

**МАТЕРИАЛЫ**  
**II Всероссийской научно-практической конференции**  
**студентов и молодых ученых**

**«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ**  
**РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ,**  
**ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**И ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ»**

*Под общей редакцией кандидата химических наук,  
доцента Ю.Л. Моревой*



Санкт-Петербург  
2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна»  
Высшая школа технологии и энергетики**

**МАТЕРИАЛЫ  
II Всероссийской научно-практической конференции  
студентов и молодых ученых**

**«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ  
РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ,  
ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ  
И ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ»**

Научное издание  
2021

*Под общей редакцией кандидата химических наук,  
доцента Ю.Л. Моревой*

Санкт-Петербург  
2021

УДК 001.891  
ББК 72  
С 568

**Редакционная коллегия:**

кандидат химических наук, доцент *А. В. Лоренцсон* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

кандидат химических наук, доцент *Ю. Л. Морева* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

доктор технических наук, доцент *В. А. Липин* ()

**С 568** Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» / Минобрнауки РФ; ФГБОУ ВО «С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна»; под общ. ред. Ю. Л. Моревой.— СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. — 270 с.

ISBN 978-5-91646-269-2

Сборник включает материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности», состоявшейся 22-23 апреля 2021 г. в Высшей школе технологии и энергетики СПбГУПТД.

Статьи представлены в авторской редакции. Ответственность за аутентичность и точность цитат, имен, названий и иных сведений, а также за соблюдение законов об интеллектуальной собственности несут авторы публикуемых материалов.

УДК 001.891  
ББК 72

ISBN 978-5-91646-269-2

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2021

## Содержание

### Химия и химическая технология

<i>Абурова В.А., Афанасова А.В.</i> Извлечение низкоразмерных структур благородных металлов из хвостов обогащения .....	8
<i>Афлотонова И.А.</i> Исследование прочностных параметров при разрушении минерального сырья.....	11
<i>Аширова М.С., Демьянцева Е.Ю., Якубова О.С.</i> Влияние ПАВ на вязкость растворов смешанных систем на основе компонентов сульфатного мыла .....	15
<i>Баранова А.Е., Осовская И.И.</i> Набухание и вязкость водных растворов агара .....	18
<i>Бахмурова Л.И., Смирнова А.И., Дягилева А.Б., Деркачева О.Ю.</i> Ионообменные свойства сфагнового мха на различных стадиях его консервации .....	21
<i>Бородина А.М., Осовская И.И., Миксон Д.С.</i> Водные растворы ксантановой камеди .....	25
<i>Васильева А.П., Осовская И.И.</i> ИК-спектры гуаровой камеди .....	29
<i>Вахрушева Е.Д., Чердакова Е.А.</i> Синтез 30-фосфонийгалогенидов 3, 28-бисэфиров бетулина .....	34
<i>Выскубов Д.С., Григорьев А.С., Пахомов Н.А.</i> Влияние состава продуктов термической активации на получение (оксо)гидроксидов алюминия.....	38
<i>Ганева Д.С., Демьянцева Е.Ю.</i> Смешанное мицеллообразование в водных растворах лецитин – Полисорбат-80.....	41
<i>Генералова Ю.В., Амбарцумов С.К., Янтураев В.А.</i> Потенциальное содержание и характеристика масляных фракций нефти месторождения Приозерное.....	44
<i>Главатских Л.А., Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю.</i> Влияние ферментативных препаратов на пенообразующую способность неионогенных ПАВ .....	47
<i>Горкина Т.Е., Суставова Т.А., Липин В.А., Торгунакова В.А., Кокушкин Д.М.</i> Влияние ионной силы на образование комплексов полиамфолит-ПАВ.....	50
<i>Магадова Л.А., Потешкина К.А., Котехова В.Д., Ермакова А.А.</i> Электрохимические исследования ингибиторов углекислотной коррозии.....	55
<i>Жданов Н.А., Осовская И.И.</i> Свойства водных растворов Амбергума.....	58
<i>Капшина М.А., Осовская И.И.</i> Реологические и пленкообразующие свойства желатина .....	62
<i>Кирилюк Т.А., Петрова Ю.А., Суставова Т.А., Липин В.А.</i> Влияние состава полиамфолитных гидрогелей на их поведение в водно-солевых растворах.....	66
<i>Коваль.О.Н., Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М.</i> Исследование электроповерхностных свойств трековых мембран .....	70
<i>Мельникова Д.А., Демьянцева Е.Ю.</i> Влияние ПАВ на свойства каротиносодержащих экстрактов из биомассы древесины.....	73
<i>Молчановский М.В., Демьянцева Е.Ю.</i> Сравнительный анализ водных растворов алкилполигликозидов .....	75

<i>Мухина Ю.В., Пушкина К.А., Руденко А.Г.</i> Определение структуры циклических <i>α</i> -аминофосфорильных соединений с помощью корреляционной ЯМР-спектроскопии.....	78
<i>Непомнящая М.И., Симонова М.А., Филиппов А.П., Ильгач Д.М., Каскевич К.И., Якиманский А.В.</i> Молекулярно-гидродинамические характеристики и структурно-конформационные свойства амфифильных полимерных щеток с полифлуореновой основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты .....	83
<i>Никишин Д.В., Николаев А.И., Пешнев Б.В.</i> Влияние условий кавитационной обработки нефтепродуктов на изменение их реологических свойств.....	86
<i>Орлова А.В., Александрова Т.Н.</i> Депрессоры в процессе флотации медно-никелевых руд .....	90
<i>Осипов А.С., Черемисина О.В., Болотов В.А., Пономарева М.А.</i> Кинетические исследования сорбции сероводорода на железомарганцевой руде .....	92
<i>Паромова А.А., Бойцова Т.Б.</i> Получение фотокатализаторов на основе TiO <sub>2</sub> , допированных Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> методом темплатного синтеза .....	96
<i>Петрова Е.А., Демьянцева Е.Ю.</i> Влияние неионогенного ПАВ на извлечение водорастворимых веществ из биомассы древесины хвойных пород.....	100
<i>Пилипенко М.С., Власова В.Д.</i> Возможные варианты ингибиторов коррозии для месторождений с высоким содержанием углекислого газа и сероводорода.....	102
<i>Порядина Е.В., Раева В.М.</i> Ректификация с варьированием давления для выделения этилэтилендиамина из промышленных смесей.....	104
<i>Присяженко Е.А., Смирнова А.И., Дягилева А.Б.</i> Исследование сорбционных свойств природных материалов для удаления тяжелых металлов .....	109
<i>Пугаев В.С., Якубова О.С., Демьянцева Е.Ю.</i> Влияние сульфтаного лигнина на состав извлекаемого сульфатного мыла из черного щелока .....	113
<i>Пушкина К.А., Мухина Ю.В., Руденко А.Г.</i> Идентификация макроциклических оснований Шиффа с помощью масс-спектрометрии .....	115
<i>Рыжкин Д.А., Раева В.М.</i> Сравнение методов расчета энтальпии парообразования системы бензол – циклогексан при атмосферном давлении .....	118
<i>Ситко А.В., Машукова Ю.А., Пономарева М.А., Черемисина О.В.</i> Сорбционная очистка сточных вод от катионов тяжёлых металлов с применением нового материала биологического происхождения .....	122
<i>Стоякина И.Е., Новрузова А.Н., Раева В.М.</i> Разделение смеси бензол-циклогексан-толуол экстрактивной ректификацией.....	125
<i>Стоякина И.Е., Соколов М.И., Раева В.М.</i> Выбор экстрактивных агентов для разделения четырехкомпонентной смеси .....	130
<i>Федорова К.А., Суставова Т.А., Липин В.А., Горкина Т.Е.</i> Комплексообразующая способность полиамфолитов с двухвалентными металлами .....	135
<i>Чаус А.Л., Смирнова А.И., Дягилева А.Б.</i> Использование органоминеральной композиции в качестве огнезащитного покрытия для древесины .....	138
<i>Широкая А.А., Дрогобужская С.В., Новиков А.И.</i> Сорбционное извлечение Rh, Ir, Pd волокнами Фибан из технологических растворов ГМК.....	142

*Якутин Р.И., Бурачук А.С., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.* Исследование эффективности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси ацетон-метанол .....146

## **Промышленная экология**

*Губина С.В., Морева Ю.Л., Лоренцсон А.В.* Разработка энерго- и ресурсосберегающих мероприятий при водопользовании для молокоперерабатывающих предприятий.....152

*Еремин И.С., Гулиева Л.Э., Федоров Б.О.* Технологии переработки нефтесодержащих отходов с получением вторичных материальных ресурсов.....157

*Шанова О.А., Жердева Е.В.* Проблемы применения современных углеродных сорбентов в технике охраны окружающей среды .....160

*Лукинова О.Д., Яковлев В.А.* Исследование с помощью математической модели глубокой абсорбционной очистки дымовых газов от диоксида серы .....165

*Миронова М.В., Морева Ю.Л.* Разработка мероприятий по очистке сточных вод от нефтепродуктов для объектов топливно-энергетического комплекса .....169

*Миронова М.В.* Разработка мероприятий по очистке хозяйственно-бытовых стоков на маломерных судах.....173

*Слюта М.О., Бахтин А.В.* Разработка мобильной автоматизированной системы мониторинга состояния природных объектов водной среды .....177

*Тимофеева Л.А., Яковлев В.А.* Оценка влияния ионной силы раствора на равновесие диоксида серы с сорбентом при абсорбционной очистке дымовых газов от SO<sub>2</sub>. .....181

## **Техносферная безопасность**

*Игнатьева Л.И., Шарафутдинова Г.М.* Анализ методов обнаружения утечек из трубопроводов .....186

*Коростылева Е.Е., Пономарева А.А.* Исследование физико-химических изменений углей при механо-термической активации, проводимой для улучшения сорбирующих свойств.....189

*Лебединская В.С., Антонов И.В.* Оценка токсичности кальеанной жидкости методом биотестирования с помощью тест-объекта - инфузорий *Paramecium Caudatum* .....194

*Пронина Д.Э.* Обеспечение безопасности труда в дочернем обществе ПАО «Газпром» на основе оценки межличностных отношений сотрудников.....198

*Семёнова А.В., Васильева Е.А.* Оптимизация дегазации объектов размещения ТКО .....201

*Куликова Ю.А.* Разработка мероприятий по снижению аэротехногенной нагрузки от складов на персонал угольных разрезов юга Сибири.....204

## **Альтернативные источники энергии**

*Артамонов И.С., Александрова Т.Н.* Топливные брикеты из лесосырьевых отходов .....210

*Кудрявцева Е.И., Васильева Е.А.* Ветряные электростанции России и перспективы развития отрасли ..... 214

*Костина Т.С., Антонов И.В.* Получение и использование водорода в качестве альтернативного топлива.....219

*Пунтусова Л.А., Стаханова С.В., Лисицын А.В.* Сравнение электрохимической стабильности тетрафторборатов алкиламмония в составе неводных электролитов для эксплуатации суперконденсаторов при повышенных температурах.....223

*Семёнова А.В., Васильева Е.А.* Обогащение биогаза, получаемого путём контролируемого анаэробного сбраживания .....227

## **Целлюлозно-бумажная промышленность**

*Батракевич Е.М., Шумарина Н.Е., Шуркина В.И., Марченко Р.А.* Размол лиственной целлюлозы с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей.....233

*Зырянов Д.Е., Васильева Д.Ю., Каплёв Е.В., Юртаева Л.В., Решетова Н.С., Алашкевич Ю.Д.* Влияние процесса размола волокнистой массы на получение порошковой целлюлозы.....236

*Диева А. Д., Барина Е.И., Якубова О.С., Демьянцева Е.Ю.* Влияние добавок ПАВ на коллоидно-химические свойства лигнина .....240

*Жайсанбек А.А., Шабанова И.П.* Основные свойства санитарно-бытовых видов бумаги .....242

*Ивлева Ю.И., Малютин Д.И.* Исследование влияния бактериальной целлюлозы в композиции бумаги на удержание наполнителя .....245

*Корнев П.П., Осовская И.И.* Влияние диспергирования на экстракцию биологически-активных веществ крапивы двудомной разных регионов России .....249

*Лебедева Т.Д., Малютин Д.И.* Исследование влияния добавок бактериальной целлюлозы в композицию бумаги на поверхностную впитываемость .....254

*Левин Б. В., Малютин Д.И.* Применение целлюлозных добавок в производстве санитарно-гигиенических видов бумаг .....258

*Чудаков Г.К., Синицына А.И., Парамонова Л.Л.* Влияние остаточного содержания наполнителя на качество флютинга и лайнера.....262

*Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Деркачева О.Ю.* Оценка влияния поверхностно-активных веществ на остаточную смолистость целлюлозы по данным ИК спектроскопии.....266

*Тараченкова М.Н., Шитова Е.И., Федоскин И.А., Демьянцева Е.Ю., Липин В.А.* Применение полного факторного эксперимента для оценки эффективности делигнификации целлюлозы с помощью липазы .....268

*Якубова О.С., Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю.* Разработка оптимальной технологии извлечения сульфатного мыла обогащенного биологически активными вещества из отработанных щелоков .....272

# **1. Химия и химическая технология**



## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

*Абурова В.А., Афанасова А.В.  
Санкт-Петербургский Горный Университет  
e-mail: [lera.aburova@mail.ru](mailto:lera.aburova@mail.ru)*

## **RECOVERY OF LOW-DIMENSIONAL STRUCTURES OF NOBLE METALS FROM BENEFICIATION TAILINGS**

*Aburova V.A., Afanasova A.V.  
St. Petersburg Mining University*

В настоящее время запасы легкообогатимого и богатого сырья истощаются, что приводит к вовлечению в переработку бедных и труднообогатимых руд [1,2]. Актуальность разработки способов для извлечения низкоразмерных структур золота обусловлена невозможностью его извлечения с применением традиционных методов, что в свою очередь приводит к потерям ценных компонентов с хвостами. Целью данной работы является повышение извлечения золота при переработке упорных углеродистых руд на основе укрупнения низкоразмерных индивидов благородных металлов с применением микроволновой обработки.

Объектом исследования в данной работе являются хвосты обогащения сульфидных золотосодержащих руд двойной упорности, которые были получены методом флотационного обогащения [3]. Основные рудные минералы представлены пиритом и арсенопиритом. Основными породообразующими минералами являются кварц, глинисто-серицитовый материал, слюды и карбонаты. Также для данных руд характерно наличие углеродистого вещества. Главным ценным компонентом является золото.

С хвостами обогатительного передела происходят высокие потери золота при обогащении. Это связано с низкоразмерной вкрапленностью частиц и невозможностью их извлечения традиционными методами [4,5]. Так как углеродистые хвосты не перерабатываются на производстве, то потери благородных металлов с углеродом достигают 2,95 г/т, именно поэтому в качестве объекта для СВЧ-обработки были выбраны углеродистые флотационные хвосты. Углеродистое вещество обладает естественной гидрофобностью, что позволяет использовать только вспениватель для его выделения [6,7].

Исследования по флотационному обогащению проводилось на пневмомеханической флотомашине Механобр. Микроволновая обработка

проводилась в лабораторной микроволновой печи с регулировкой мощности до 1000 Вт.

