решены с помощью люминесцентного солнечного концентратора (ЛСК), который представляет собой волновод, легированный люминесцентным материалом (рис. 1). Люминофор избирательно поглощает часть солнечного спектра и переизлучает его на более длинных волнах. Часть переизлучённого света покидает волновод через так называемый «конус потерь», а остальное излучение за счёт полного внутреннего отражения перемещается к торцам, где установленные ФЭП преобразуют его в электрическую энергию. За счёт того, что излучение собирается со всей лицевой поверхности волновода, а выходит через торцы намного меньшей площади, достигается концентрация света.

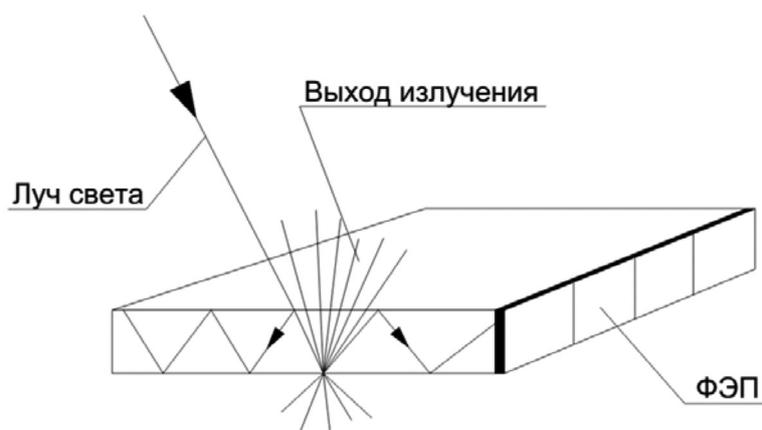


Рис. 1. Принцип действия люминесцентного солнечного концентратора

ЛСК позволяет сдвинуть область коротковолнового излучения солнечного спектра в более длинноволновый диапазон, где выше эффективность преобразования солнечных элементов, а также достичь высокой оптической концентрации солнечного света в стационарных устройствах за счёт способности улавливать не только прямой, но и диффузный свет. При этом солнечные элементы не будут подвержены избыточному нагреванию. Таким образом, использование ЛСК в комплексе с ФЭП позволит повысить КПД последнего. В зависимости от материала матрицы, люминофора и используемого фотоэлектрического модуля прирост производительности может варьироваться от 0,5% до 35% [6]. Кроме того, за счёт применения в конструкции ФЭП малой площади для создания таких систем

возможно применять наиболее эффективные и дорогие солнечные элементы.

Конструкции, состоящих из ЛСК и ФЭП, могут быть органично интегрированы в городскую инфраструктуру за счёт использования уже имеющихся искусственных поверхностей, например, светопрозрачных конструкций зданий, таких как окна, витражи, карнизы [10, 11]. Перспективно внедрение таких систем в мобильные электронные устройства и ткани (например, рюкзаки) [12].

Стоимость конструкции, состоящей из ЛСК в комплексе с ФЭП, будет значительно ниже стоимости аналогичного по эффективности солнечного элемента в чистом виде. Это объясняется тем, что в первом случае площадь ФЭП, цена которого в большей степени определяет сто-

имость конструкции, будет меньше. При этом стоимость матрицы и распределённого в ней люминофора будет незначительна по сравнению с общей стоимостью всей конструкции.

В качестве материала матрицы ЛСК могут быть использованы пластмассы, стекло или органические растворители, находящиеся между пластиковыми или стеклянными листами [6]. Полимерные материалы наиболее подходят для этих целей за счёт своих оптических и эксплуатационных свойств, а также технологичности. Для этих целей чаще всего используются полиметилметакрилат и полистирол.

В качестве люминесцентного материала могут выступать органические красители, соединения с ионами редких металлов и квантовые точки, из которых чаще всего используются первые за счёт высокого квантового выхода, удобства использования и низкой стоимости [6]. Их концентрация для эффективной работы не превышает 1% масс., что положительно сказывается на стоимости конструкции.

Однако ЛСК не лишён недостатков. Достаточно большое влияние на эффективность конструкции оказывает «конус потерь», через который часть переизлучённого света выходит из объёма волновода и уже не может быть использована для преобразования в электрическую энергию. В рамках закона Снеллиуса это объясняется тем, что угол падения этого света на границу раздела фаз волновод-воздух меньше критического угла, при котором реализуется полное внутреннее отражение:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right), \quad (1)$$

где θ_c — критический угол;

n_1 — показатель преломления среды, из которой падает луч;

n_2 — показатель преломления среды, в которую падает луч.

Для снижения потерь внутри волновода необходимо за счёт увеличения его показателя преломления уменьшать критический угол. Однако в таком случае увеличиваются потери за счёт отражения солнечного света по причине увеличения внешнего критического угла. Решение данной проблемы возможно с помощью нанесения на поверхность раздела фаз воздух-волновод покрытия с промежуточным показателем преломления, в результате чего уменьшатся потери на отражение и выход излучения из волновода.

С «конусом потерь» неразрывно связаны потери в результате повторного поглощения переизлучённого света люминофором. Во время движения излучения по волно-

воду к торцам оно может быть повторно поглощено и переизлучено. Так как люминесценция является квазиизотропной, то часть излучения повторно теряется через «конус потерь». Связано это с перекрыванием областей возбуждения и люминесценции, поэтому необходимо подбирать люминофор с как можно большим сдвигом Стокса.

В подавляющем большинстве известных работ (например, в [11]) описаны окрашенные концентраторы, что значительно снижает круг их возможного использования. В [13] проведено исследование влияния красных ЛСК на эмоциональное состояние человека. Было выявлено, что для комфортного пребывания в помещении его окно может быть покрыто таким концентратором не более, чем на 25–50%, что значительно снижает эффективность конструкции ЛСК-ФЭП.

Ранее нами были исследованы полимерные композиции на основе полистирола с дибензоилметанатом дифторида бора [14]. Было выявлено, что такие композиции могут быть использованы для создания вторичной оптики светоизлучающих диодов и ЛСК. Данный люминофор обладает достаточно большим сдвигом Стокса (около 40–50 нм), хорошо растворим в полимере, позволяет получать устойчивые к воздействию окружающей среды бесцветные композиции, в которых в зависимости от концентрации дибензоилметаната дифторида бора в большей степени реализуется эксиплексная или эксимерная люминесценция.

Таким образом, современная солнечная энергетика имеет достаточное количество нерешённых проблем, среди которых высокая стоимость солнечных элементов, их низкая эффективность, которая не может быть увеличена традиционными способами без существенных затрат, несовпадение спектральной чувствительности фотоэлектрических преобразователей со спектром солнечного света и громоздкость наиболее эффективных из них. Каждая из этих проблем может быть решена по отдельности путём усовершенствования уже имеющихся технологий. Такой подход требует больших временных и материальных затрат, что препятствует развитию солнечной энергетике в условиях сокращения запасов традиционного органического топлива. Поэтому наиболее перспективным решением, по нашему мнению, является люминесцентный солнечный концентратор. Такое устройство позволит преодолеть все вышеописанные проблемы в достаточно короткий срок без существенных материальных затрат. Однако данное направление всё ещё развивается и требует преодоления множества трудностей, поэтому для достижения промышленно воплощённого результата необходимо интенсифицировать работы в данной области.