С целью более полного удаления сорбционно-активных по отношению к растворенным благородным металлам соединений из флотационных хвостов было применено факторное исследование эксперимента. В качестве изменения параметров были выбраны такие параметры как расход реагента-вспенивателя и расход воздуха. В качестве выходных данных выбраны содержание и извлечения органической составляющей в хвосты. Полученные корреляционные зависимости адекватно описывают зависимость исследуемых технологических показателей обогащения от факторов варьирования. На рис. 1 представлена графическая интерпретация полученных корреляционных зависимостей для исследуемых технологических показателей.

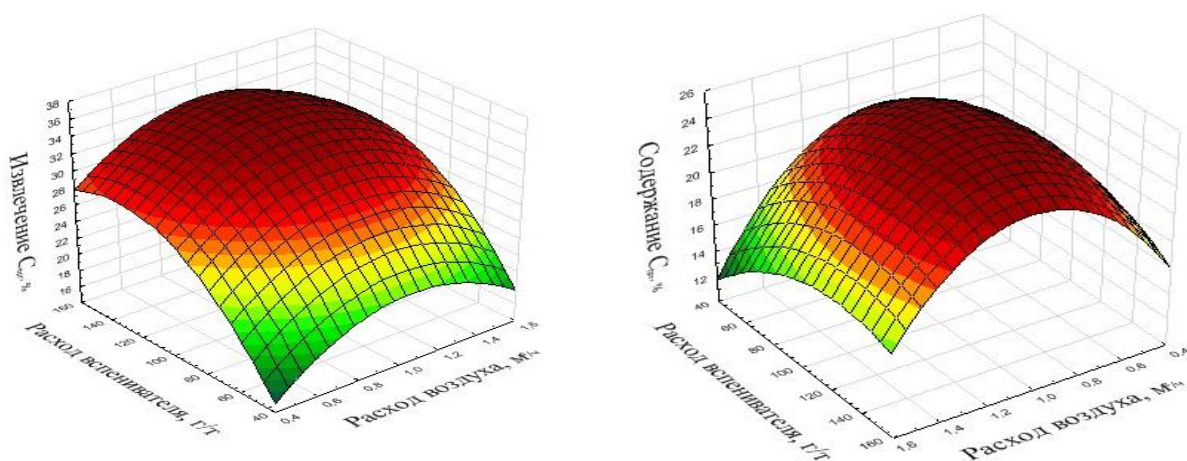


Рис. 1. Графическая интерпретация полученных корреляционных зависимостей для содержания (слева) и извлечения (справа)  $C_{орг}$  в углеродистые хвосты в зависимости от выбранных параметров варьирования

$$\beta_{C_{орг}} = 23,1 + 1,3 \cdot A - 0,4 \cdot B + 0,2 \cdot A \cdot B - 5,6 \cdot A^2 - 3,8 \cdot B^2$$

$$\epsilon_{C_{орг}} = 39,8 + 5,6 \cdot A + 2,6 \cdot B + 1,4 \cdot A \cdot B - 8,0 \cdot A^2 - 8,9 \cdot B^2,$$

где  $\beta_{C_{орг}}$  и  $\epsilon_{C_{орг}}$  – содержание и извлечение органической составляющей в хвосты, соответственно;  $A$  – уровень фактора – расход воздуха;  $B$  – уровень фактора – расход реагента-вспенивателя.

Сравнение рассчитанных по полученным корреляционным зависимостям значений с эмпирическими данными показало, что значение погрешности не превышает 5 %, что позволяет применять данные корреляционные зависимости в исследуемых диапазонах. На основании анализа данных представленных на рис. 1 получено, что наибольшее извлечение  $C_{орг}$  в углеродистые хвосты происходило при расходе воздуха  $1,10 \text{ м}^3/\text{ч}$  и расходе пенообразователя  $100 \text{ г/т}$ .

Также были проведены исследования по укрупнению низкоразмерных индивидов благородных металлов из углистых хвостов. Укрупнение частиц золота наблюдалось при мощности СВЧ-печи 600 Вт и времени обработки 10-15 минут. Температура составляла порядка 700-800°С. Результаты исследования укрупнения низкоразмерных частиц золота показаны на рис. 2.

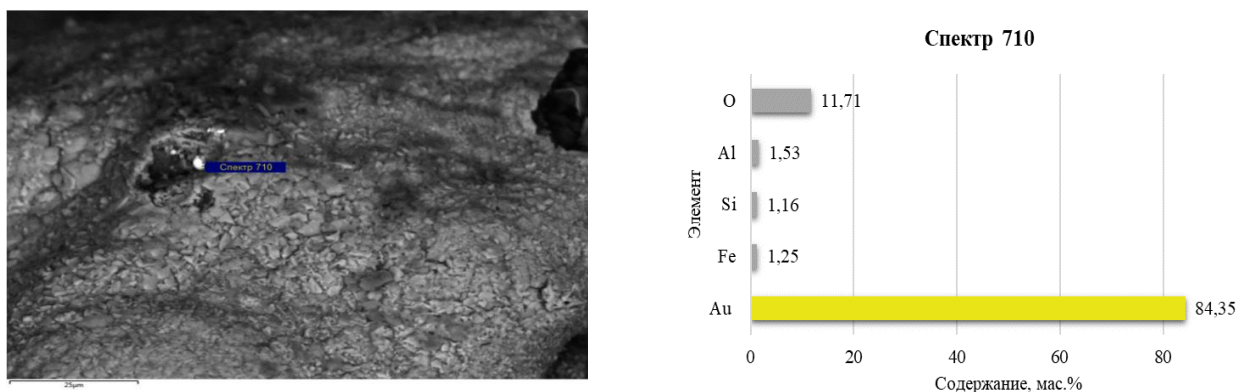


Рис. 2. Укрупнение низкоразмерных частиц золота с применением микроволновой обработки из углеродистых хвостов

На рис. 2 представлены результаты исследования полученных хвостов после обработки в СВЧ печи с применением микрозондового анализа, на основании которых получено укрупнение золота, что подтверждается элементным составом при точечном исследовании. Для спектра 710 получено содержание золота 84,35 мас.%. Было выявлено, что при СВЧ-обработке углеродистых хвостов происходит укрупнение частиц золота до размеров нескольких микрон, что позволяет проводить дальнейшее извлечение с применением традиционных методов обогащения.

В работе определена возможность повышения извлечения золота для упорных углеродистых руд за счет укрупнения низкоразмерных индивидов благородных металлов с применением микроволновой обработки. Определены параметры процесса углеродистой флотации с целью максимизации извлечения и содержаний сорбционно-активной составляющей: расход воздуха 1,1 м<sup>3</sup>/ч расход реагента-пенообразователя 100 г/т. Получены корреляционные зависимости, позволяющие прогнозировать технологические показатели в зависимости от факторов варьирования в исследуемых диапазонах. Обоснованы режимные параметры микроволновой обработки для укрупнения низкоразмерных индивидов благородных металлов: мощность лабораторной микроволновой печи 600 Вт, время обработки 10-15 минут, локальная температура 700-800°С.

## Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00096).

### Библиографический список

1. Комогорцев Б. В., Вареничев А. А. Проблемы переработки бедных и упорных золотосодержащих руд // ГИАБ. 2016. №2.
2. Ковалев К. Р. и др. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 225-242.
3. Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: упорные руды // М.: Руда и металлы. – 2013. – С. 332-333.
4. Aleksandrova T. N., Talovina I. V., Duryagina A. M. Gold–sulphide deposits of the Russian Arctic zone: Mineralogical features and prospects of ore beneficiation *Chemie der Erde*. 2020. №80. pp. 22-35.
5. Haque, K. E. “Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review.” *International Journal of Mineral Processing* 57 (1999): 1-24.
6. Alexandrova T. N., Afanasova A. V., Aleksandrov A. V. Microwave Treatment to Reduce Refractoriness of Carbonic Concentrates / *Journal of Mining Science*, № 56, Т 1, 2020. С 136 – 141.
7. Гурман, М. А. Флотация в схемах переработки упорных золотосодержащих руд / М. А. Гурман, Л. И. Щербак // *Горный журнал*. – 2018. – № 10. – С. 57-62. – DOI 10.17580/gzh.2018.10.11.

**УДК 622.7**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Афлотонова И.А.

*Санкт-Петербургский горный университет*

*e-mail: [ira.aflotonova@mail.ru](mailto:ira.aflotonova@mail.ru)*

## RESEARCH OF STRENGTH PARAMETERS DURING THE DESTRUCTION OF MINERAL RAW MATERIALS

Aflotonova I.A.

*Saint-Petersburg mining university*

В настоящее время существует большое количество методик тестирования руд, которые позволяют в полной мере оценить их физико-механические свойства, а также внутренние дефекты в виде трещин и пустот. Оценка прочностных параметров минерального сырья имеет важное значение, так как

именно от них зависит какую энергию необходимо приложить, чтобы достичь полноценного раскрытия всех сростков ценных минералов.

Современный уровень науки позволяет определять необходимые параметры и свойства руды, не нарушая ее целостности. В данной работе исследование проводилось методом ультразвукового прозвучивания, который является методом неразрушающего контроля. Это и является главным преимуществом данной методики. Ведь энергоемкость данного процесса намного меньше, чем у разрушающих. Ультразвуковой метод позволяет сократить как временные затраты, чтобы проанализировать все свойства, так и электроэнергию. Используя данную методику можно провести также и дефектоскопию, которая позволяет всецело оценить строение минерального сырья.

С помощью ультразвукового исследования были получены такие параметры руд, как прочность, модуль упругости и звуковой индекс. Также с помощью данного метода была проведена дефектоскопия образцов как в целостном состоянии, так и в раздробленном.

Для проведения данного исследования были отобраны образцы разных видов минерального сырья: полиметаллическая и золотосодержащая руды, а также образцы чистых минералов, таких как кварц, уголь, сильвин, флюорит, гематит, галенит. Данные минералы были проанализированы, так как именно они очень часто входят в состав горных пород, соответственно, от свойств данных минералов зависят основные физико-механические параметры.

В первой части исследования был проведен анализ прочностных свойств полиметаллической руды. Также в экспериментальной части на первой группе образцов было проведено испытание на одноосное сжатие и изгиб, а на второй группе дефектоскопия до и после разрушения.

Полиметаллическая руда является мелковкрапленной со сплошной текстурой. Видимых дефектов в виде трещин и сколов не было зафиксировано.

Данные по ультразвуковому исследованию образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты ультразвукового исследования

Номер образца	Размеры зерна	Звуковой индекс			Прочность		
		T, мкс	V, м/с	C	T, мкс	V, м/с	R, Н/мм <sup>2</sup>
1	d=25мм l=50 мм	11,74	4261	42	11,71	4265	67,1
2	d=25мм l=50 мм	16,71	2992	29	16,41	3072	43,9
3	d=25мм l=50 мм	12,26	3862	38	12,76	3919	60,8

Далее данные образцы были испытаны на одноосное сжатие и изгиб, при этом фиксировалась нагрузка, которая превышает их предел прочности. В ходе данного эксперимента ранее существовавшие мелкие внутренние и внешние трещины переросли в локальные и магистральные. Данное исследование позволило определить максимальные усилия для разрушения образцов (таблица 2).

Таблица 2

Результаты тестирования

Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
мм	кН	мм	кН	мм	кН
50	77	50	33,3	50	30,7

В результате было установлено, что образцы полиметаллической руды обладают хорошими прочностными характеристиками и имеют небольшое количество внутренних дефектов, таких как микротрещины и пустоты. Полученные результаты по ультразвуковому исследованию подтверждаются лабораторными данными теста на одноосное сжатие и изгиб. Чтобы превысить предельную прочность образцов потребовалось приложить большую нагрузку, с целью развития в них трещин, которые привели к полному разрушению кернов.

Вторая часть образцов была изучена до и после разрушения в дробильном агрегате. В данном эксперименте была проведена дефектоскопия, которая позволила зафиксировать мелкие трещины. Эти трещины в дальнейшем при приложенной нагрузке увеличились в размерах по зоне срастания и привели к разрушению материала.

Так как образцы по своей природе имеют неправильную геометрическую форму, то исследование проводилось в разных точках. Это позволило полноценно оценить внутреннее состояние кусков.

По полученным результатам дефектоскопии можно сказать, что в локальных местах микротрещины перешли к магистральной трещине при разрушении. Данный рост трещин можно было спрогнозировать при первых измерениях образцов. В ходе измельчения материала количество трещин и микротрещин увеличилось по местам срастания зерен.

Для установления прочностных свойств дробленого материала был проведен ультразвуковой анализ для определения модуля упругости. Среднее значение модуля упругости, которое равно 60,9 ГПа, достаточно высокое, что говорит о хорошей сопротивляемости материала нагрузке, которая прилагалась со стороны измельчающего аппарата.

В ходе исследования был проведен анализ различных параметров пяти кернов (1 керна полиметаллический (Норникель); 2 керна гранито-гнейса, 2 керна шунгита) и чистых минералов, которые часто представлены в виде вкрапленностей в рудах. Данные анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3

Название минерала	Прочность			Звуковой индекс		
	V, м/с	R, Н/мм <sup>2</sup>	t, мкс	V, м/с	C	t, мкс
Керн 10 (шунгит)	2031	3,8	9,85	2031	23	9,85
Керн 9 (шунгит)	2030	3,2	9,85	2030	22	9,85
Керн 1 (НН)	2436	6,3	9,85	2436	27	9,85
Керн 8 (гранито-гнейс)	2030	3,2	9,85	2030	22	9,85
Керн 7 (гранито гнейс)	1218	0,4	9,85	1218	13	9,85
Флюорит (80x100x45)	2185	7,6	20,87	2051	20	22,56
Кварц (190x95x80)	4972	52,1	16,2	4911	49	16,47
Уголь (100x120x60)	3376	26,7	17,84	3805	38	15,98
Сильвин (190x155x110)	5591	62,2	20,23	5891	59	18,91
Гематит (110x65x50)	4515	45,1	11,19	4625	47	10,73
Галенит (115x65x60)	3050	21,5	20,03	3001	30	18,50
Кварц (120x100x80)	6448	75,9	14,12	6796	68	13,59
Кварц+галенит (110x95x45)	2742	16,6	16,59	3129	31	14,86

По результатам полученных данных можно судить, что прочностные свойства чистых минералов выше прочностных свойств образцов (рис.1).



Рис.1. Прочность образцов

Благодаря данному исследованию, можно качественно оценить компоненты и их параметры, которые определяют прочностные свойства руд. Для горных пород, содержащих в большом количестве кварц, надо приложить большую нагрузку для разрушения, так как он создает основную прочность, и

соответственно энергоемкость процессов рудоподготовки будет наибольшей. Результаты исследований с использованием ультразвукового метода позволили установить, что, чем больше слоистость минерала и меньше зерна по размеру (до скрытокристаллических), тем более высокой прочностью обладает материал. Соответственно удельные затраты на разрушение слоистых и мелкозернистых пород будут намного больше, чем у других пород с иными текстурами и структурами.

#### **Библиографический список**

1. Федотов П.К. Межчастичное разрушение руды. – М.: ООО «Геоинформмарк», 2011. – 53 с.
2. Дашко Р.Э. Механика горных пород: Учебник для вузов / Р.Э Дашко. - М.: Недра, 1987. – 264 с.
3. Хапунов Э.А. Роль факторов нагружения в формировании селективного разрушения руд // Обогащение руд, - М.: Издательство «Руда и Металлы», 2011. – 52 с.
4. Протасов Ю. И. Разрушение горных пород. 3-е изд.- М.: Изд-во МГТУ, 2002. – 361 с.