Литература:

1. Стребков, Д. С., Стенин В. В., Бобовников Н. Ю., Курбатов С. М., Филиппченкова Н. С. Перспективные направления снижения стоимости солнечных энергетических установок // Инновации в сельском хозяйстве. — 2015. — № 4. — с. 198–205.

2. Миличко, В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Э., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский К.Р. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // Успехи физических наук. — 2016. — № 8. — с. 801–852.
3. Xing, Y., Han P., Wang S., Liang P., Lou S., Zhang Y., Hu S., Zhu H., Zhao C., Mi Y. A review of concentrator silicon solar cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2015. — Vol. 51. — P. 1697–1708.
4. Григорьев, И.С., Клапшина Л.Г., Лермонтова С.А., Семёнов В.В., Треушников В.М., Треушников В.В., Бушук Б.А., Clement S., Douglas W.E. Эффективные люминесцентные солнечные концентраторы на основе малодефектных органических стекол, содержащих новый цианопорфиразиновый комплекс иттербия // Российские нанотехнологии. — 2012. — № 7. — с. 53–58.
5. Борщов, В.Н., Листратенко А.М., Антонова В.А., Костышин Я.Я., Проценко М.А. Тымчук И.Т., Ефанова А.В., Климова Л.В., Шуленко Ю.А., Дегтярева Е.И. Конструктивно-технологические решения концентраторных люминесцентных солнечных модулей на гибких алюминий-полиимидных платах // Светотехника и электроэнергетика. — 2010. — № 2. — с. 38–44.
6. Klampaftis, E., Ross D., McIntosh K. R., Richards B. S. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2009. — N 8. — P. 1182–1194.
7. Svetlichnyi, V.A., Lapin I.N., Vaitulevich E.A., Biryukov A.A. Luminescent solar concentrators. I. Concentrators based on mixtures of dyes in PMMA. Spectral and luminescent properties, reabsorption and energy transfer // Russian Physics Journal. — 2013. — N 2. — P. 225–232.
8. Dimroth, F., Grave M., Beutel P, Fiedeler U., Karcher C., Tibbits T.N. D, Oliva E., Siefer G., Schachtner M., Wekkeli A., Bett A.W., Krause R., Piccin M., Blanc N, Drazek C., Guiot E., Ghyselen B., Salvetat T., Tauzin A., Signamarcheix T., Dobrich A., Hannappel T., Schwarzburg K. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency // Progress in photovoltaics: research and applications. — 2014. — N 22. — P. 277–282.
9. Huang, Q., Wang J., Quan B., Zhang Q., Zhang D., Li D., Meng Q., Pan L., Wang Y., Yang G. Design and fabrication of a diffractive optical element as a spectrum-splitting solar concentrator for lateral multijunction solar cells // Applied Optics. — 2013. — N 11. — P. 2312–2319.
10. Han, B. G., Kim J. S. The Luminescent Solar Concentrators with the H-aggregate of Perylene Diimide Dye Imbedded into PMMA // Fibers and Polymers. — 2015. — N 4. — P. 752–760.
11. Zarcone, R., Brocato M., Bernardoni P, Vincenzi D. Building integrated photovoltaic system for a solar infrastructure: Liv-lib» project // Proceedings of the 4th International Conference. — Istanbul: Elsevier, 2015. — P. 887–896.
12. Correia, S.F. H., Lima P.P., Andre P.S., Ferreira M.R. S., Carlos L.A. D. High-efficiency luminescent solar concentrators for flexible waveguiding photovoltaics // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2015. — Vol. 138. — P. 51–57.
13. Vossen, F.M., Aarts M. P. J., Debije M. G. Visual performance of red luminescent solar concentrating windows in an office environment // Energy and Buildings. — 2016. — N 113. — P. 123–132.
14. Khrebtov, A.A., Lim L.A., Fedorenko E.V., Reutov V.A., Babiy M.Y., Borovskiy A.V., Trifonov A.V. Luminescent polymeric compositions with boron difluoride dibenzoylmethane: properties and applications // Program and Abstract Book of 12th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists. — Saint-Petersburg: Icing, 2016. — P. 132.

Сверхшитый полистирол — особенности структуры

Череватюк Галина Витальевна, магистрант;
Руденко Александр Андреевич, магистрант;
Ярыгин Дмитрий Владимирович, магистрант;
Гулая Юлия Васильевна, студент;

Дворницин Алексей Анатольевич, студент.

Полищук Тимофей Сергеевич, магистрант.

Лим Любовь Андреевна, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Сверхшитый полистирол — новый класс полимерных сеток, полученный путем сшивания цепей полистирола жесткими мостиками-распорками. Все фрагменты сетки доступны окружающей жидкой или газообразной среде, что обеспечивает высокую сорбционную емкость, а возможность регулирования размера пор позволяет создавать высокоселективный сорбент.

Во многих технологических процессах важное место для извлечения целевых компонентов или примесей и очистки отходов занимают сорбенты. Поиск сорбентов сочетающих одновременно высокую емкость и селективность поглощения целевых компонентов с простотой регенерации, хорошими кинетическими характеристиками, устойчивостью в агрессивных средах и отсутствием объемных изменений при смене ионной силы, рН или типа среды является актуальной проблемой. Сверхшитый полистирол (СПС) — сорбент нового поколения, сочетающий в себе все вышеперечисленные свойства [1]. С применением СПС было решено несколько практических задач.

Особенности структуры СПС создают широкие возможности для его использования в качестве матрицы для нанокompозитов. Перемещение и агломерация частиц поглощенного вещества в СПС затруднены в связи с малым размером пор и каналов сети. Так как параметры сетки определяются условиями синтеза, то размер пор различается незначительно. Наибольшее значение это имеет в том случае, когда дисперсной фазой является катализатор, так как укрупнение частиц снижает внутреннюю поверхность включенных частиц, а, следовательно, и активность катализатора [1].

Использование СПС в качестве сорбента для сточных вод на химическом предприятии в Испании позволило возвращать в производство 1 тонну хлороформа с колонны емкостью 10 м³. СПС способен поглощать из водных растворов большие количества трибутилфосфата. Как известно, трибутилфосфат является экстрагентом используемым в ядерной промышленности для извлечения трансурановых элементов. Несмотря на то, что он имеет низкую растворимость в воде, потери трибутилфосфата со сточными водами велики в виду большого масштаба его применения.