**УДК 620.92**

### **ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СМЕШАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА**

*Аширова М.С., Демьянцева Е.Ю., Якубова О.С.*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [mailaska1806@gmail.com](mailto:mailaska1806@gmail.com)*

### **INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE VISCOSITY OF SOLUTIONS OF MIXED SYSTEMS BASED ON SULPHATE SOAP COMPONENTS**

*Ashirova M.S., Demiantseva E.Yu., Yakubova O.S.*

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

Современное развитие любого технологического процесса основано на полном использовании сырья с привлечением переработки отходов. Одним из таких примеров является целлюлозно – бумажная промышленность. Большое количество отходов в процессе производства делает необходимым поиск решения наиболее эффективного извлечения побочных продуктов, в том числе сульфатного мыла.



Одним из предлагаемых способов извлечения сульфатного мыла является процесс деэмульгирования путем добавления неионогенных поверхностно – активных веществ. Данный способ является простым в исполнении, эффективным и экономичным [1].

С целью разработки научных основ предлагаемого технологического решения с исследованием физико-химических свойств основных компонентов сульфатного мыла. В работе были исследованы вязкости растворов в присутствии и отсутствие ПАВ смоляных и жирных кислот, а также неомыляемых веществ предварительно экстрагированных из сульфатного мыла при соотношении 3:1 и 4:1, соответствующие их содержанию в производственных потоках [2,3]. В качестве ПАВ были использованы: синтанол ДС – 10, синтаמיד – 5, синтанол – 7, а также бинарная смесь синтанола ДС – 10 и синтамида – 5. Натриевые соли смоляных и жирных кислот обладают мицеллообразующими свойствами и способны солубилизовать неомыляемые вещества, находящиеся в черном щелоке после варки целлюлозы. Неомыляемые вещества представляют смесь соединений, обладающих биологически активными свойствами. Наиболее полное их извлечение из щелока в составе сульфатного мыла делает побочный продукт перспективным для дальнейшей переработки.

В данной работе на основании зависимостей вязкостей растворов были рассчитаны солубилизационные емкости натриевых солей омыляемых веществ черного щелока с проведением их сравнительного анализа (рис.1).

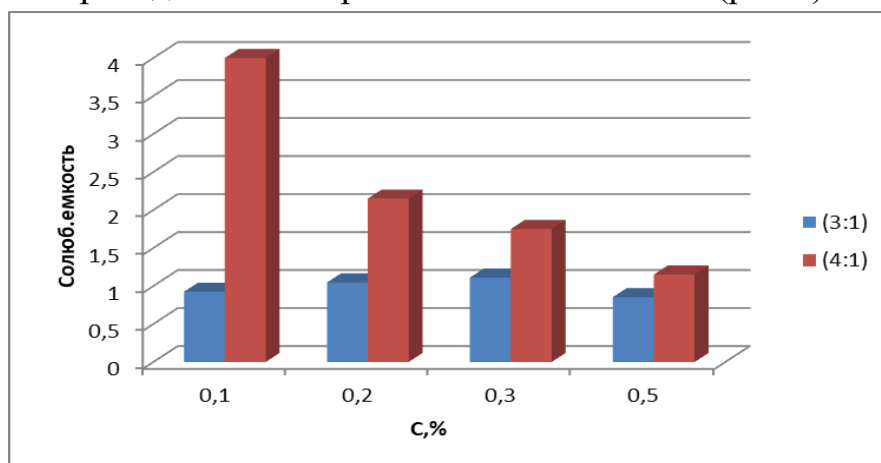
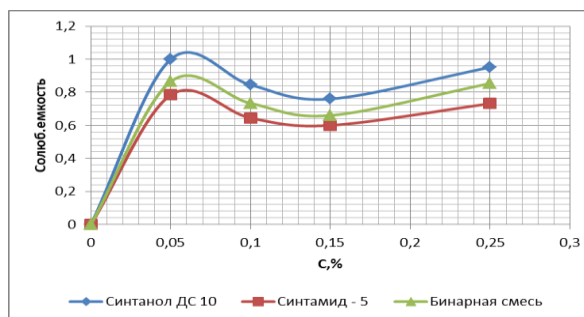
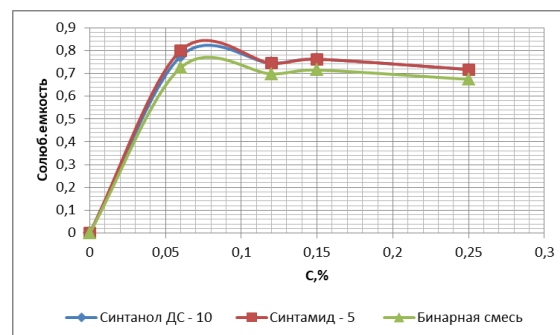


Рис.1. Зависимость солубилизационной емкости компонентов сульфатного мыла от их концентрации в растворе Ср, масс.% при соотношении 3:1 и 4:1

Как видно из рис.1, с увеличением содержания смоляных и жирных кислот в системе солубилизационные емкости возрастают.



а



б

Рис.2. Зависимость солубилизационной емкости компонентов сульфатного мыла от их концентрации в растворе  $C_p$ , масс.% в присутствии различных ПАВ при различных соотношениях

а - 3:1, б - 4:1

Как видно из рис.2 независимо от соотношения компонентов природа ПАВ практически не влияет на солубилизационные емкости мицелл жирных и смоляных кислот.

Таким образом, установлено, что увеличение содержания смоляных и жирных кислот в смешанных системах (смоляные и жирные:неомыляемые) на 5 % приводит к возрастанию солубилизационной емкости практически в два раза. Использование выбранных ПАВ не способствует дополнительному извлечению неомыляемых веществ из щелоков сульфатцеллюлозного производства.

#### Библиографический список

1. О.С.Андранович, Е.Ю.Демьянцева, А.П.Филиппов, Р.А.Смит. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неиногенного поверхностно-активного вещества.//Лесной журнал. 2019. №6 С – . (Изв.высш.учеб.заведений)
2. Патент РФ № 2014147795/15, 26.11.2014 Способ получения биологически активного продукта из сульфатного мыла// Патент России №2586288.2016 Бюл. № 16 / Безбородова Т.Г., Некрасова В.Б.
3. Патент РФ № 2014147795/15, 26.11.2014 Способ получения биологически активного продукта из сульфатного мыла// Патент России №2586288.2016 Бюл. № 16 / Безбородова Т.Г., Некрасова В.Б.
4. Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. - СПб., 2008. - 104 с.

## НАБУХАНИЕ И ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРА

Баранова А.Е., Осовская И.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: barya9309@mail.ru*

## AGAR WATER SOLUTIONS SWELL AND VISCOSITY

Baranova A.E., Osovskaya I.I.

*St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design Graduate School of Technology and Energy*

Красные морские водоросли – важное сырье для получения природного гелеобразующего вещества, загустителя и стабилизатора – агара. В настоящее время мировое производство агара составляет 6-9,6 тыс. тонн в год. В России агар добывают на Дальнем Востоке и на Белом море из красных водорослей.

Агар используют в медицине, микробиологии и пищевой промышленности. Полимер нашел широкое применение в текстильной, бумажной и кожевенной промышленности. В фармакологии является адсорбентом и инертным носителем при производстве таблетированных, капсулированных лекарственных препаратов [1-3]. Актуальность изучения агара из красных водорослей объясняется необходимостью получения дополнительных сведений о химической структуре агара, физических и реологических свойствах.

Целью данного исследования является изучение реологических свойств водных растворов агара и кинетики взаимодействия агара различной концентрации с водой. Практической значимостью является определение нужной концентрации агара для получения необходимой степени набухания в зависимости от назначения полимера.

Объектом исследования является порошкообразный, быстрорастворимый агар.

Важным показателем агара для исследования являются влажность и зольность. Влажность (W) используемого агара определяется изменением массы полимера до и после сушки до постоянной массы.  $W = 13,1\%$ . Зольность характеризует количество неорганических веществ после сжигания полимера. Зольность определяли расчетным путем по массе остатка, образовавшегося после сгорания полимера при температуре  $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ . Тигли высушивали в предварительно нагретом сушильном шкафу в течение 2-х часов, при температуре  $105^\circ\text{C}$ . Зольность составила 5%. Полученные величины влажности

и зольности находятся в допустимых пределах [4]. Изменение суммарного содержания минеральных компонентов красных водорослей зависит от вида, условий произрастания и сезона добычи. Высокое содержание калия, а также натрия, кальция и магния позволяет использовать красные водоросли в микробиологии и медицине [5].

В работе представлены результаты исследования кинетики набухания агара. С этой целью получены студни при концентрации 1 масс.%. полимера. Для образования студней необходимо было провести полное растворение агара, которое проводили при температуре 90 °С на водяной бане при постоянном перемешивании. При охлаждении полученного раствора при 25 °С в течение 60 минут происходит застудневание раствора. Из образовавшихся студней вырезали образцы, прямоугольной формы одинаковые по толщине. Образцы взвешивали через определенные интервалы времени. Количественной характеристикой набухания полимера является степень набухания. Степень набухания определяли весовым методом. Измерения были получены из трех параллельных опытов.

Важной характеристикой агара для его использования в производстве является вязкость, которую определяли по ГОСТ 9070-75. Сущность метода заключалась в растворении навески агара в дистиллированной воде на водяной бане в течение 50 минут. При 90°С происходит полное растворение агара. Вязкость полученного 1 %-ого раствора агара измеряют через вискозиметр для вязких растворов ВЗ-246.

Зависимости степени набухания ( $a$ ) образцов полимера от времени представлены на рис.1.

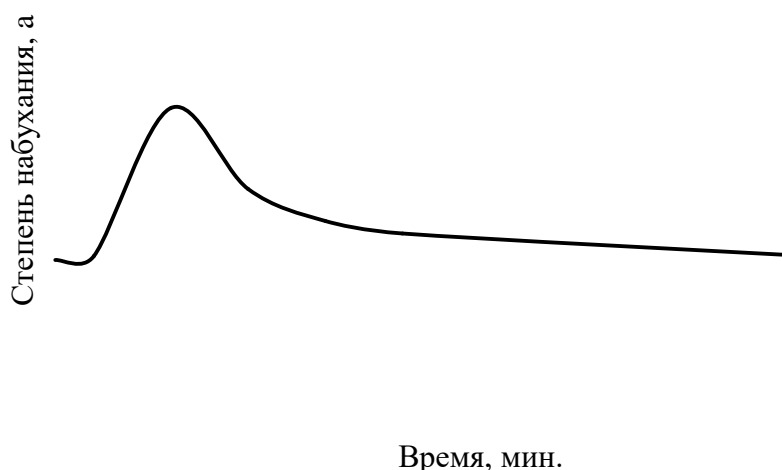


Рис.1. Кинетика неограниченного набухания агара в воде

На рис.1. зависимость имеет экстремальный характер и состоит из двух участков. Как видно из рисунка степень набухания увеличивается и достигает максимума при времени набухания 120 минут. При набухании выше 120 минут

начинается растворение полимера, что характерно для большинства полисахаридов, сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор.

На рис.2. представлена вязкость 1 %-ого раствора агара в интервале 25–35 °С.

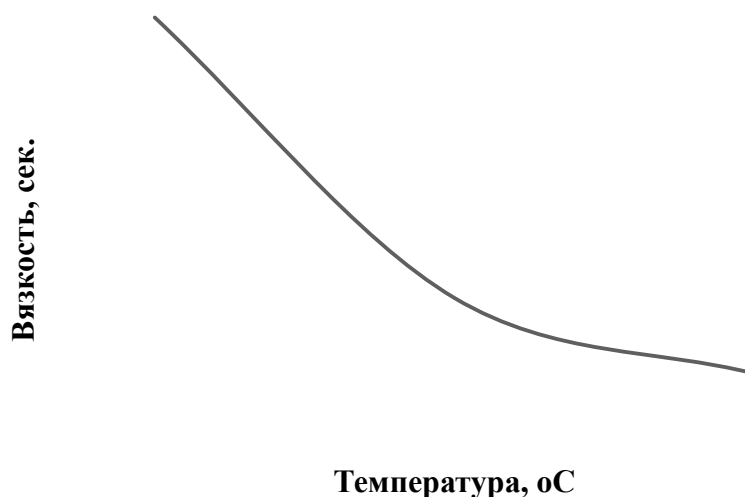


Рис.2. Зависимость вязкости 1 % раствора агара от температуры

Выбор концентрации раствора полимера зависит от концентрации агара, обеспечивающей устойчивое гелеобразование при комнатной температуре. (25 °С) [6]. Из литературы известно, что диапазон этих концентраций составляет 0,7–2 % [7]. Как видно из рис.2. при температуре 35 °С наблюдается резкий перегиб вязкости, по-видимому, обусловленный изменением структуры раствора полимера, разрывом водородных связей при повышенных температурах.

В результате проведенных исследований впервые получены данные по кинетике набухания в воде и вязкости студней агара, что важно для применения полимера в медицине, фармакологии и других отраслях промышленности. Дальнейшие исследования мы связываем с изучением структуры полимера.

#### Библиографический список

1. Armisen, R. Agar. In: Handbook of hydrocolloids / ed. O. G. Phillips, P. A. Williams / R. Armisen, F. Galatas. – Oxford: Woodhead Publ., 2009. – P. 82-107.
2. Подкорытова А.В. Водоросли и морские травы морей России: состояние и перспективы // Рыбная промышленность, 2004. №2. С.40-43.
3. Подкорытова А.В. Морские водоросли-макрофиты и травы. М.: ВНИРО, 2005. 175с.
4. ГОСТ 16280-2002. Агар пищевой. Термины определения: утвержден и введен в действие Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 30.05.02 N 21: дата введения 2004-01-01

5. Осовская И.И., Приходько А.А. Морские водоросли. Применение в биотехнологии. / учебное пособие: ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2020.-78 с.

6. Lapasin R. Rheology of Industrial Polysaccharides Theory and Applications. Springer Verlag, 2013. 632 p.

7. Шипунов Б.П., Маркин В.И., Коптев В.И. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья. 2018. № 1. С. 53–60.

**УДК 577.74**

## **ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА СФАГНОВОГО МХА НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЕГО КОНСЕРВАЦИИ**

Бахмурова Л.И., Смирнова А.И., Дягилева А.Б., Деркачева О.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна. Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [www.lidushka@mail.ru](mailto:www.lidushka@mail.ru)*

## **ION-EXCHANGE PROPERTIES OF SPHAGNUM MOSS AT VARIOUS STAGES OF ITS CONSERVATION**

Bakhmurova L. I., Smirnova A. I., Dyagileva A. B., Derkacheva O. Yu.

*Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. Higher School of  
Technology and Energy*

В настоящее время у большинства предпринимателей проявляется повышенный интерес к «зеленым» технологиям, к использованию возобновляемых, экологически безопасных и экономичных материалов для получения химически активных продуктов. Актуальность использования мха и торфа заключается в том, что они являются воспроизводимым экологически чистыми материалами, которые легко утилизируются и при этом обладают значительными адсорбционными свойствами за счет гуминовых веществ, входящих в состав мха и торфа в их естественном состоянии. Эти свойства позволяют использовать мох и торф в качестве адсорбентов в различных технологиях, в том числе и в технологии очистки воды.

Теоретические основы химической технологии переработки мха и торфа можно отнести к сравнительно малоизученной области знаний. Поэтому надежное определение специфических кислородсодержащих функциональных групп в структуре этих материалов является актуальной задачей, так как они отвечают за электроповерхностные, ионообменные и адсорбционные свойства. Целью этой части работы является исследование ионообменных свойств сфагнового мха *Sphagnum* на различных стадиях его трансформации в торф.

Объектами исследования являлись образцы мха и торфа, отобранные в экологически чистых пределах Ленинградской области на различных стадиях его произрастания. Исходные природные материалы использовались без дополнительной обработки для сохранения целостности структуры образцов.

Для исследования обменных свойств мха и торфа был использован метод кислотно-основного титрования в присутствии растворов щавелевой кислоты различной концентрации. Навеску твердого сухого материала массой  $0,5 \pm 0,01$  г помещали в 50 мл раствора определенной концентрации, далее проводилось кислотно-основное титрование с помощью 0,01N растворов NaOH и HCl при постоянном перемешивании, значение pH системы фиксировали с помощью pH метра (иономер И-160МИ, погрешность измерения pH  $\pm 0,02$  ед.)

В результате были получены зависимости изменения значений pH системы от объема введенного титранта ( $pH=f(V)$ ) и на основе этого были построены зависимости величины обменной емкости  $OH^-$  и  $H^+$  ионов при различных значениях pH системы ( $\Delta\Gamma=f(pH)$ ). На рис.1. приведена зависимость обменной емкости [мг-экв/г] исследованных материалов, где в качестве фона использовалась дистиллированная вода. Согласно полученным данным (рис.1) можно отметить, что точка нулевого заряда исследованных материалов ( $pH_{тнз}$ ) соответствует  $pH=6,0$  и относится к двум материалам, причем величины обменной емкости при других значениях pH различаются. По кислотно-основным свойствам мох и торф следует считать амфотерными ионообменными материалами, т.е. в кислой области ( $pH \leq 6$ ) оба имеют отрицательный заряд и могут проявлять катионнообменные свойства, а при более высоких значениях  $pH \geq 6$  специфика их обмена изменяется, поверхностный заряд имеет более высокое значение за счет диссоциации кислородсодержащих групп исследованных материалов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что мох и торф обладают обменной емкостью как в кислой, так и в щелочной среде, причем торф имеет более высокие значения обменной емкости в области  $pH \geq 7$ .

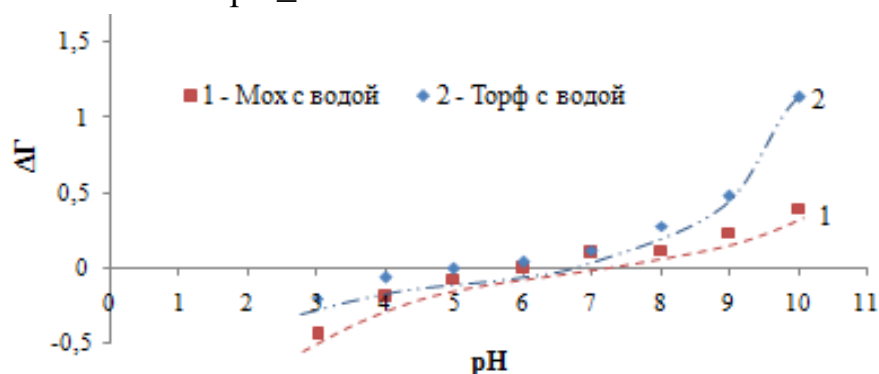


Рис.1. Зависимость величины обменной емкости мха (1) и торфа (2) от pH

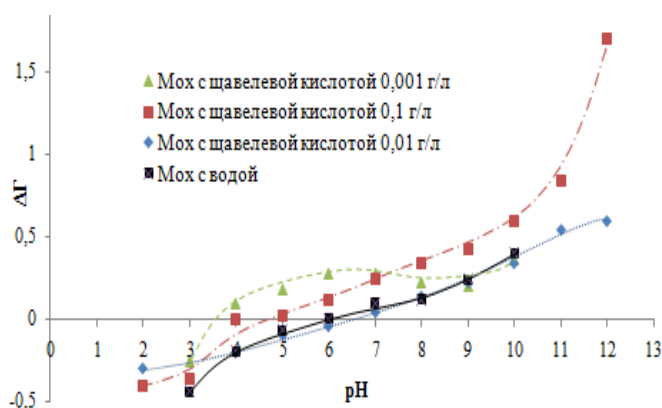


Рис.2. Зависимость величины обменной емкости мха от рН в присутствии щавелевой кислоты различной концентрации

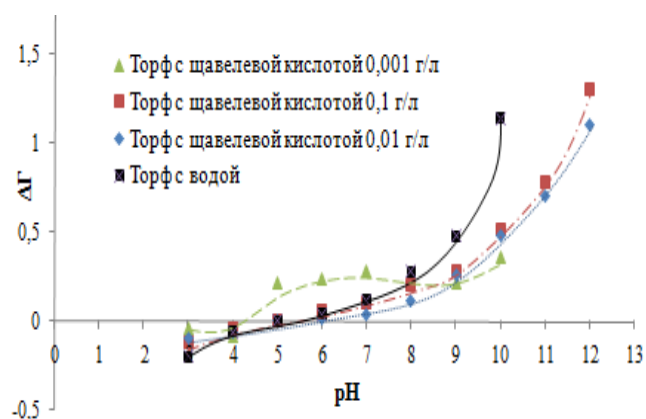


Рис.3. Зависимость величины обменной емкости торфа от рН в присутствии щавелевой кислоты различной концентрации

Для исследования адсорбционной способности природных материалов было проведено кислотно-основное титрование в присутствии щавелевой кислоты трех концентраций: 0,1, 0,01 и 0,001 г/дм<sup>3</sup>. Способность к ионному обмену щавелевой кислоты напрямую зависит от ее концентрации в растворе, что было подтверждено в наших исследованиях (рис.2,3):

На рис. 2 и 3 представлены зависимости  $\Delta\Gamma = f(\text{pH})$ , где можно отметить, что присутствие щавелевой кислоты с концентрацией 0,001 г/дм<sup>3</sup> приводит к изменению величины поверхностного заряда, что может свидетельствовать о сорбции на поверхности природных материалов, причем этот эффект по отношению ко мху (рис.2) проявляется в смещении  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  в более кислую область, что может свидетельствовать о химическом взаимодействии и приобретении за счет этого дополнительных кислых функциональных групп этим материалом. Для торфа смещения  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  не отмечается. При концентрации щавелевой кислоты 0,01 г/дм<sup>3</sup> для мха изменение обменной емкости не отмечается, а для торфа обменная емкость снижается, подобный эффект отмечен и в работе [2]. При дальнейшем увеличении концентрации щавелевой кислоты до 0,1 г/дм<sup>3</sup> обменная емкость мха увеличилась, а емкость торфа, напротив, уменьшилась. Необходимо отметить, что в составе торфа могут быть остаточные количества закрепленных ионов железа, которые содержатся в природных водах Ленинградской области и имели естественный контакт с ним в зоне формирования торфа при его консервации в зоне заболачивания. Ионы железа, взаимодействуя с функциональными группами торфа, скорее всего и приводят к снижению обменной емкости его исследованных образцов.

Необходимо обратить внимание на кислотность среды, которая оказывает влияние на избирательность сорбции щавелевой кислоты. В среде, близкой к нейтральной ( $\text{pH}=6,5$ ), конкурентная реакция нейтрализации поверхности  $\text{OH}$ -групп практически отсутствует вследствие меньшей степени протонирования



щавелевой кислоты, поэтому её сорбция незначительна. При сорбции щавелевой кислоты в слабокислой среде происходит её нейтрализация поверхностными гидроксидными группами с образованием карбоксилат-иона, что приводит к более высокой степени сорбции.

Исследование с помощью ИК – спектроскопии [3], позволили определить наличие различных органических фрагментов и функциональных групп этих материалов (табл. 1). Согласно этим данным, можно отметить, что содержание целлюлозы (полосы поглощения при 1165, 560  $\text{см}^{-1}$ ) и ОН-групп (2400 - 3755  $\text{см}^{-1}$ ) во мхе больше, чем в торфе. В образцах торфа верхового типа содержание лигнина (1495-1570  $\text{см}^{-1}$ ) возрастает, также происходит увеличение содержания углерода [1], количества воды и C=O, C=C групп (1487-1918  $\text{см}^{-1}$ ).

Таблица 1

Функциональный состав мха и торфа по результатам ИК-спектроскопии

Образцы	Количество функциональных групп							
	ОН	Лигнин	H <sub>2</sub> O, лигнин, C=O, C=C			Несопр. C=O	Целлюлоза	Упоряд. Цел-за
	2400 - 3755 $\text{см}^{-1}$	1495 - 1570 $\text{см}^{-1}$	865 - 1918 $\text{см}^{-1}$	1487 - 1918 $\text{см}^{-1}$	1573 - 1707 $\text{см}^{-1}$	1730 $\text{см}^{-1}$	1165 $\text{см}^{-1}$	560 $\text{см}^{-1}$
Мох	1325 $\text{см}^{-1}$	3,8 $\text{см}^{-1}$	1030 $\text{см}^{-1}$	288 $\text{см}^{-1}$	171 $\text{см}^{-1}$	65 $\text{см}^{-1}$	9,4 $\text{см}^{-1}$	0,34 $\text{см}^{-1}$
Торф	1215 $\text{см}^{-1}$	6,9 $\text{см}^{-1}$	1175 $\text{см}^{-1}$	438 $\text{см}^{-1}$	228 $\text{см}^{-1}$	110 $\text{см}^{-1}$	3,2 $\text{см}^{-1}$	0,28 $\text{см}^{-1}$

Полоса поглощения 1716  $\text{см}^{-1}$  соответствует свободной карбоксильной группе –COOH, интенсивность которой находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в молекуле. По выходным спектрам исследованных образцов было заметно, что количество COOH-групп торфа выше, чем мха, такой эффект может быть отнесен к увеличению степени разложения, которое сопровождается возрастанием содержания гуминовых веществ [1], а вместе с ними и количества COOH-групп.

В ходе работы было установлено, что исследуемые природные компоненты отличаются друг от друга по физико-химическим свойствам и, как следствие, обладают разными ионообменными свойствами, что обусловлено процессами трансформации природных веществ и особенностями их контакта с природными водами. Дополнительное количество функциональных групп торфа положительно влияет на величину обменной емкости, что подтверждается ИК-спектрами.

### Библиографический список

1. Гамаюнов С.Н. Торф и агробизнес: учебное пособие. – Тверь: Изд-во ТГТУ, 2011. – 120 с.
2. Студенторий: учебные материалы для школьников и студентов [Электронный ресурс] / marinky.com. URL: <http://studentoriy.ru/diagramma-raspredeleniya-shhavelevoj-kisloty-2/> (дата обращения: 15.04.21)
3. Добровольская Т.Г., Головченко А.В., Звягинцев Д.Г., Инишева Л.И., Кураков А.В., Смагин А.В. Функционирование микробных комплексов в верховых торфяников – анализ причин медленной деструкции торфа. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2013. 128 с.

### УДК 665.941.1

#### ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ

Бородина А.М.<sup>1</sup>, Осовская И.И.<sup>1</sup>, Миксон Д.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова  
e-mail: anastasi2998@gmail.com*

#### AQUEOUS SOLUTIONS OF XANTHAN GUM

Borodina A.M.<sup>1</sup>, Osovskaya I.I.<sup>1</sup>, Miksom D.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Saint Petersburg state university of industrial technologies and design The Higher School of  
technology and energy*

<sup>2</sup>*Saint-Petersburg state forestry university*

Ксантановая камедь (ксантан) представляет собой полисахарид, главная цепь которого состоит из остатков  $\beta$ -D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4-гликозидной связью, трисахаридные боковые цепи присоединены к С-3 атому каждого второго глюкозного остатка. Боковая цепь включает остаток глюкуроновой кислоты, соединенный 1,4-связью с концевым остатком маннозы и 1,2-связью с другим остатком маннозы, связанным с основной цепью. Примерно половина концевых остатков содержит пируватную группу, а у неконцевых маннозных остатков гидроксил у С-6 атома замещен ацетильной группой [1,2]. Число пируватных групп определяет вязкость водных растворов ксантана [3,4]. Ранее была показана зависимость свойств водных растворов камедей от температуры и уровня рН [5]. Ксантановая камедь хорошо растворяется как в горячей, так и в холодной воде. Однако эта способность полимера ограничивает его применение в качестве связующего при получении водонепроницаемых композиционных материалов. В связи с этим целью данного исследования является частичная гидрофобизация камеди путем химической модификации для расширения областей использования ксантановой камеди. Практическая значимость работы в получении частично гидрофобизированной камеди, что позволит применить ее в качестве

природного водоотталкивающего составляющего в композициях различного рода или для создания полимерных материалов, способных разрушаться под действием микроорганизмов. Это способствует решению проблемы утилизации полимерных отходов. В связи с этим развивается направление получения и исследования смешанных композиций синтетических полимеров с натуральными компонентами, представляющими питательные среды для микроорганизмов. В этом актуальность данного исследования. Новым в работе является получение ИК-спектров ксантана до и после модификации, а также сравнение физико-химических свойств растворов камеди.

Объектами исследования были ксантановая камедь до и после гидрофобизации. Для характеристики физико-химических и коллоидно-химических свойств растворов ксантана использовали методы ИК-спектроскопии, рН-метрии, тензиометрии и ICP-AES.

Модификация ксантановой камеди уксусным ангидридом. К 200 г ксантановой камеди добавляли 100 г ангидрида, смесь выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали в колбе с дефлегматором при температуре 80 °С (для предотвращения расслоения) в течение 3 ч, после охлаждения смесь промывали на фильтре диэтиловым эфиром от остатков ангидрида, порошок сушили до полного испарения эфиров вакууме при комнатной температуре.

Свойства растворов ксантановой камеди во многом определяются строением и конформационным состоянием молекулярных цепей в водной среде. Короткие боковые цепи защищают основную от воздействия ферментов, а также оснований и кислот. За счет полярных боковых цепей возникают водородные связи между структурными звеньями макромолекул, в результате чего образуется спиралевидная структура, устойчивая к действию температуры. Межмолекулярные водородные связи между цепями ксантана слабее внутримолекулярных, агрегаты молекул образуются за счет более слабых вандерваальсовых взаимодействий и механического переплетения полимерных молекул. При низких сдвиговых напряжениях сеть жестких молекул обеспечивает высокую вязкость раствора при низких концентрациях, что объясняет суспендирующие свойства камеди (способность стабилизировать коллоидные системы). При увеличении приложенного сдвигового напряжения агрегаты слабосвязанных молекул разрушаются, вязкость резко снижается, что и объясняет псевдопластичность таких растворов. После снятия сдвигового напряжения исходная вязкость восстанавливается. Такое поведение характерно как для растворов концентрации 1 % и выше, находящихся в гелеобразном состоянии, так и для более низких концентраций (0,1-0,3 %), что позволяет достаточно легко перемешивать, перекачивать и переливать такие растворы.