Причина, по которой СПС обладает рядом выше перечисленных свойств, является особенность его синтеза, а, как следствие, его структура. В отличие от предшественника СПС одного из полимерных адсорбирующих материалов сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ) СПС

получают не сополимеризацией мономеров, а путем сшивания растворенных или сильно набухших цепей полистирола большим числом жестких мостиков-распорок [2]. В роле сшивающих агентов применяют бис-хлорметильные производные ароматических углеводородов, монохлордиметилэфир, метилаль или другие бифункциональные соединения, легко реагирующие с полистиролом в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса [1].

Точное определение размера пор СПС существующими на данный момент методами оказалось затруднительным, по той причине, что сверхшитая сетка подвижна и меняет свою структуру под воздействием сорбата. Обработав данные полученные разными методами, сделали вывод, что размер пор находится в диапазоне 1,5–3 нм. Так как эти величины пограничны между истинными микропорами менее 2 нм и мезопорами 2–50 нм, СПС можно рассматривать как первый чисто нанопористый полимерный материал.

Адсорбция органических веществ на макропористых полимерных сорбентах, к коим относится сополимер стирола с ДВБ, из воздушной или водной среды ограничена внутренней поверхностью этих пор. Недостаточная сорбционная емкость макропористых сополимеров существенно сдерживает их использование во многих процессах, хотя, в отличие от тех же активированных углей (распространенных и наиболее дешевых сорбентов), пористые полимеры легко регенерируются [1].

Так как СПС получен соединением растворенных полистирольных цепей мостиками-распорками, то они удерживают полимерные цепи на определенном расстоянии друг от друга, и поэтому все фрагменты сетки доступны окружающей жидкой или газообразной среде. Лишенные тесных контактов между собой, полимерные цепи обладают сильным нескомпенсированным силовым полем. По этой причине СПС притягивает и удерживает разнообразные вещества из окружающей среды. В отличие от обычных макропористых сополимеров стирола с ДВБ, СПС способен поглощать молекулы сорбата всем своим объемом, показывая высокую сорбционную активность [1].

В результате сшивания полистирола образуется однофазный жесткий набухший гель. При сжатии или, наоборот, набухании полимера будет возникать искажение почти ненапряженных конформаций циклов, что может привести к появлению и росту сильных внутренних напряжений. В связи с чем при замене растворителя (или осадителя) объем полимера меняется незначительно. По этой причине СПС практически в одинаковой степени набухает в любых органических растворителях, независимо от их термодинамического сродства к полистиролу [1].

Только при удалении растворителя из сетки происходит уменьшение объема и значительная кооперативная конформационная перестройка циклов. При этом уменьшение объема сетки приводит к появлению и росту внутренних напряжений, появляющихся в результате двух эффектов: стремления десольватируемых полистирольных цепей к достижению плотной упаковки, и сопротивления жесткой ажурной сверхсшитой сетки любым изменениям ее объема. Эти напряжения проявляются и запасаются в сжимающейся при высыхании сетке в виде искаженных валентных углов и длин связей и, в конце концов, внутренние напряжения уравнивают дисперсионное притяжение между несольватированными фрагментами сверхсшитой сетки [1]. Гомогенные сетки не проявляют никакой пористости в сухом состоянии, и, следовательно, могут быть использованы только в набухшем состоянии [3].

Вышеперечисленные свойства описаны для межмолекулярно сшитых полистиролов. Для получения внутримолекулярно сшитых полимеров необходимо использовать хорошо очищенные и осушенные реагенты, так как небольшие следы воды или другие загрязнители могут дезактивировать катализатор и/или реагенты, поэтому результаты оказались, трудно воспроизводимыми. Проводят синтез в разбавленных растворах около 100 часов, что примерно в 10 раз больше времени необходимого для получения межмолекулярных сшивок. Итоговый продукт не образует однофазный гель в отличие от продукта, полученного в концентрированных растворах, а является растворимым в термодинамически «хороших» растворителях по отношению к полистиролу. Наличие активного хлора на поверхности макромолекулы делает продукт нестабильным и приводит к межмолекулярному сшиванию в концентрированных растворах полимера или при хранении материала сухим. Внутримолекулярно сшитый полистирол по своим свойствам схож с внутримолекулярным полистиролом по отношению к высокоразвитой площади поверхности и способностью набухать в таких же растворителях. Однако внутримолекулярно сшитый полистирол не нашел широкого применения на практике, возможно, это связано с длительным и трудоемким его получением по сравнению с аналогом [4].

Простая регенерация отработанного сорбента паром при 105 °С несколько не ухудшает его сорбционные характеристики, чем он принципиально отличается от активированных углей. Что касается применения СПС в

крупномасштабных сорбционных технологиях то важно подчеркнуть, что все промышленные сверхсшитые сорбенты не меняют свой объем при переходе от водной среды к органической и наоборот. Сорбенты термически стабильны и гидролитически устойчивы и могут регенерироваться различными способами, зависящими от конкретной задачи [1].

Как было указано выше синтез СПС осуществляется в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса. В работах группы ученых М. П. Цюрупа, В. А. Даванков и А. В. Пастухов указано, что они используют SnCl_4 или FeCl_3 . Как известно, AlCl_3 также относится к катализаторам Фриделя-Крафтса и при этом является сильной кислотой Льюиса, следовательно, при использовании AlCl_3 скорость замещения должна увеличиться, и структура за тот же промежуток времени станет более сшитой.

В качестве сшивающего агента в работах [5, 6] указывают монохлордиметилловый эфир, возможно это связано с тем, что в максимально набухшем состоянии гранулы сополимера стирола с ДВБ подвергаются морфологическим изменениям под действием этого кросс-агента и в результате конечный продукт получают в форме сферических гранул, что в ряде случаев может оказаться удобнее, чем использование геля. В качестве растворителя обычно используют дихлорэтан, при этом в статье [3] подчеркивается, что для осуществления синтеза могут использоваться нитробензол и циклогексан. Очевидно, при создании максимально сшитых полистиролов использование одного вещества в качестве сшивающего агента и растворителя является оправданным, так как позволяет создать большой избыток реагента, избежать внесения посторонних веществ, которые могут вызвать протекание побочных реакций, а также обеспечить наличие термодинамически «хорошего» растворителя на стадии выделения продукта реакции.

Уникальные свойства СПС интересно использовать для создания высокоселективных сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду. Сложность очистки данного вида отходов заключается в том, что при высокой минерализации в растворе присутствуют конкурирующие ионы в гораздо больших концентрациях, чем собственно целевой (радиоактивный) поллютант. Например, ионы натрия (содержание в морской воде — более 10 г/л) при очистке на ионообменных смолах будут вытеснять ионы Cs-137, содержащихся в ЖРО в несравнимо меньших количествах. В работе [7] описано использование селективной резорцинформальдегидной смолы, которое дает высокое извлечение Cs-137 (более 95%), но конкурирующее действие щелочных металлов затрудняет работу сорбента. Также возникают проблемы с десорбцией радионуклидов. В работе [7] для десорбции используют азотную кислоту, чтобы исключить образование растворимых солей кальция и магния, как предполагается, мешающих элюированию Cs-137, но при использовании раствора с концентрацией 1 М HNO_3 уменьшается эффективность десорбции, а значит и сни-

жается емкость сорбента, а при использовании более концентрированных растворов HNO_3 происходит разрушение резорцинформальдегидной смолы. Описанные процессы регенерации сорбента недостаточно технологичны и приводят к образованию больших объемов токсичных жидких отходов, которые в свою очередь требуют деактивации и утилизации.

Учитывая, что в Дальневосточном регионе имеется постоянный с 2011 г. источник радиоактивного загрязнения (АЭС в г. Фукусима, Япония) и накопление радиоактивных отходов неизбежно при эксплуатации, ремонте

и утилизации подводных лодок и кораблей с атомными энергетическими установками (завод «Звезда», г. Большой Камень), то создание высокоселективных нанопористых сорбентов для очистки ЖРО с морской водой является актуальной задачей. Особенности структуры и свойств СПС создают широкие возможности его применения. Несмотря на то, что СПС известен более 30 лет, количество областей его практического применения продолжает увеличиваться и, возможно, использование его в качестве сорбента радионуклидов станет одним из новых направлений.

Литература:

1. Цюрупа, М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхшистый полистирол — первый нанопористый полимерный материал // Российские нанотехнологии. — 2009. — № 9–10. — с. 109–117.
2. Davankov, V.A., Tsyurupa M.P. Macronet isoporous styrene copolymers: Unusual structure and properties // Angew. Makromol. Chem. — 1980. — N 1. — P. 127–142.
3. Davankov, V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of properties of hypercrosslinked polysterene — the first representative of new class of polymer networks // Reactive Polym. — 1990. — N 13. — P. 27–43.
4. Tsyurupa, M.P., Mrachkovskays T.A., Maslova L. A, Timofeeva G. L., Dubrovina L.V., Titova E. F., Davankov V.A., Menshow V.M. Soluble intramolecularly hypercrosslinked polystyrene // Reactive Polym. — 1993. — N 19. — P. 55–66.
5. Davankov, V.A., Timofeeva G. L., Ilyin M. M., Tsyurupa M. P. Formation of regular clusters through self-association of intramolecularly hypercrosslinked polystyrene-type nanosponges // J. of polymer science part A: Polymer chemistry. — 1997. — N 35. — P. 3847–3852.
6. Tsyurupa, M. P., Blinnikova Z. K., Davidovich Y. A., Lyubimov S. E., Naumkin A. V., Davankov V. A. On the nature of «functional groups» in non-functionalized hypercrosslinked polysterenes // Reactive & Functional Polymers. — 2012. — N 72. — P. 973–982.
7. Егорин, А. М., Токарь Э. А., Тананаев И. Г., Авраменко В. А. Извлечение радионуклида Cs-137 из морской воды с использованием резорцинформальдегидной смолы // Научно-практическая конференция «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности». — 2016. — с. 50–57.

Хроматографический анализ состава полиароматических углеводов продуктов переработки природных энергоносителей

Шилова Наталья Ивановна, магистрант;
Чудовский Антон Сергеевич, старший преподаватель
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Среди всех методов исследования состава ПАУ в нефтепродуктах и объектах окружающей среды аттестованным является метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Метод ВЭЖХ наиболее подходит для идентификации изомеров, однако один из интенсивно развивающихся методов — ГХ-МС лучше по эффективности разделения и обладает более высокой скоростью анализа.

Нефть и нефтепродукты представляют собой смесь соединений, токсичность которых преимущественно определяется полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) [1]. ПАУ являются компонентами многих промышленных смесей, продуктов и полупродуктов на их основе. В последние десятилетия к этим веществам возрос

интерес в связи с выявленной их канцерогенной, мутагенной и тератогенной активностью, а также устойчивостью и способностью накапливаться в воде, почве и воздухе.

ПАУ представляют вред здоровью человека, влияют на качество топлива, а также работу и срок службы дви-

гателей, поэтому необходимо проводить анализ их содержания в топливе и объектах окружающей среды. Смеси ПАУ бывают более токсичными для человека, чем отдельные представители этого класса веществ, поэтому чаще определяют не только содержание отдельных представителей этой группы, но и суммарное содержание всех ПАУ [2]. Всё вышеперечисленное послужило причиной выделения соединений этого класса в категорию приоритетных загрязняющих веществ [3].

Присутствие ПАУ в выхлопных автомобильных газах (около 200 различных соединений) обусловлено наличием данных соединений в топливе и превращением компонентов нефтепродуктов под действием температуры [4].

В бензинах, несмотря на присутствие этих компонентов, данные о нормировании содержания ПАУ в нормативных документах на методы испытаний отсутствуют. ГОСТ Р 52714–2007 предусматривает контроль содержания ароматических углеводородов, но при этом не учитывается содержание ПАУ в образцах бензинов [5].

Всемирной топливной Хартией предлагается нормировать в дизельных топливах как общее содержание ароматических углеводородов, так и отдельно ПАУ, так как с экологической точки зрения ПАУ являются наиболее опасными компонентами выбросов дизельных двигателей [6]. Согласно данным межгосударственного стандарта ГОСТ 32511–2013, общее содержание ароматических углеводородов не нормируется, а нормируется содержание ПАУ [7]. В дизельном топливе, согласно ГОСТ Р 52368–2005, установлено предельное содержание полиароматических углеводородов, которое составляет 11 % по массе [8].

Методы определения содержания ПАУ

В настоящее время большая часть аналитических методов определения следовых количеств ПАУ в нефтепродуктах, в пробах из окружающей среды (почва, осадки, вода, воздух) и из пищи (обычно жирные продукты) сосредоточена на определенном количестве (обычно 16) незамещенных ПАУ.

Одним из методов исследования состава ПАУ нефти и нефтепродуктов является метод флуоресцентной спектроскопии [9]. Из всего разнообразия веществ, содержащихся в нефти и нефтепродуктах, он позволяет определять ароматические соединения и ПАУ.

Аналитические методы исследования состава основаны на газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

ВЭЖХ является методом количественного определения ПАУ. Данный метод широко применяется в экологической экспертизе при определении содержания ПАУ в различных объектах окружающей среды [9–11]. Основным стандартом для определения типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах является ГОСТ ЕН 12916–2012 [12]. Настоящий стандарт распространяется на дизельные топлива и нефтяные дистилляты диапазоном

кипения 150–400 °С, и устанавливает метод определения массовой доли моноароматических, диароматических и полиароматических углеводородов высокоэффективной жидкостной хроматографией.