Таким образом, изучение вязкости растворов ксантана при различных условиях позволит понять конформационное состояние макромолекул. Полимерные молекулы при контакте с водой изменяют свою конформацию, сохраняя молекулярную массу. В воде полимерные цепи распрямляются, тем самым увеличивая объём молекулы.

Поскольку конформация молекул полимеров в растворе определяет физико-химические и поверхностно-активные свойства, а сама, в свою очередь, зависит от числа и характера водородных связей, изменение химического состава и строения основных и боковых цепей ксантана приведет к появлению новых свойств. Для снижения гидрофильности боковых цепей было проведено замещение гидроксильных групп ацетильными (рис. 1) в различных условиях, приводящих к замещению двух или пяти гидроксильных групп. Такая модификация повлияла на способность макромолекул изменять конформацию от жестких палочек до плотных клубков.

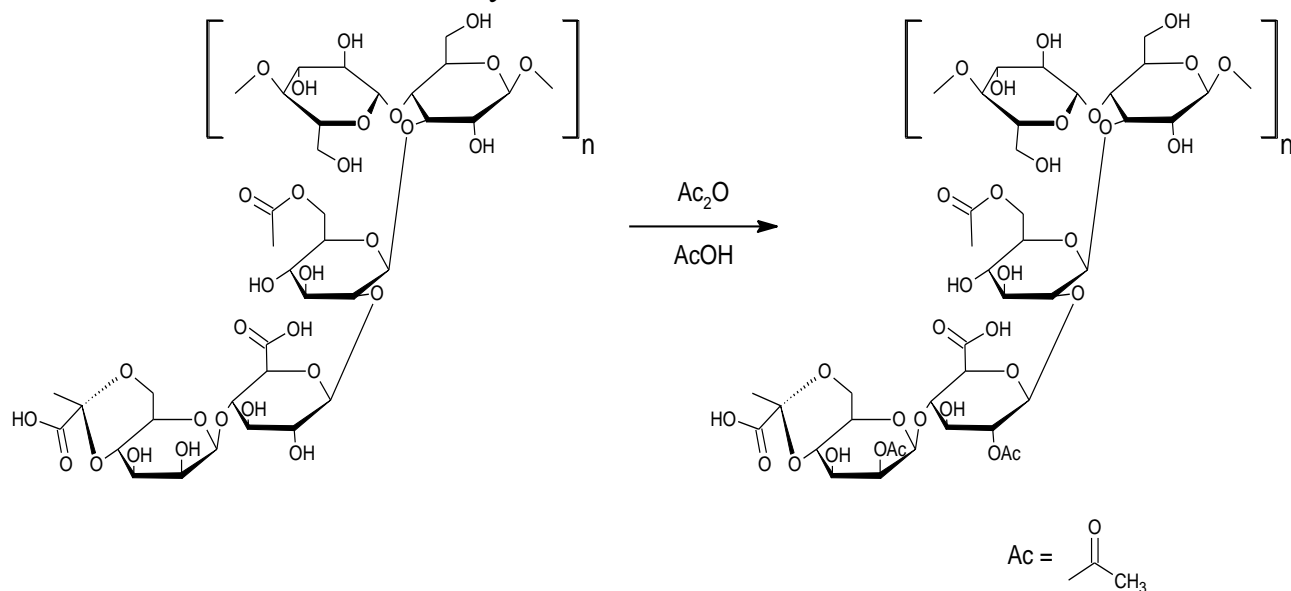


Рис. 1. Схема реакции ацетилирования N-формы ксантановой камеди

Для исходной и модифицированной камедей были получены ИК спектры (рис. 2). У образцов исходной и модифицированной камедей есть ряд общих или близких полос, но в некоторых областях наблюдается разница в спектрах. В целом ИК спектр камеди близок к спектрам других полисахаридов, описанных в литературе.

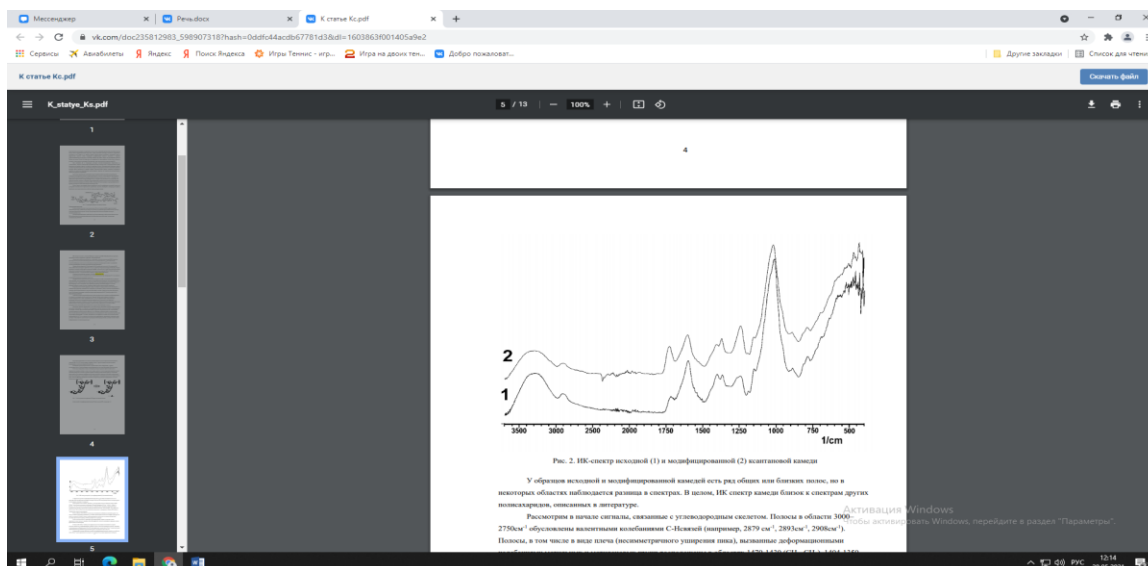


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и модифицированной (2) ксантановой камеди

Сравнение ИК-спектров образцов исходной и модифицированной камедей, показало, что в области  $3670\text{--}3590\text{ см}^{-1}$  сигнал практически отсутствует, что говорит об отсутствии гидроксильных групп в свободном состоянии (в структурном звене, включающем часть основной цепи и боковую цепь можно насчитать 11 первичных и вторичных гидроксильных групп). Образующиеся внутри- и межмолекулярные связи приводят к образованию различных стабильных надмолекулярных структур, что вызывает уширение области  $3550\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения  $1720\text{--}1725$ ,  $1240\text{ см}^{-1}$  определяются валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$ -связи в уруновых кислотах. Наличие солей карбоновых кислот подтверждается полосой  $1600\text{ см}^{-1}$  (валентные ассиметричные колебания ионизированной карбоксильной группы). Эта полоса менее выражена для модифицированной камеди, так как при обработке часть солей могла перейти в Н-форму (ввиду отсутствия водной промывки полного удаления солей не произошло). Валентные ассиметричные колебания сложноэфирной связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  между ацетильными группами и углеводными остатками обуславливают полосу поглощения  $1240\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1370\text{ см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями концевых  $\text{CH}_3$  в ацетильных группах, поэтому в модифицированном образце полосы  $1240$  и  $1370\text{ см}^{-1}$  выражены интенсивнее. Несимметричность области  $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  может быть вызвана наличием адсорбированных молекул воды, деформационные колебания связи  $\text{O}-\text{H}$  которой вызывают поглощение в области  $1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ . Интенсивная ассиметричная полоса с экстремумом  $1020\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{O}$  и включает в себя уменьшение полосы, например, в области  $1050\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентному колебанию  $\text{C}-\text{O}$ -связи у

третьего атома углерода в цикле, а также в области  $990\text{ см}^{-1}$ , вызванные валентными колебаниями  $\text{CH}_3\text{-C-O}$  в ацетильных группах.

**Выводы:**

1. Модификация ксантановой камеди уксусным ангидридом показала снижение гидрофильности ксантановой камеди.

2. Полученные ИК-спектры ксантановой камеди до и после модификации подтвердили гидрофобизацию за счет ацетилирования ОН-групп.

#### **Библиографический список**

1. Донченко Л.В., Сокол Н.В., Красносельова Е.А. Пищевая химия. Гидроколлоиды: учеб. пособие для вузов – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2018. – 180 с.

2. Nordin N. Z. et al. Xanthan Biopolymer in Pharmaceutical and Cosmeceutical Applications // Bioscience Research, 2020. – Vol. 17. – Pp. 205-220.

3. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility / ed. by S. Dumitriu. - New York: Marcel Dekker, 2005. – 1224 p.

4. Lopes BDM, Lessa VL, Silva BM, La Cerda LG. Xanthan gum: properties, production conditions, quality and economic perspective // Journal of Food and Nutrition Research, 2015. – Vol. 54. – Pp. 185-194.

5. Бородина А.М., Васильева А.П. Изучение влияния рН среды на вязкость растворов ксантановой камеди // Тез. докл. XXVII Каргинские чтения: всероссийская молодежная конференция «Физика, химия и новые технологии», 2021. – С. 36.

**УДК 665.941.1**

### **ИК-СПЕКТРЫ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ**

Васильева А.П., Осовская И.И.

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: [anastasia.vasilieva1998@yandex.ru](mailto:anastasia.vasilieva1998@yandex.ru)*

### **IR SPECTRA OF GUAR GUM**

Vasilieva A.P., Osovskaya I.I.

<sup>1</sup>*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

Гуаровая камедь относится к гидрофильным растительным полимерам, широко используемых в качестве стабилизаторов, загустителей, гелеобразователей, пленочных покрытий в различных областях промышленности [1-3]. Получают в виде порошка из семян растения - гуар. Производство камеди заключается в механическом измельчении и дальнейшем извлечении вещества из порошка, последующем экстрагировании в растворителях, которые с основной смесью не соединяются. Широкое

применение камеди, обусловлено ее растительным происхождением, биоразлагаемостью и нетоксичностью. Химически камедь представляет собой полисахарид, основой которого является линейная цепочка  $\beta$  1,4- связанных остатков маннозы к которым присоединены остатки галактозы, 1,6- связаны у каждой второй маннозы, образуя короткую сторону ответвлений. В работе использована очищенная гуаровая камедь, чистота которой подтверждена методом ИК-Фурье-спектроскопия.

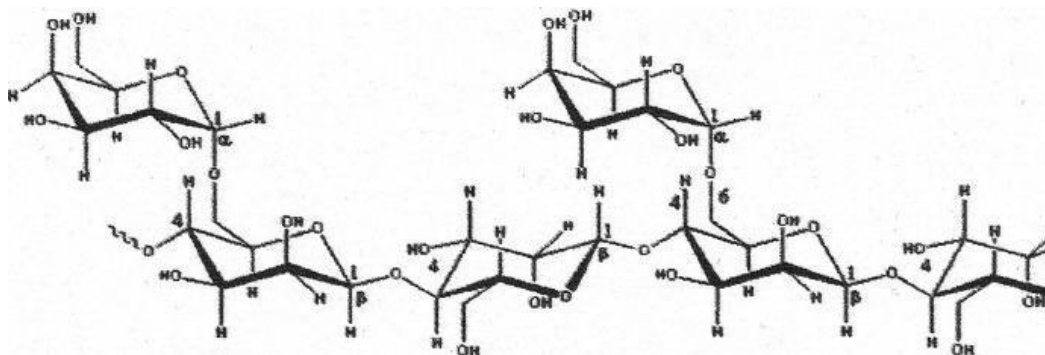


Рис. 1. Структурная формула гуаровой камеди

Существует несколько методов превращения природных гидрофильных полимеров в гидрофобные: физические и химические.

Целью данной работы является повышение связеобразующей способности гуаровой камеди путем ее химической модификации, осуществляемой введением гидрофобных групп для повышения адгезионной способности.

Актуальность проблемы обусловлена отсутствием использования гуаровой камеди для получения пленок с различными специфическими функциями вследствие отсутствия адгезионной способности. В частности, немодифицированная камедь не может быть использована в качестве компонента полимерных покрытий, для создания водонепроницаемых и паронепроницаемых материалов, создание водонепроницаемых и паронепроницаемых материалов. В связи с этим задачей данной работы является модификация гуаровой камеди для ее использования в указанных целях, в этом состоит практическая значимость.

В ранее опубликованных работах [4-6] показано, что модификация гуаровой камеди уксусным ангидридом при массовом соотношении камеди к ангидриду 1:0,5 недостаточно влияет на адсорбционные свойства полимера. Новым в работе является получение модифицированной камеди для ее большей гидрофобизации, осуществляемой пропионовым ангидридом при массовом соотношении камеди к ангидриду 1:2. ИК-спектр исходной и модифицированной гуаровой камеди представлены на рис. 2.

Как видно, в области  $3600-2600\text{ см}^{-1}$  наблюдается понижение количества –ОН групп, связанное с реакцией взаимодействия камеди с пропионовым

ангидридом. Пик метильной группы  $2960\text{ см}^{-1}$  обусловлен введением модификатора. Область  $2900\text{-}2600\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричным и асимметричным колебаниям метильных групп. Наличие небольшого пика в районе  $1700\text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о наличии карбоксильных групп в исходной гуаровой камеди, образовавшихся за счёт окисления первичных спиртовых групп в боковых цепях.

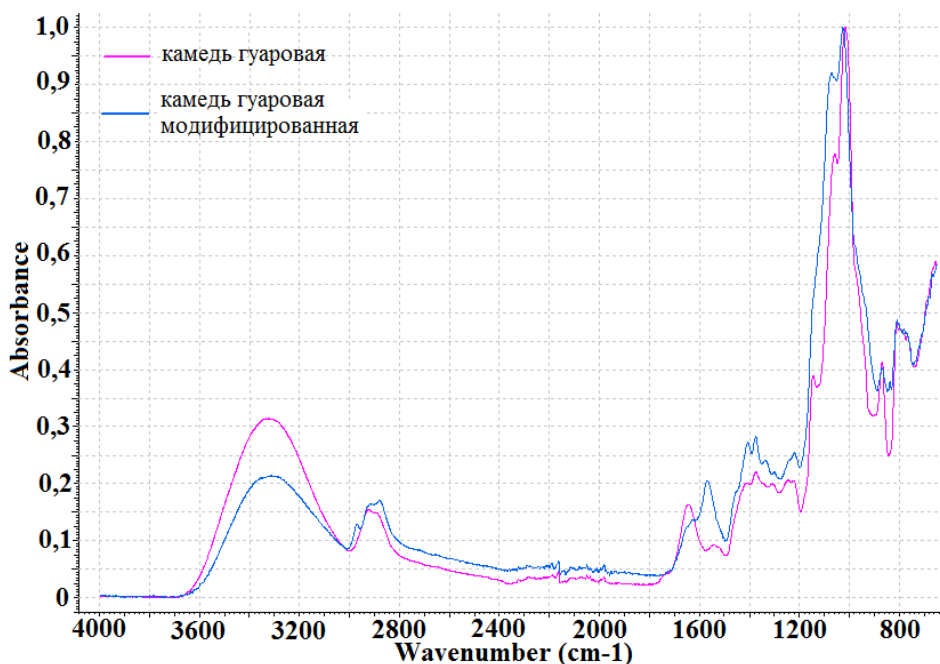


Рис. 2. ИК-спектр исходной и модифицированной гуаровой камеди

Исчезновение этого сигнала в районе  $1700\text{ см}^{-1}$  на спектре модифицированной гуаровой камеди может свидетельствовать об этерификации карбоксильных групп с модификатором. Полосы поглощения в диапазоне  $1200\text{-}970\text{ см}^{-1}$  соответствуют циклическим простым эфирам с большими циклами (пиранозным кольцом), а также первичным и вторичным спиртовым группам. В спектре модифицированной гуаровой камеди увеличивается полоса поглощения  $1056\text{ см}^{-1}$ , соответствующая первичным гидроксилам. Это возможно связано с изменением соотношений между первичными и вторичными гидроксогруппами в результате реакции. ИК-спектры модифицированной гуаровой камеди подтверждают протекание реакции гуаровой камеди с пропионовым ангидридом.