Необходимость дополнения данных, полученных методом ВЭЖХ, исследованием флуоресцентных характеристик, можно аргументировать их специфичностью для нефти и нефтепродуктов, что обусловлено сложностью механизма флуоресценции. Как известно, на вид получаемых спектров сложных смесей, к которым относятся данные объекты, влияют как другие вещества, способные флуоресцировать в исследуемом диапазоне, так и компоненты, не обладающие данным свойством. Поэтому комплексное использование методов флуоресцентной спектроскопии и ВЭЖХ при исследовании нефти и нефтепродуктов с целью решения задач по идентификации позволяет увеличить количество получаемой информации, и, соответственно, достоверность результатов [10, 13].

Газо-жидкостная хроматография — это широко распространенный физико-химический метод исследования, он более универсальный, чем ВЭЖХ [14], так как ГЖХ лучше по эффективности разделения, позволяет определять даже незначительные концентрации ПАУ и дает возможность проведения быстрого анализа. Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) при оптимально подобранных условиях позволяет проводить анализ состава ПАУ в течение 30 минут с хорошим разделением сигналов, а метод масс-спектрометрии обеспечивает качественную идентификацию компонентов [15, 16]. Капиллярная ГХ лучше по эффективности разделения, чем ВЭЖХ, однако метод ВЭЖХ наиболее подходит для идентификации изомеров [17].

Была поднята проблема токсичности алкилзамещенных ПАУ [18]. В таких продуктах нефтепереработки, как дизельное топливо, нефтепродукты и сырая нефть, вклад замещенных ПАУ в суммарное содержание полиароматических углеводородов намного больше, чем обычно анализируемых неалкилированных ПАУ. Это обуславливает наличие огромного количества пиков на хроматограмме, которое превышает возможности одномерного разделения. Для определения содержания замещенных ПАУ в нефтепродуктах может использоваться метод комплексной двумерной жидкостной хроматографии (ЖХ-ЖХ).

Так как полициклические ароматические соединения представлены незамещенными от двух- до шестикольцевые ПАУ, алкилзамещенными ПАУ, гетероциклическими ПАУ (например, дибензотиофен), алкилзамещенными гетероциклическими ПАУ и, возможно, более полярными производными, такие как гидроксид-, амино- и нитро-ПАУ, требуется техника разделения с высоким разрешением. Фракции насыщенных и ароматических углеводородов обычно анализируются с помощью ЖХ-ЖХ или ЖХ-ЖХ/МС, но в качестве дополнительной методики можно рассматривать также комплексную ЖХ-ЖХ, в особенности из-за того, что она позволяет легко ана-

лизировать ПАУ с высокой молекулярной массой (шести- и семицикловые) и выполнять очень чувствительное селективное детектирование на основе флуоресценции [18].

Другие методы, например, УФ-спектрометрия, используются только в тех случаях, когда хроматографически компоненты однозначно не идентифицируются. Так, метод УФ-спектрометрии полезен при идентификации ПАУ с одинаковой молекулярной массой и сходным строением, а значит, и почти идентичными масс-спектрами. Например, различные бензофлуорантены и бензпирены имеют одинаковую молекулярную массу 252, но их УФ-спектры будут различаться [19].

В объектах окружающей среды состав ПАУ может определяться аттестованными методами в составе смеси углеводородов по ГОСТ 31953–2012 [20], суммарно по РД 52.24.440–2006 [21], также может быть отдельно определен бенз (а) пирен (ГОСТ 31860–2012 [22]). Большая часть методов представлена высокоэффективной жидкостной хроматографией, флуориметрией и их совместным использованием. Однако другие методы исследования состава ПАУ методами аналитической хроматографии в природных объектах и нефтепродуктах также интенсивно развиваются. Среди них газовая хромато-масс-спектрометрия, как было показано в статьях зарубежных авторов, посвященным анализу состава ПАУ в объектах окружающей среды и продуктах переработки растительного сырья [23–25]. В работах использовалась капиллярная колонка длиной 15–30 м, внутренним диаметром 0,15–0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы (5% дифенил- и 95% диметилполисилоксана) 0,10–0,25 мкм. Температура испарителя 200–380 °С. Температура термостата колонки: начальная 70 °С,

выдержка (0–2 мин), далее со скоростью 10–70 °С/мин до 280–350 °С, выдержка 3,6–10 мин.

Основными результатами работ явилось определение различного числа (7–16) приоритетных незамещенных ПАУ, а также алкилзамещенных ПАУ. Отсутствие определенных ПАУ в образцах может быть связано как с особенностями пробоподготовки в работе [25] или же с отсутствием этих ПАУ в образцах.

Дальнейшие исследования были проведены в условиях: температура инжектора — 200 °С. Режим термостата колонки: 70 °С (2 мин), далее со скоростью 12 °С/мин до 210 °С, и со скоростью 20 °С/мин до 310 °С (8 мин). Температура детектора 280 °С. Общее время анализа — 27 мин. В методе использовалось оборудование Shimadzu — газовый хроматомасс-спектрометр GCMS QP2010 Ultra. Была использована капиллярная колонка Supelco SLB-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Расход газа-носителя (гелий) — 1 мл/мин с делением потока 1:10. Объем вкола 0,1 мкл.

Метод был опробован на образцах трансформаторного масла ГК и зимнего дизельного топлива. Установлен нижний предел обнаружения ПАУ газохроматографическим методом с масс-селективным детектором. Найдено, что для флуорена и нафталина характеристикой отклика является площадь по полному ионному. Для фенантрена и хризена — площадь по току молекулярного иона. Определено в исследованных образцах нефтепродуктов содержание нафталина, флуорена, фенантрена и хризена.

Метрологические характеристики и результаты определения состава ПАУ представлены в сборнике материалов XXI Международной экологической студенческой конференции: «Экология России и сопредельных территорий» [26].

Литература:

1. Пурмаль, А.П. Антропогенная токсикация планеты. Часть 2 // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 9. — с. 46–51.
2. Шаповал, Е.В. Происхождение, содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтепродуктах и оценка их воздействия на окружающую среду: дис... канд. хим. наук. — Краснодар, 2014. — 120 с.
3. Пирожкова, А.А. Полиароматические углеводороды: влияние на окружающий мир и человека // Молодежный научно-технический вестник. Электронный журнал. — 2014. — № 9. — с. 21–26.
4. Пшенин, В.Н. Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде // ВИННИ. Серия «Транспорт: наука, техника, управление» — 1994. — №30. — с. 2–16.
5. ГОСТ Р 52714–2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового состава методом капиллярной газовой хроматографии. — Введ. 27.03.2007. — М.: Стандартинформ, 2007. — 6 с.
6. Тошев, Ш.О., Ашуров Ж.Ф. Изучение химических и эксплуатационных свойств дизельных топлив // Наука, техника и образование. — 2016. — № 2. — с. 51–54.
7. ГОСТ 32511–2013 (EN 590:2009). Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное Евро. Технические условия. — Введ. 01.01.2015. — М.: Стандартинформ, 2014. — 19 с.
8. ГОСТ Р 52368–2005. Топливо дизельное Евро. Технические условия. — Введ. 01.07.2007. — М.: Стандартинформ, 2005. — 27 с.
9. Дементьев, Ф.А., Акимов А.Л., Бельшина Ю.Н. Исследование ароматических углеводородов в качестве идентификационных признаков нефтяного загрязнения // Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России. — 2011. — № 3. — с. 31–37.
10. Шаповалова, Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа: методическое пособие для специального курса. — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. — 109 с.