В работе представлено влияние модификации на адгезионную способность гуаровой камеди, которую оценивали методом тензиометрии при температуре  $25\text{ °C}$  (рис. 3). Исследования показали отсутствие поверхностной активности во всей области концентраций немодифицированной формы гуаровой камеди, в то время как, поверхностное натяжение модифицированной камеди уменьшается с



ростом концентрации раствора, далее практически не изменяется. Эта точка - критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Как видно из графика ККМ после модификации камеди составила 0,2 % при pH=6,5, что указывает на увеличение поверхностной активности камеди. Поверхностную активность рассчитывали по формуле:  $G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{C_{\text{ККМ}}} = 7,9$  мДж \* м/кг, где  $\sigma_0$  - поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м;  $\sigma_{\text{ККМ}}$  - поверхностное натяжение растворов на границе с воздухом при ККМ, мН/м;  $C_{\text{ККМ}}$  - критическая концентрация мицеллообразования, г/л.

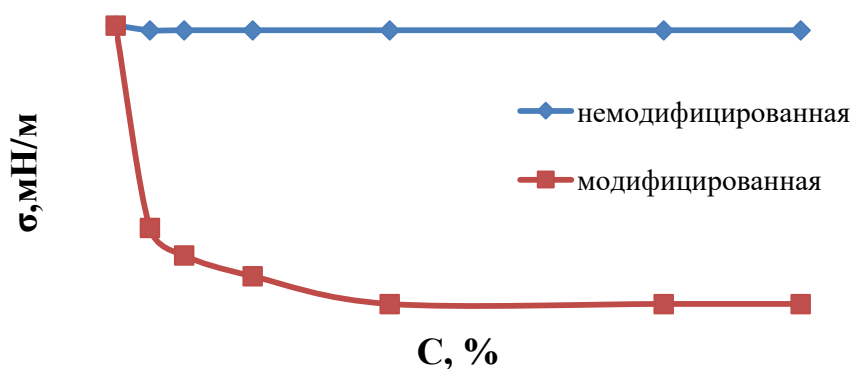


Рис. 3. Поверхностное натяжение немодифицированной и модифицированной формы гуаровой камеди

Растворы гуаровой камеди стабильны при температуре не выше 65 °С и pH=4, при более высокой температуре происходит расслоение раствора. Исследования показали хорошую плёнкообразующую способность модифицированной гуаровой камеди, полученной из 2 % раствора полимера, что позволяет получать тонкие и гибкие полимерные пленки, нерастворимые в воде при температуре ниже 70 °С в кислой/щелочной среде в течение 90 и 60 минут соответственно. На приборе Impact Tester 807 определена прочность пленок, которая значительно выше для модифицированной камеди при температуре 20,2 °С и относительной влажности воздуха 55 %. Наиболее гибкие получают пленки из камеди с добавлением пластификатора - глицерина. На приборе Блескометр micro-glass модели micro-TRI-gloss определен блеск при температуре 22 °С и относительной влажности воздуха 57 %. В частности, под углом падения света 45 ° рассеяния света на белой бумаге составляет 63 %. Получены изотермы сорбции паров воды при различных значениях относительных давлений паров воды ( $P/P_0$ ). Экспериментальные данные показали незначительную сорбцию паров воды при  $P/P_0=0,975$ . Следовательно, химически модифицированную камедь можно рекомендовать к

применению в таких областях, как создание водонепроницаемых и паронепроницаемых материалов.

В работе получены следующие выводы:

1. Проведена химически модифицированная камедь с низкими гидрофильными свойствами и незначительной сорбцией паров воды.

2. Измерены ИК-спектры немодифицированной и модифицированной камеди, которые указывают на протекание реакции этерификации камеди с пропионовым ангидридом.

#### **Библиографический список**

1. Mudgil, D. Guar gum: processing, properties and food applications / Barak S., Khatkar B.S. // *Food Science and Technology*. – 2014. – No. 3. – P. 409-418.

2. Дзюбенко Н.И., Дзюбенко Е.А., Потокина Е.К. Гуар *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) Taub.: характеристика, применение, генетические ресурсы и возможность интродукции в России // *Сельскохозяйственная биология*. – 2017. – № 6. – С. 1116-1128.

3. Nemade S. Recovery and Synthesis of Guar Gum and its Derivatives / Sawarkar B. // *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*. – 2015. – P. 33-40.

4. Модификация гуаровой камеди для получения препаратов с различными специфическими функциями. Васильева А.П., Осовская И.И. / Сборник тезисов VIII Международного конкурса имени А.А. Яковкина – конференции научных работ студентов. – СПб.: издано в типографии «НОВБЫТХИМ», 2019. – С. 35-36.

5. Модификация камеди для термостабильности ее растворов. А. П. Васильева, А. М. Бородина. Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции. Новосибирск, 10–13 апреля 2020. – 26 с.

6. Васильева А.П., Бородина А.М., Осовская И.И. Гидрофобизация природных полимеров. IX Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов, «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» 18 ноября 2020 г.

УДК 547.914.7

## СИНТЕЗ 30-ФОСФОНИЙГАЛОГЕНИДОВ 3, 28-БИСЭФИРОВ БЕТУЛИНА

Вахрушева Е.Д., Чердакова Е.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: noroc56@gmail.com*

## SYNTHESIS 30-PHOSPHONIUM HALIDES OF BETULIN 3, 28-BIS- ESTERS

Vakhrusheva E.D., Cherdakova E.A.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of  
technology and engineering*

Бетулин относится к пентациклическим тритерпеноидам лупановой группы, содержится в бересте березы. Является одним из самых доступных терпеноидов и легко выделяется из коры березы семейства *Betula Pendula Roth*, в которой содержится до 35 %. Бетулин и его производные обладают широким спектром ценных фармакологических свойств таких как: гепатопротекторное, противовоспалительное, противовирусное, иммуномодулирующее, антисептическое, противоопухолевое и др. Введение функциональных групп в молекулу бетулина во многих случаях увеличивает и расширяет спектр его физиологических активностей. Известно, что наличие в молекулах органических соединений атомов фтора и фосфора определяет их высокую биологическую активность. Таким образом, получение фосфорсодержащих производных бетулина является конструктивным подходом в поиске новых лекарственных субстанций.

В данном исследовании в молекулу бетулина к атомам  $^{13}\text{C}$ ,  $^{28}\text{C}$  введены трифторацетоксильные группы, а к  $^{30}\text{C}$  - фосфонийгалогенидные группы.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  полученных веществ регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400.17, 376.54, 161.99 МГц соответственно, растворитель –  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги ядер фтора приведены относительно  $\text{CFCl}_3$ . ИК спектры сняты на приборе Shimadzu FTIR-8400S (растворы в  $\text{CDCl}_3$ ).

Бетулин получен экстракцией тонко измельченного верхнего слоя березовой коры с влажностью менее 5% в аппарате Сокслета смесью 1:1 толуол-петролейный эфир (т. кип. 70-100 °С) [1]. Очищен перекристаллизацией из изопропилового спирта. Т.пл. 252°С. Строение подтвердили с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

Трифенилфосфин и триоктилфосфин использованы коммерческие [2-6].

3,28-Бис-*O*-трифторацетат бетулина (**1**) получен взаимодействием бетулина с  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  (из статьи [7]). Строение соединения **1** подтвердили с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектроскопии.

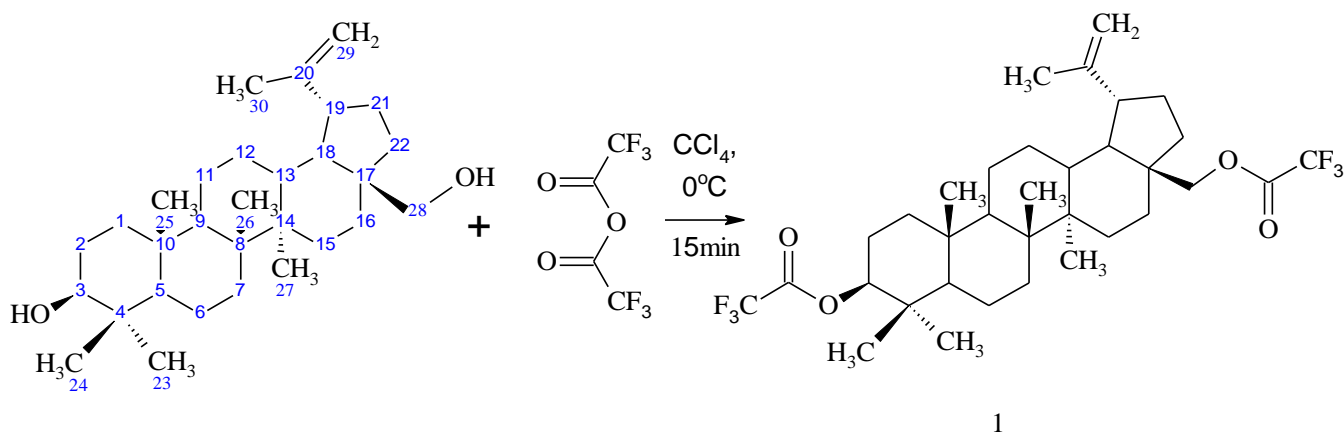


Схема 1. Получение 3,28-бис-*O*-трифторацетат бетулина (**1**)

Бромирование 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**1**) проводили *N*-бромсукцинимидом в соотношении 1:2, в среде четырёххлористого углерода по методу [8] (схема 2). Иодирование 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина проводили избытком кристаллического йода аналогично иодированию бетулина [9] (схема 2). Строение полученного продукта доказали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  спектроскопии.

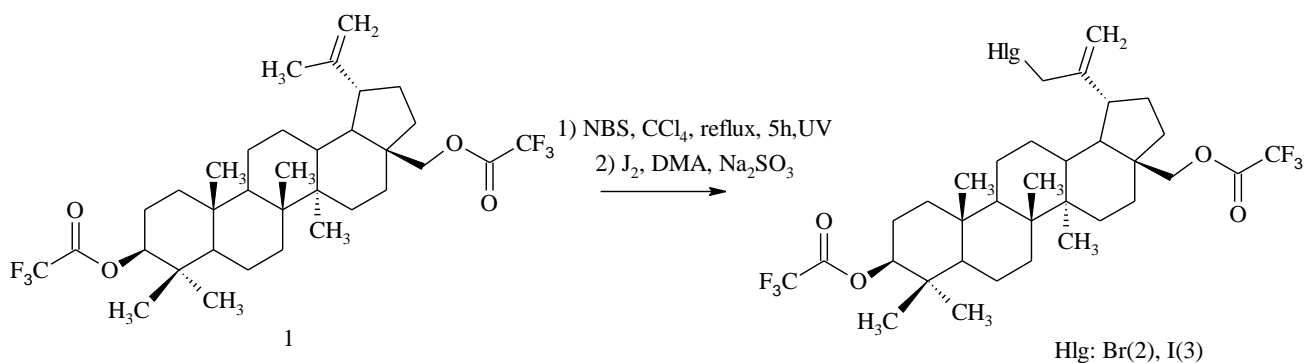


Схема 2. Получение 30-галогенидов-3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**2**, **3**)

Строение впервые полученных 30-бром-3,28-бис-*O*-трифторацетата (**2**) и 30-иод-3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**3**) доказали с помощью ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и ИК спектроскопии. Так в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствует сигналы протонов метиленовых групп  $^{30}\text{C}_2\text{Hlg}$  [ $\delta$  4,01 м.д. (соединение **2**), 3,92 м.д. (соединение **3**)] и отсутствуют сигналы  $^{30}\text{CH}_3$ . В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  имеются два сигнала групп  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ - при атомах  $^{13}\text{C}$  и  $^{28}\text{C}$ .

Получение 30-фосфонийгалогенидов 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**4-7**) осуществлено взаимодействием 30-галогенсодержащих бис-эфиров с трифенил- и триоктилфосфином (схема 3).

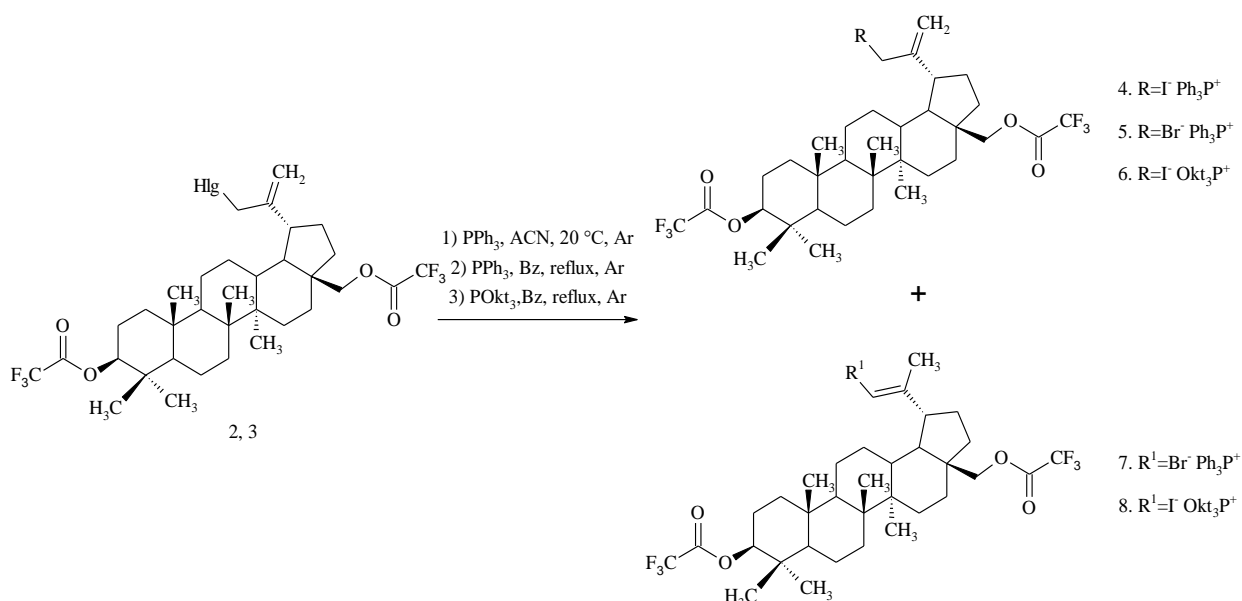


Схема 3. Получение 30-фосфонийгалогенидов 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**4-7**)

Взаимодействие трифенилфосфина с 30-иод-3,28-бис-*O*-трифторацетатом бетулина (**3**) проводили в ацетонитриле при 20°C, а с 30-бром-3,28-бис-*O*-трифторацетатом бетулина (**2**) в абсолютном бензоле при кипячении. Реакцию триоктилфосфина с соединением **3** проводили в абсолютном бензоле при кипячении.

В реакции трифенилфосфина с участием 30-иод-3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**3**) практически единственным продуктом является фосфониевая соль **4**, которая образуется в соответствии с классической схемой реакции Арбузова-Михаэлиса. Её строение доказано спектральными характеристиками ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P. Сигнал протонов группы <sup>30</sup>CH<sub>2</sub>P<sup>+</sup> проявляется при δ 3,69 м.д. (соединение **4**) и δ 3,55 м.д. (соединение **6**), и находится в более сильном поле, по сравнению с положением сигнала группы <sup>30</sup>CH<sub>2</sub>Hlg исходного соединения **3**. Химический сдвиг атома фосфора составляет 20,3 м.д., что характерно для фосфониевых солей.

При взаимодействии трифенилфосфина с участием 30-бром-3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**2**) и триоктилфосфина с участием 30-иод-3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**3**) наряду с основными продуктами **5,6** образуются продукты изомеризации **7,8**, которая заключается в перемещении кратной связи <sup>20</sup>C=<sup>29</sup>C в положение <sup>20</sup>C=<sup>30</sup>C. В случае 30-трифенилфосфонийбромида 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (**5**) сигнал δ 20,3 м.д. принадлежит соединению **5**,

также сигнал  $\delta$  10 м.д., принадлежит соединению 7. В случае 30-триоктилфосфонийиодида 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина (6) сигнал  $\delta$  31,52 м.д. принадлежит соединению 6, также сигнал  $\delta$  20.99 м.д., принадлежит соединению 8. В протонных спектрах также наблюдается присутствие сигналов, характерных и для фосфониевых солей 5,6 и для продуктов перегруппировки 7,8.

В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  всех синтезированных фосфониевых солей сохраняются два сигнала групп  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ - при атомах  $^{13}\text{C}$  и  $^{28}\text{C}$ .

Таким образом, нами впервые синтезированы йод- и бромпроизводные бис-трифторацетата бетулина, а также проведено их взаимодействие с трифенил- и триоктилфосфином, в результате чего получены ранее неизвестные 30-фосфонийгалогениды 3,28-бис-*O*-трифторацетата бетулина.

#### Благодарность:

Авторы статьи выражают признательность Тришину Юрию Георгиевичу.

#### **Библиографический список**

1. Патент 2184120. Российская Федерация, С07J53/00. Способ получения бетулина / В. И. Рощин, Н. Ю. Шабанова, Д. Н. Ведерников // - 27.06.2002.
2. Chrobak, E. Betulin Phosphonates; Synthesis, Structure, and Cytotoxic Activity / E.Chrobak, E. Bebenek, M. Kadela-Tomanek, M. Latocha, C. Jelsch, E. Wenger, S. Boryczka // *Molecules*. – 2016. – V. 21. – P. 1123
3. Spivak, A. Y. Synthesis of lupane triterpenoids with triphenylphosphonium substituents and studies of their antitumor activity / A.Y. Spivak, D.Nedopekina, E. Shakurova // *Russ. Chem. Bull.* - 2013. - Vol. 62. - P. 188–198.
4. Патент 2012148092/04. Российская Федерация. Трифенилфосфониевые соли лупановых тритерпеноидов, способ получения и применение в качестве противоопухолевых веществ / А. Ю. Спивак, Р. Р.Халитова, Э. Р. Шакурова // - 27.05.2015.
5. Патент 2013151703/04. Российская Федерация, Y02A50/423. Трифенилфосфониевые соли лупановых и урсановых тритерпеноидов, способ получения и применение для лечения шистосомоза / Д.Кайзер, А. Ю. Спивак, Р. Р. Халитова // - 27.05.2015
6. Патент 2018115420. Российская Федерация, А61К31/66. Фосфониевые соли на основе бетулиновой кислоты, обладающие цитотоксической активностью в отношении аденокарциномы предстательной железы / О. В.Цепаева, А. В.Немтарев, Л. Р. Григорьева // - 24.04.2018.
7. Тришин, Ю.Г. 3,28-Бис-*O*-трифторацетат бетулина: синтез и молекулярная структура. / Ю.Г. Тришин, Г.Г. Чернявский, М.В. Шафеева, Ю.В. Нелюбина // *Журн. орган. химии*. – 2010. – Т. 46, вып. 10. – С. 1485-1487
8. Sun, I-C. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Betulin Derivatives as Anti-HIV Agents / I-C. Sun, Hui-K. Wang, Y. Kashiwada, Jing-K. Shen, L. M. Cosentino, Chin-H. Chen, Li-M. Yang, and Kuo-H. Lee // *J. Med. Chem.*, 1998. – V. 41. № 23. – 4648-4657.
9. Yemets S.V. Electrophilic monoiodination of terminal alkenes / S. V. Yemets, T. E. Shubinab, P. A. Krasutsky // *Organic and biomolecular chemistry*, 2018. – V. 11 – P. 2891-2897.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПОЛУЧЕНИЕ (ОКСО)ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Выскубов Д.С., Григорьев А.С., Пахомов Н.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт*

*(технический университет)*

*e-mail: [monkey\\_me@mail.ru](mailto:monkey_me@mail.ru)*

## INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THERMAL ACTIVATION PRODUCTS ON THE PRODUCTION OF ALUMINUM (OXY)HYDROXIDES

*Vyskubov D.S., Grigoriev A.S., Pakhomov N.A.*

*Saint-Petersburg State Institute of Technology*

Известно [1], что оксиды алюминия  $\gamma$ - и  $\eta$ -фаз чаще всего используются при синтезе носителей для катализаторов многих химических процессов. Данные модификации  $Al_2O_3$  получают термообработкой исходных (окси)гидроксидов алюминия – бемита  $AlOON$  (или псевдобемита  $AlOON \cdot nH_2O$ ) или байерита  $Al(OH)_3$ , соответственно. Для их синтеза прибегают к трем основным технологиям [1]:

1) осаждение из алюминий содержащих растворов, получаемых растворением технического гидрата глинозема (гиббсита/гидраргиллита) в кислотах или щелочах;

2) гидролиз алкоголятов (золь-гель метод);

3) быстрая (мгновенная) термическая обработка гиббсита (далее ТХА) с последующей регидратацией.

Все большее внимание привлекает последний метод в виду его экологичности по сравнению с другими методами. Он основывается [2] на неравновесной дегидратации гидраргиллита (гиббсита) с помощью высокой скорости нагрева (более  $1000^\circ/\text{мин}$ ), поддержания давления и температуры реакции в области фазового превращения гидроксид-оксид и быстрого охлаждения. Таким образом осуществляется неполное разложение в момент разрушения кристаллической структуры гидроксида без возможности формирования структуры оксида.

Одна из проблем метода ТХА заключается в возможности получать достаточно однородный продукт. Помимо целевого метастабильного оксида в продуктах могут содержаться неразложившийся гиббсит, бемит, образовавшийся во внутрикристаллических гидротермальных условиях, и кристаллические мелкодисперсные фазы оксида алюминия ( $\chi$ - и  $\gamma$ -фазы). Известно [2], что качество продуктов ТХА, определяемое главным образом

содержанием примесей различных гидроксидных и оксидных фаз, значительно влияет на выход целевого продукта в процессе гидратации.

В рамках исследования альтернативного метода получения (оксо)гидроксидов алюминия методом ТХА были получены образцы продуктов ТХА с четырех отечественных предприятий для оценки их качества. В качестве основной характеристики определяли фазовый состав методами рентгенофазового анализа (РФА), выполненного на дифрактометре Shimadzu «XRD-6100», и совмещенного термического анализа (СТА), выполненного на приборе Shimadzu «DTG-60Н».

В таблице 1 указаны результаты анализов продуктов ТХА.

На основании таблицы 1 можно заметить следующее:

1. В образце 1 не найдено кристаллических фаз Г и Б и представляет собой высокодисперсный  $\chi$ - $Al_2O_3$ .

2. Только в образце 1 не содержится примеси бемита, а образец 2 содержит наибольшее количество данной фазы.

3. Для образца 3 показано, что фазовый состав незначительно зависит от фракционного состава.

4. Образец 5 содержит наибольшее количество неразложившегося гиббсита в процессе термоактивации.

Для оценки влияния состава продуктов ТХА на получение (окси)гидроксидов образцы были подвергнуты процессу регидратации.

Таблица 1

Фазовый состав образцов продукта ТХА, полученные от отечественных производителей

Образец	Фракция, мкм	Результаты РФА				Результаты СТА, % масс.		
		Г	Б	АФ	$\chi$	Г	Б	АФ+ $\chi$
1	Исходная	–	–	–	+	0	0	100
2	Исходная	–	+	+	–	0	22	78
3	Исходная	–	+	+	–	0	8	92
	< 40	–	+	+	–	0	6	94
	> 100	–	+	+	–	0	6	94
4	Исходная	–	+	+	–	0	2	98*
	< 40	–	+	+	–	0	2	98
	> 100	–	+	+	–	0	3	97
5	Исходная	+	+	+	–	12	7	81

Примечание: Г – гидрагиллит (гиббсит); Б – бемит; АФ – аморфная фаза;  $\chi$  –  $\chi$ -фаза оксида алюминия; \* - обнаружены примеси  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .



Процесс регидратации проводился следующим образом:

- навеска продукта ТХА определенной фракции помещалась в термостойкий стеклянный стакан с дистиллированной водой;
- в полученную суспензию погружался электрод рН-метра, термодатчик и вал перемешивающего устройства;
- начинался отчёт времени с помощью секундомера – холодная стадия регидратации проводилась в течение 60 минут;
- далее реактор погружался в термостат для достижения температуры реакционной смеси  $(90 \pm 1)$  °С и начиналась стадия горячей регидратации в течение 4 часов;
- по завершении регидратации продукт фильтровался и осушался.

Полученные продукты регидратации образцов ТХА гиббсита исследовали методами РФА и СТА. Результаты представлены в таблице 2.

На основании таблицы 2 можно заметить, что не удастся добиться высокого выхода ни по одной из фаз (окси)гидроксидов алюминия. Причем продукт регидратации образца 3 содержит наибольшее количество фазы  $AlO(OH) \cdot nH_2O$ , чему способствовало большое содержание аморфной фазы. Стоит отметить, что образец продукта ТХА 1 содержал в себе значительное количество  $\chi$ -фазы оксида алюминия, которая не поддается регидратации в (окси)гидроксиды. Можно предположить, что образец 1 был подвергнут избыточной температуре или времени контакта в процессе термоактивации.

Таблица 2

Содержание (окси)гидроксидных фаз в продуктах регидратации ТХА

Продукт регидратации	Содержание (окси)гидроксидных фаз, % масс.		
	<i>Байерит</i>	<i>Псевдобемит</i>	<i>Бемит</i>
P – 1	3,3	15,3	0,0
P – 2	4,5	3,3	23,6
P – 3	2,4	26,0	1,2
P – 4	4,7	11,8	6,7
P – 5	11,2	11,2	0,0

В образце 5, содержащем в своем составе неразложившийся в процессе термоактивации гиббсит, после регидратации был обнаружен байерит, причем в количестве большем, чем в остальных образцах.

В качестве вывода можно заключить, что условия термической активации гиббсита имеют важное значение при получении исходных (окси)гидроксидов

алюминия. Необходимо регулировать дисперсность исходного сырья и температуру процесса термической активации для получения большей доли аморфной фазы и предотвращения образования кристаллических фаз бемита или оксидов алюминия.

#### **Библиографический список**

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов. – Новосибирск: СО РАН, 2011. – 262 с.
2. Золотовский Б.П. Научные основы механохимической и термохимической активации кристаллических гидроксидов при приготовлении носителей и катализаторов: дис. докт. хим. наук – Новосибирск: ИК СО РАН, 1992. – 326 с.

**УДК 664.644.8**

### **СМЕШАННОЕ МИЦЕЛООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЛЕЦИТИН – ПОЛИСОРБАТ-80.**

Ганева Д.С., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: [ganeva.dasha@gmail.com](mailto:ganeva.dasha@gmail.com)*

### **MIXED MICELLE FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS LECITHIN – POLYSORBAT**

Ganeva D.S., Demiantseva E.Yu.

*Saint-Petersburg state university of industrial technology and design High School of technology and engineering*

Технологии массового производства продуктов питания и косметических средств, стремление к снижению производственных затрат при обеспечении заданного уровня качества и увеличении сроков годности продукции стимулируют разработки новых пищевых эмульгаторов и сопутствующих технологий. В настоящее время весомую долю ежегодного мирового производства пищевых эмульгаторов составляют синтетические эмульгаторы, выполняющие только технологические функции и не обладающие самостоятельной пищевой ценности. Перспективное направление в создании натуральных эмульгаторов-стабилизаторов состоит в использовании лецитинов и белков растительного происхождения.

При использовании не индивидуальных веществ, а многокомпонентных смесей разных ПАВ удается получить систему с заданными свойствами. Изучение свойств отдельных компонентов смеси, их влияние друг на друга и знание их взаимодействия позволяет регулировать многие свойства системы. Важным свойством смешанных растворов ПАВ является возникновение

синергетических эффектов, которые проявляются, прежде всего, в снижении поверхностного натяжения, снижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ), размеров мицелл и высоких значениях вязкости [1].

Целью данной работе было изучение системы, представляющей собой смесь неионогенного ПАВ полисорбат-80 (tween-80) и цвиттер-ионного ПАВ лецитина, являющаяся перспективной в качестве эмульгаторов.

Лецитины Е 322 — это смесь фосфолипидов с триацилглицеринами, гликолипидами, углеводами, свободными жирными кислотами и другими сопутствующими веществами [2]. Полисорбат-80 (твин-80) — неионное поверхностно - активное вещество, представитель группы полисорбатов.

Методом отрыва кольца дюНуи при стандартных условиях были получены зависимости поверхностного натяжения от концентрации индивидуальных растворов лецитина и полисорбата, а также их смесей при разных соотношениях компонентов.

На рисунке 1 представлена изотерма поверхностного натяжения индивидуальных веществ. ККМ лецитина составил 0,03%, твин-80 – 2%.

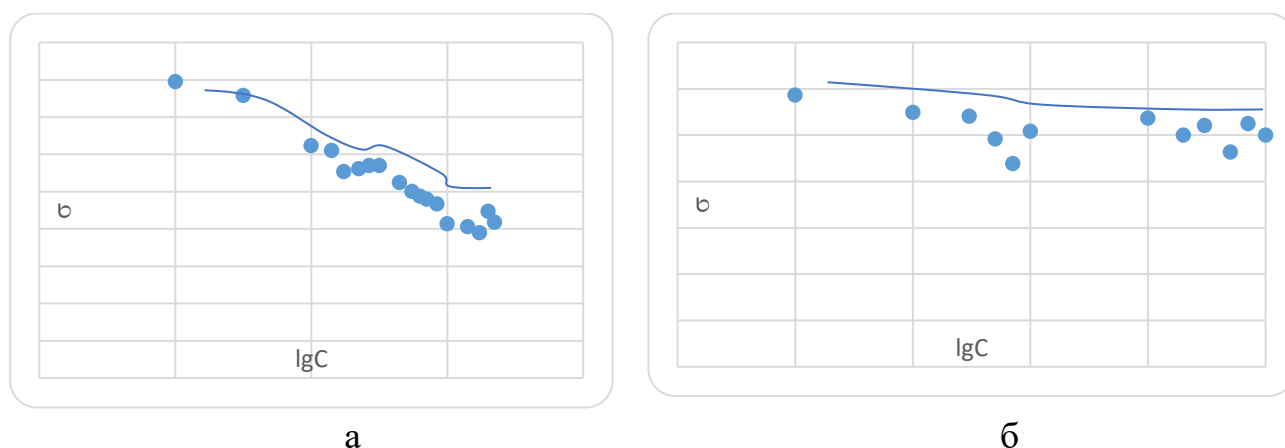


Рис.1. Зависимости поверхностного натяжения индивидуальных веществ от концентрации.