11. Матвеев, С.Г., Чечет И.В., Орлов М.Ю., Семенов А.В. Образование канцерогенных ПАУ в турбулентном диффузионном факеле // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. — 2013. — № 3. — с. 170–176.
12. ГОСТ ЕН 12916–2012. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. — Введ. 01.07.2014. — М.: Стандартиформ, 2013. — 13 с.
13. Крамер, Д.А., Федорова К.В. Качественная идентификация ПАУ в донных отложениях городских рек // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. — №8. — с. 125–128.
14. Бёккер, Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. — М.: Техносфера, 2009. — 472 с.
15. Айвазов, Б.В. Введение в хроматографию: учебн. пособие для хим. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1983. — 240 с.
16. Мокиенко, А.В., Никипелова Е.М., Цимбалюк К.К. и др. Характеристика антропогенного загрязнения пелюидов Шаболатского (Будаковского) лимана полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) // Актуальные проблемы транспортной медицины. — 2012. — №4. — с. 40–47.
17. Крылов, А., Лопушанская Е., Александрова А., Конопленко Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) // Аналитика. — 2012. — №3. — с. 6–16.
18. Ванхоенакер, Г., Дэвид Ф., Сандра П. Определение фракции полициклических ароматических углеводородов в сырой нефти с помощью системы Agilent 1290 Infinity 2D-ЖХ: методическая информация. — Бельгия: Исследовательский институт хроматографии Kennedy park 26 B-8500 Кортрейк, 2015. — 8 с.
19. Белянин, М., Нартов А. Определение полициклических ароматических углеводородов в почве методом ГХ-МС // Аналитика. — 2014. — №4. — с. 88–99.
20. ГОСТ 31953–2012. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. — Введ. 01.01.2014. — М.: Стандартиформ, 2013. — 18 с.
21. РД 52.24.440–2006. Сумма массовых концентраций 4–7 ядерных полициклических ароматических углеводородов в водах. Методика выполнения измерений люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии. — Введ. 01.04.2006. — Ростов-на-Дону: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 2005. — 25 с.
22. ГОСТ 31860–2012. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз (а) пирена. — Введ. 01.01.2014. — М.: Стандартиформ, 2013. — 14 с.
23. Vieira de Souza C., Machado Correa S. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in diesel exhaust using gas chromatography mass spectrometry with programmed temperature vaporization and large volume injection // Atmospheric Environment. — 2015. — №103. — P. 222–230.
24. Menezes, H. C., Paulo B. P., Nunes Paiva M. J. a. o. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in artisanal cachaça by DI–CF–SPME — GC/MS // Microchemical Journal. — 2015. — №118. — P. 272–277.
25. Schulz, C. M., Fritz H., Ruthenschro A. Occurrence of 15 + 1 EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in various types of tea (Camellia sinensis) and herbal infusions // Food Additives & Contaminants: Part A. — 2014. — №31. — P. 1723–1735.
26. Шилова, Н.И., Чудовский А.С. Хроматографический анализ состава полиароматических углеводородов продуктов переработки природных энергоносителей // Материалы XXI Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий». — Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2016. — с. 226.

Проблема нормативного регулирования выбора методики определения нефтеемкости сорбентов

Ярыгин Дмитрий Владимирович, магистрант;

Руденко Александр Андреевич, магистрант;

Дорожкин Виталий Павлович, магистрант;

Гулая Юлия Васильевна, студент;

Дворницин Алексей Анатольевич, студент;

Череватюк Галина Витальевна, магистрант;

Лим Любовь Андреевна, кандидат химических наук, доцент
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

При ликвидации ЧС, связанных с разливами нефти и нефтепродуктов, вопрос выбора эффективного сорбента напрямую связан с его нефтеемкостью. В настоящее время в РФ отсутствует нормативное регулирование выбора методики определения нефтеемкости нефтяных сорбентов, что затрудняет сравнение результатов разных исследователей и заявленных значений нефтеемкости сорбентов различных производителей. ГОСТ 33622–2015, идентичный ASTM F 716–09, и ГОСТ 33627–2015, идентичный ASTM F 726–12, вступят в действие с 1 апреля 2017 г. и, возможно, улучшат ситуацию на рынке нефтесорбентов в России.

В основе основных энергетических технологий современного мира лежат процессы сгорания ископаемого топлива. Атомная энергетика даже в развитых странах покрывает не более трети потребностей общества. Развитию альтернативных (возобновляемых) источников уделяется большое внимание, однако это работа на перспективу, так как себестоимость киловатта электроэнергии, полученного традиционным путем, в настоящий момент ниже. Отсюда следует, что миллионы баррелей нефти будут добываться из недр Земли еще длительное время, и большая их часть перемещается от места добычи к потребителям морским путем. Кроме того, активно развивается добыча нефти на континентальном шельфе. Следовательно, несмотря на совершенствование технологий и ужесточение требований безопасности остаётся риск аварийного разлива, который приводит не только к экономическим потерям, но и оказывает колоссальное негативное влияние на окружающую среду. Помимо аварийных разливов, нефть и нефтепродукты неизбежно, пусть и в относительно небольших количествах, теряются и при нормальном процессе нефтедобычи, перевалки, транспортировки и эксплуатации. Загрязнение морских вод непрерывно увеличивается. По некоторым данным приток нефтяных углеводородов составляет около 10 миллионов тонн в год [1, 2].

Учитывая важность регулирования в сфере защиты окружающей среды, при разливах нефти и нефтепродуктов, которые согласно Постановлению Правительства Российской Федерации от 21 августа 2000 г. № 613 «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» [3] признаются чрезвычайной ситуацией (ЧС), все органы исполнительной власти и организации, участвующие в добыче, транспортировке и обороте нефти и нефтепродуктов со-

гласно Постановлению Правительства РФ от 15 апреля 2002 г. № 240 «О порядке организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации» [4] «обязаны иметь резервы финансовых средств и материально-технических ресурсов для локализации и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов». Стоит отметить, что разливы на море регулируются отдельным положением [5]. Таким образом, каждая организация, осуществляющая разведку месторождений, добычу нефти, а также переработку, транспортировку, хранение нефти и нефтепродуктов, обязана иметь наготове достаточные количества технических средств и материалов для ликвидации возможных аварий.

Ликвидация аварийного разлива нефти и нефтепродуктов (ЛАРН) представляет собой сложный комплекс мероприятий, связанный с использованием специальной техники, средств и материалов, людских ресурсов, зачастую осложненный неблагоприятными или опасными погодными и климатическими факторами, в отдаленных, труднодоступных районах. Методы борьбы с разливами можно разделить на механические, химические, физико-химические и биохимические [6]. Обычно используется их сочетание. Выбор стратегии ЛАРН зависит от типа и количества нефтепродукта, температуры и погодных условий, направления и силы течений и прочих факторов. Однако, практически при любой схеме ЛАРН на определенном этапе предусматривается использование сорбентов. Общепринято, что сорбенты для сбора нефти и нефтепродуктов должны отвечать следующим важнейшим условиям: гидрофобность, олеофильность, высокая нефтеемкость, высокая скорость поглощения, хорошая долговременная плавучесть, технологичность использования, возможность регенерации, удобство утилизации, низкая насыпная плотность, удобство транс-

портирования и хранения, низкая стоимость, безопасность для окружающей среды. В том или ином сочетании эти требования встречаются практически во всех работах, посвященных исследованию или оценке нефтесорбентов [7–9]. В качестве нефтесорбентов могут использоваться сотни различных материалов, как природных, так и синтетических. Различные материалы существенно различаются по своим свойствам, поэтому важно выделить критерии, по которым определяется качество сорбента.

Очевидно, что одним из основных критериев оценки эффективности сорбента является отношение нефтеемкости к стоимости [10]. В общем случае под эффективностью можно понимать отношение нефтеемкости к общей сумме затрат на закупку, транспортировку, хранение и применение сорбента или стоимость удаления сорбентом одной тонны нефти. Независимо от того по какой методике и с учетом каких факторов вычисляется эффективность сорбента, очевидно, что высокие значения нефтеемкости увеличивают критерий «эффективности». Учитывая, что для создания (закупки) запасов материалов и средств в соответствии с планами ЛАРН, организации и ведомства выделяют средства, рынок нефтесорбентов в России динамично развивается. При этом каждый производитель/продавец [11–14] заявляет о достоинствах своего товара, как правило, делая упор на высокие значения нефтеемкости.

При этом до последнего времени в Российской Федерации отсутствовал нормативный документ, однозначно регламентирующий методику определения нефтеемкости сорбентов. Существовали методики определения адсорбционной активности [15] углей активированных, однако измерение предлагается проводить по метиленовым красителям и мелассе, природа, а, следовательно, и механизм сорбции которых сильно отличается от механизма сорбции нефтепродуктов.

Среди российских авторов активно использовалась методика ТУ 214-10942238-03-95, в частности для исследования торфяных сорбентов. Некоторые авторы, ссылаясь на методику, не приводят никаких дополнительных подробностей [16, 17], в то время как другие указывают на модификации в методике, описывая подробности, в т. ч. стандарт на сетку, размеры сеток-ловушек и отверстий [18]. В некоторых случаях нефтеёмкость определяется по концентрации нефтепродуктов в воде до и после сорбции, например [19, 20], в статье [19] имеется ссылка на методику № 2.2.34.9 «Методика выполнения измерений концентраций нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». В остальных случаях авторы не ссыла-

ются на стандартные методики, а лишь описывают ход эксперимента [9, 21]. Совершенно очевидно, что без конкретных, максимально подробных указаний воспроизвести методику, а, соответственно, и результат не представляется возможным. Методики могут принципиально отличаться, что делает невозможным сравнение результатов, полученных разными исследователями. Это касается и промышленно производимых сорбентов. Авторы статьи [7] выяснили, что заявленная производителями нефтеёмкость отличается от измеренной в результате лабораторного эксперимента. При этом, для одного из сорбентов результаты отличались более, чем в два раза (заявленная больше), в то время как для других результаты были в пределах заявленных значений.

На данный момент в России приняты два новых стандарта, регламентирующих методики испытаний материалов для сорбции нефтепродуктов. ГОСТ 33622–2015, идентичный ASTM F 716–09, устанавливает методы испытания, расширяющие набор лабораторных методов, предназначенных для определения характеристик материалов, абсорбирующих нефтепродукты и другие жидкости из воды. ГОСТ 33627–2015, идентичный ASTM F 726–12, устанавливает лабораторные методы определения характеристик адсорбентов, предназначенных для удаления с поверхности воды неэмульгированных масел и других не смешивающихся с водой и плавающих на её поверхности жидкостей. Эти ГОСТы будут введены в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 апреля 2017 г. Наличие стандартных методик может улучшить ситуацию с отсутствием единообразия. Стоит отметить, что зарубежные авторы в своих исследованиях также не всегда обращаются к стандартам (ASTM F716–09 и ASTM F726-12).

Не более трети авторов в рамках просмотренной литературы (более 30 статей) использовали для определения сорбционной ёмкости методику, предложенную ASTM. При этом используются различные редакции ASTM (F 726–60 [22], F 726–99 [23], F 726–06 [24]), несмотря на то, что все эти публикации не старше 2013 г.

Таким образом, выбор методики существенно влияет на результат измерения нефтеёмкости. Отсутствие единообразия усложняет, или даже делает невозможным корректное сравнение результатов испытаний разных исследователей. В то же время, величина нефтеёмкости определяет количество необходимого для ликвидации разлива сорбента и стоимость производимых работ, следовательно, требуется нормативное регулирование выбора методики определения нефтеемкости и понятный алгоритм его применения, учитывающий многообразие и сорбентов, как материалов, так и изделий, и вариантов их применения в различных целях.

Литература:

1. Banerjee, S. S., Joshi M. V., Jayaram R. V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust // *Chemosphere*. — 2006. — N 64. — P. 1026–1031.

2. Al-Majed, A.A., Adebayo A.R., Hossain M.E. A sustainable approach to controlling oil spills // *Journal of Environmental Management*. — 2012. — N 113. — P. 213–227.
3. Постановление Правительства РФ от 21 августа 2000 г. № 613 «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» (с изменениями и дополнениями) // Информационно-правовой портал ГАРАНТ. РУ. URL: <http://base.garant.ru/12120494> (дата обращения: 18.12.2016).
4. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2002 г. N 240 «О порядке организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации» // Информационно-правовой портал ГАРАНТ. РУ. URL: <http://base.garant.ru/2158681> (дата обращения: 18.12.2016).
5. Постановление Правительства РФ от 14 ноября 2014 г. N 1189 «Об организации предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на континентальном шельфе Российской Федерации, во внутренних морских водах, в территориальном море и прилегающей зоне Российской Федерации» // Информационно-правовой портал ГАРАНТ. РУ. URL: <http://ivo.garant.ru/#/document/70796712/paragraph/1:1> (дата обращения: 18.12.2016).
6. Сироткина, Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2005. — № 13. — с. 359–377.
7. Заусалина, А.В., Валь А.В., Боярко Г.Ю. Сравнительная эффективность сорбентов нефти и нефтепродуктов, используемых в условиях Томской области // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. — 2015. — № 2. — с. 51–55.
8. Никитина, И.Э., Абдрахманов Н.Х., Никитина С.А. Борьба с нефтяным загрязнением гидросферы сорбентом при авариях на предприятиях нефтедобывающей промышленности и трубопроводного транспорта // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. — 2015. — № 6. — с. 14–17.
9. Alnaqbi, M. A., Greish, Y. E., Mohsin M. A. et al. Morphological variations of micro-nanofibrous sorbents prepared by electrospinning and their effects on the sorption of crude oil // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2016. — N 4. — P. 1850–1861.
10. Мерициди, И.А., Шлапаков, А.В. Критерии выбора нефтяного сорбента для локализации аварийных разливов нефти на поверхности водоёмов // *УКАНГ*. — 2007. — № 4. — с. 52–57.
11. Нефтесорбенты (цвет белый) — бонь, спагетти // *Bi-tec*. URL: <http://www.bi-tec.ru/katalog-produkcii/neftesorbenty-i-biopreparaty/sorbenty/neftesorbenty-bony/> (дата обращения: 18.12.2016).
12. Абсорбенты нефтепродуктов // *ТЕРРА ЭКОЛОГИЯ*. URL: http://www.terra-ecology.ru/products/sorbents/absorbent_spill-sorb/ (дата обращения: 18.12.2016).
13. Сорбенты // *ЛАРН 32*. URL: <http://www.larn32.ru/catalog/list7.htm> (дата обращения: 18.12.2016).
14. Нефтесорбент МИКСОЙЛ // *ПРОМЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ*. URL: <http://www.promentex.ru/content/neftesorbent-miksoil/> (дата обращения: 18.12.2016).
15. Государственный стандарт Союза ССР ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия» // Информационно-правовой портал ГАРАНТ. РУ. URL: <http://base.garant.ru/6178372/> (дата обращения: 18.12.2016).
16. Rotar, O. V., Iskrizhitskaya D. V., Iskrizhitsky A. A. et al. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials // *Procedia Chemistry*. — 2014. — N 10. — P. 145–150.
17. Веприкова, Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В. и др. Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. — 2011. — № 1. — с. 27–37.
18. Чухарева, Н.В., Шишмина Л.В. Сравнение сорбционных свойств торфа верхового и низинного типов по отношению к товарной нефти и стабильному газовому конденсату // *Химия растительного сырья*. — 2012. — № 4. — с. 193–200.
19. Грузинова, В.Л., Романовский В.И. Сорбционные свойства и эксплуатационные характеристики угольных волокнистых материалов // *Инженерные сети, экология и ресурсоэнергосбережение*. — 2015. — № 16. — с. 141–145.
20. Татаринцева, Е.А., Карпенко А.В., Лемаев В.А. и др. Модификация термопластов как способ получения сорбционных материалов для очистки сточных вод // *Химия и химическая технология*. — 2014. — № 57. — с. 88–91.
21. Dong, T., Cao S., Xu G. Highly porous oil sorbent based on hollow fibers as the interceptor for oil on static and running water // *Journal of Hazardous Materials*. — 2016. — N 305. — P. 1–7.

22. Jiang, Z., Tijing L. D., Amarjargal A. et al. Removal of oil from water using magnetic bicomponent composite nano fibers fabricated by electrospinning // *Composites Part B*. — 2015. — N 77. — P. 311–318.
23. Ifelebuegu, A. O., Anh Nguyen T. V., Ukotije-Ikwut P. et al. Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2015. — N 3. — P. 938–943.
24. Likon, M., Remskar M., Ducman V. et al. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents // *Journal of Environmental Management*. — 2013. — N 114. — P. 158–167.

МОЛОДОЙ УЧЁНЫЙ

Международный научный журнал

Выходит еженедельно

№ 2.1 (136.1) / 2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор:

Ахметов И. Г.

Члены редакционной коллегии:

Ахметова М. Н.
Иванова Ю. В.
Каленский А. В.
Куташов В. А.
Лактионов К. С.
Сараева Н. М.
Абдрасилов Т. К.
Авдеюк О. А.
Айдаров О. Т.
Алиева Т. И.
Ахметова В. В.
Брезгин В. С.
Данилов О. Е.
Дёмин А. В.
Дядюн К. В.
Желнова К. В.
Жуйкова Т. П.
Жураев Х. О.
Игнатова М. А.
Калдыбай К. К.
Кенесов А. А.
Коварда В. В.
Комогорцев М. Г.
Котляров А. В.
Кузьмина В. М.
Курпаяниди К. И.
Кучерявенко С. А.
Лескова Е. В.
Макеева И. А.
Матвиенко Е. В.
Матроскина Т. В.
Матусевич М. С.
Мусаева У. А.
Насимов М. О.
Паридинова Б. Ж.
Прончев Г. Б.
Семахин А. М.
Сенцов А. Э.
Сенюшкин Н. С.
Титова Е. И.
Ткаченко И. Г.

Фозилов С. Ф.

Яхина А. С.

Ячинова С. Н.

Международный редакционный совет:

Айрян З. Г. (Армения)
Арошидзе П. Л. (Грузия)
Атаев З. В. (Россия)
Ахмеденов К. М. (Казахстан)
Бидова Б. Б. (Россия)
Борисов В. В. (Украина)
Велковска Г. Ц. (Болгария)
Гайич Т. (Сербия)
Данатаров А. (Туркменистан)
Данилов А. М. (Россия)
Демидов А. А. (Россия)
Досманбетова З. Р. (Казахстан)
Ешиев А. М. (Кыргызстан)
Жолдошев С. Т. (Кыргызстан)
Игиснинов Н. С. (Казахстан)
Кадыров К. Б. (Узбекистан)
Кайгородов И. Б. (Бразилия)
Каленский А. В. (Россия)
Козырева О. А. (Россия)
Колпак Е. П. (Россия)
Курпаяниди К. И. (Узбекистан)
Куташов В. А. (Россия)
Лю Цзюань (Китай)
Малес Л. В. (Украина)
Нагервадзе М. А. (Грузия)
Прокопьев Н. Я. (Россия)
Прокофьева М. А. (Казахстан)
Рахматуллин Р. Ю. (Россия)
Ребезов М. Б. (Россия)
Сорока Ю. Г. (Украина)
Узаков Г. Н. (Узбекистан)
Хоналиев Н. Х. (Таджикистан)
Хоссейни А. (Иран)
Шарипов А. К. (Казахстан)

Руководитель редакционного отдела: Кайнова Г. А.

Ответственный редактор спецвыпуска: Шульга О. А.

Художник: Шишков Е. А.

Верстка: Бурьянов П. Я.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются.

За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Материалы публикуются в авторской редакции.

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

почтовый: 420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231;

фактический: 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.

E-mail: info@moluch.ru; <http://www.moluch.ru/>

Учредитель и издатель:

ООО «Издательство Молодой ученый»

ISSN 2072-0297