а– водный раствор лецитина

б– водный раствор твин-80

Для оценки влияния каждого компонента на свойства смешанной системы был проведен сравнительный анализ экспериментально полученных ККМ с рассчитанными аддитивными значениями. На рисунке 2, представлены зависимость ККМ от соотношения компонентов смеси.

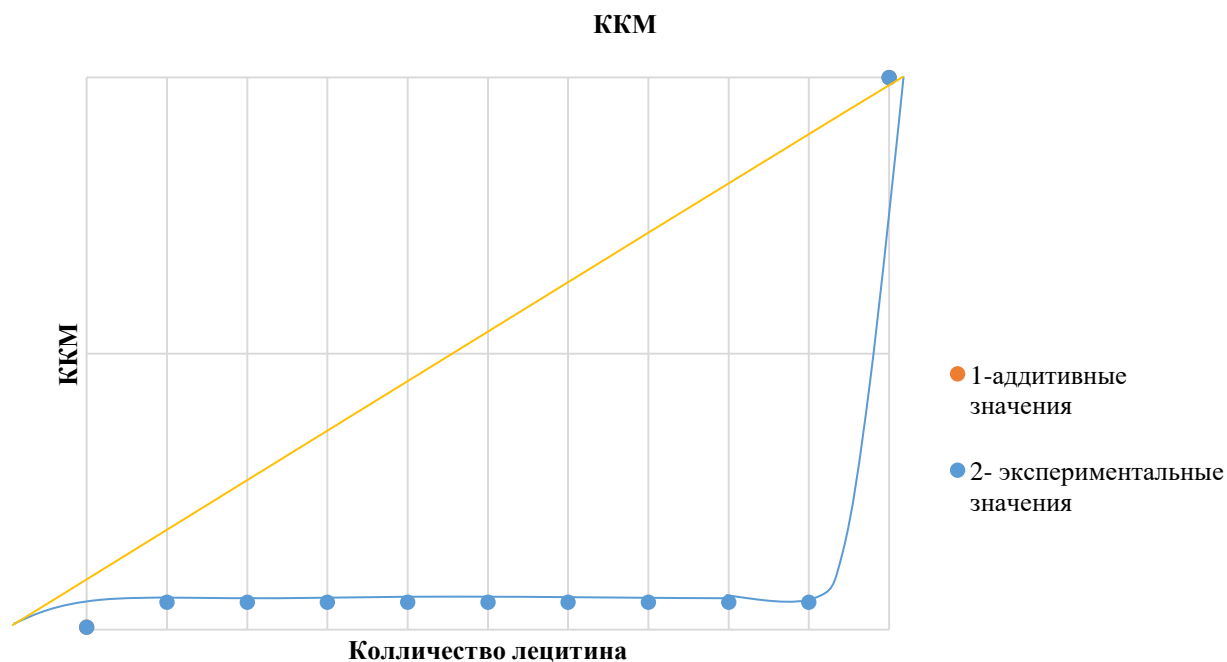


Рис. 2. Зависимость ККМ (масс. %) от процентного содержания лецитина в смеси его с Tween-80 (1) в сравнении с аддитивными значениями (2).

Смешанные растворы ПАВ характеризуются тем, что при мицеллообразовании ведут себя неидеально и могут проявлять синергетические эффекты. Как видно из рисунка 2, введение лецитина к полисорбату-80 в количестве 10% способствует лучшему мицеллообразованию молекул в растворе. Дальнейшее увеличение содержания в смеси лецитина также свидетельствует о происходящих синергетических эффектах в агрегационных свойствах таких систем, но не столь заметных. Добавка лецитина способствует повышению структурно механического фактора стабилизации эмульсии.

Таким образом, данная смесь при соотношении компонентов полисорбат – лецитин 90:10 может быть использована в качестве перспективных эмульгаторов широкой области применения.

#### Библиографический список

1. Е.А. Бутина, И.А.Дубровская, А.Н.Харченко Использование отечественных жидких лецитинов при создании комплексных эмульгаторов: статья. – Кубань, Кубанский гос.тех.ун-т.

2. Пищевая добавка E 322: почему не надо бояться слова «лецитин» [Электронный ресурс]// <https://vkusologia.ru/dobavki/antioxidanty/e322.html>

**ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА  
МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИОЗЕРНОЕ**

Генералова Ю.В.<sup>1</sup>, Амбарцумов С.К.<sup>1</sup>, Янтураев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

<sup>2</sup>*МИРЭА-Российский технологический университет*

*e-mail:*

**POTENTIAL CONTENT AND CHARACTERISTICS OF OIL FRACTIONS  
OF OIL FROM THE PRIOZERNOYE**

Генералова Ю.В.<sup>1</sup>, Амбарцумов С.К.<sup>1</sup>, Янтураев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

<sup>2</sup>*МИРЭА-Российский технологический университет*

Разработки нефтяных месторождений на юге России, в том числе на полуострове Крым имеет длительную историю. Сохранилась информация о высоком качестве минеральных масел, получаемых из Крымской нефти на заводах Петра Губонина, Товарищества «БраНобель». Основой служила нефть месторождения Чонгелек (ныне Приозерное), которая имеет неглубокое залегание, но по оценкам геологов того времени, небольшие запасы [1]. Современные методы исследования нефтегазоности полуострова Крым позволяют прогнозировать значительное увеличение углеводородных ресурсов в данном регионе [2]. Согласно источнику [3] перспективные запасы крымских углеводородов оцениваются в 1,5 трлн тонн условного топлива, что указывает на высокий потенциал для развития топливно-энергетического комплекса Республики Крым. Это повышает интерес к исследованию углеводородного состава нефтей данного региона для прогнозирования потенциального содержания и качества получаемых из этих нефтей продуктов переработки.

Целью исследования являлось изучение физико-химических характеристик нефти месторождения Приозерная и определение потенциального содержания и качества получаемых из нее масляных фракций.

Объектом исследования являлась нефть, отобранная в месте нефтепроявления близ озера Тобечик Керченского полуострова, относящегося к территории месторождения Приозерная. При определении физико-химических свойств нефти и полученных из нее фракций использовались стандартные методы исследования.

Таблица 1

## Физико-химические характеристики нефти месторождения Приозерная

№	Показатели	Значение	Метод исследования
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	931	ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
2	Вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	65,6	ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости.
3	Фракционный состав, % Н.к., °С До 200°С До 300°С До 350°С >350°С	200 0 7,72 47,48 44,80	ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
4	Содержание серы, %	0,114	ГОСТ 32139-2013 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
5	Содержание, % -асфальтены -смолы -парафины	2,06 9,73 0,194	ГОСТ 11858- 66* Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ ГОСТ 11851-2018 Нефть. Методы определения парафинов.
6	Тзаст., °С	-40	ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели данной нефти. Исследуемая нефть относится к нафтено-ароматическому типу, характеризуется высокой плотностью (931кг/м<sup>3</sup>), низким содержанием серы (0,114%) и низким содержанием парафинов (0,194%). В нефти отсутствуют легкие фракции (н.к. 200°С). При вакуумной перегонке остатка > 320°С (65% на нефть) были получены 4 фракции (50% на нефть), для которых определены физико-химические показатели (таблица 2). Выход гудрона составил 14,9%. Обращает на себя внимание высокая плотность (>0,923 г/см<sup>3</sup>) полученных фракций и высокий показатель преломления (>1.5135), что указывает на высокую долю в составе исследуемых фракций циклических структур: нафтеновых и ароматических.

Таблица 2

## Потенциальное содержание и свойства масляных фракций

Фракция, °С	Выход (на нефть), %	$n_{D}^{20}$	$\rho_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$\nu_{40}$ мм <sup>2</sup> /с	$\nu_{100}$ мм <sup>2</sup> /с	ИВ
320-350	13,2	1,5135	0,923	8,371	2,146	32
350-400	17,6	1,5191	0,938	16,33	3,111	4
400-450	11,1	1,5210	0,942	75,14	6,834	-
450-500	8,0	1,5220	0,955	320,1	14,39	-

С использованием данных по плотности, показателя преломления и средней молекулярной массы масляных фракций рассчитан их структурно-групповой состав по Тадему, результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Структурно-групповой состав масляных фракций нефти месторождения Приозерное

Фракция, °С	%C <sub>A</sub>	%C <sub>кол</sub>	%C <sub>H</sub>	%C <sub>П</sub>	K <sub>A</sub>	K <sub>O</sub>	K <sub>H</sub>
320-350	29,87	73,66	43,79	26,34	0,67	2,03	1,35
350-400	25,11	68,97	43,86	31,03	0,73	2,47	1,74
400-450	19,07	53,11	34,04	46,89	0,96	3,44	2,48
450-500	13,85	60,93	47,08	39,07	0,77	4,13	3,66

Как видно из приведенных в таблице 3 данных, процентное содержание атомов углерода в кольчатых структурах (%C<sub>кол</sub>) находится в пределах 53-73% и с увеличением температуры кипения фракций несколько снижается за счет увеличения доли атомов углерода в парафиновых цепях (%C<sub>П</sub>). Эти данные подтверждают выдвинутое ранее предположение о преобладании циклических структур в «средней» молекуле каждой из рассматриваемых фракций. В то же время, общее число колец в «средней» молекуле по мере повышения пределов кипения фракций возрастает, причем, заметно растет относительная доля нафтеновых колец. Так, во фракции 320-350°С соотношение ареновые структуры: нафтеновые структуры составляет 1:2, во фракции 450-500°С этот же показатель имеет значение 1:4,7. Это говорит о том, что в маловязких масляных фракциях «средняя» молекул представлена би-, трициклическими структурами гибридного строения, в высоковязких - тетрациклическими структурами с длинными алкильными радикалами. Подобное строение «средней» молекулы для масляных фракций является предпочтительным, поскольку нафтеновые углеводороды с алкильными радикалами обладают хорошей смазывающей способностью. Наличие слабополярного ароматического кольца в составе «средней» молекулы должно положительно влиять на адгезионную способность масла. Низкое содержание парафиновых углеводородов (0,194% на нефть) обеспечивает хорошие низкотемпературные свойства получаемых масляных фракций.

Рассмотренные выше аспекты позволяют заключить о потенциальной возможности переработки нефти месторождения Приозерная с целью получения товарных минеральных масел и обеспечения данным видом нефтепродуктов потребностей, например, сельскохозяйственной техники данного региона.

#### Библиографический список:

1. Каюкова Е.П., Юровский Ю.Г. Нефтепроявления у озера Тобчик (Керченский полуостров, Крым)// В сборнике: Труды Крымской Академии наук. Симферополь, 2017. С. 63-76.

2. Керимов В.Ю., Лавренова Е.А., Мустаев Р.Н., Серикова У.С. Оценка нефтегазоносности полуострова Крым и прилегающих акваторий Азовского и Черного морей по результатам моделирования углеводородных систем. // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. 2015. № 1 (278). С. 5-17.

3. Гусарова И.А., Сагдеева А.А., Парфирьева Е.Н. Перспективы освоения нефтегазовых ресурсов Крыма.// Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 8. С. 280-283

**УДК 676.1**

## **ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ**

Главатских Л.А., Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*e-mail: [glavatskih.lada1701@mail.ru](mailto:glavatskih.lada1701@mail.ru)*

## **EFFECT OF ENZYMATIC PREPARATIONS ON THE FOAMING ABILITY OF NONIONIC SURFACTANTS**

Glavatskih L.A., Smith R.A., Demyantseva E.Yu.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

Одним из нерешенных вопросов в производстве целлюлозно-бумажной промышленности при производстве целлюлозы, бумаги и картона является борьба со смоляными затруднениями. Данная проблема обострилась в связи с использованием лиственной древесины. Смоляные затруднения возникают при варке целлюлозы из-за присутствия липофильных компонентов смолы древесины, которые в процессе ее переработки в бумагу и картон претерпевают различные физико-химические изменения и образуют липкие отложения на рабочих поверхностях оборудования, вследствие чего снижается его производительность увеличивается потребление энергии при производстве, уменьшается скорость обезвоживания массы на сетке бумагоделательной машины и снижается прочность бумаги, так как происходит блокирование водородных связей при формировании бумаги [1]. В отличие от хвойных пород лиственная древесина содержит большое количество неомыляемых, труднорастворимых веществ, являющихся источником «вредной» смолы. Для решения проблемы со смоляными затруднениями необходимо древесину



выдерживать на воздухе, при этом жирные кислоты древесины окисляются кислородом до оксикислот, теряя свою липкость. Одним из распространенных способов устранения смоляных затруднений является использование поверхностно-активных веществ на различных стадиях производства целлюлозы. Растворение смолы в присутствии ПАВ приводит к снижению межфазного натяжения на границе смола-дисперсионная среда и уменьшению энергии активации растворения смолы, но система еще остается гидрофобной и термодинамически неустойчивой. Так совместное использование ПАВ и ферментов в виде синергетических смесей предполагает лучшее обессмоливающее действие. Удаление смолы с использованием липазы является весьма эффективным, так как, в отличие от многих других методов обессмоливания ферменты разрушают компоненты смолы, что облегчает удаление продуктов деструкции экстрактивных веществ и их последующие биоразложение. Микроскопическим методом было доказано, что жиры, содержащиеся в смоле лиственной сульфатной целлюлозы, способны разлагаться под действием липазы [2].

Использование ПАВ в технологических процессах производства бумаги и картона приводит к образованию пены, которая ухудшает промывку на барабанных фильтрах и требует дополнительных дорогостоящих пеногасителей. Целью исследования является изучить пенообразование поверхностно-активного вещества и фермента в виде синергетических смесей.

Механизм образования пены заключается в формировании адсорбционного слоя на межфазной поверхности газообразного или парообразного включения в жидкой среде, содержащей ПАВ. Эффективным средством борьбы с пеной является введение в щёлок поверхностно активных веществ, обладающих большей поверхностной активностью, чем мыла, но образующих менее стойкие пленки [3].

В качестве объекта исследования были выбраны поверхностно-активные вещества синтаמיד-5 и синтанол ДС-10, обладающие неионогенными поверхностно-активными свойствами, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, ферментативный препарат на основе липазы RA2X.

Пенообразующая способность была определена методом измерения объема пены, возникающей при перемешивании раствора поверхностно-активных веществ в воде в соответствии с ГОСТ 23409.26-78. Концентрация веществ растворов многократно превышала критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), определенную ранее [4].

Результаты определения стабильности образования пены представлены на рис.1.

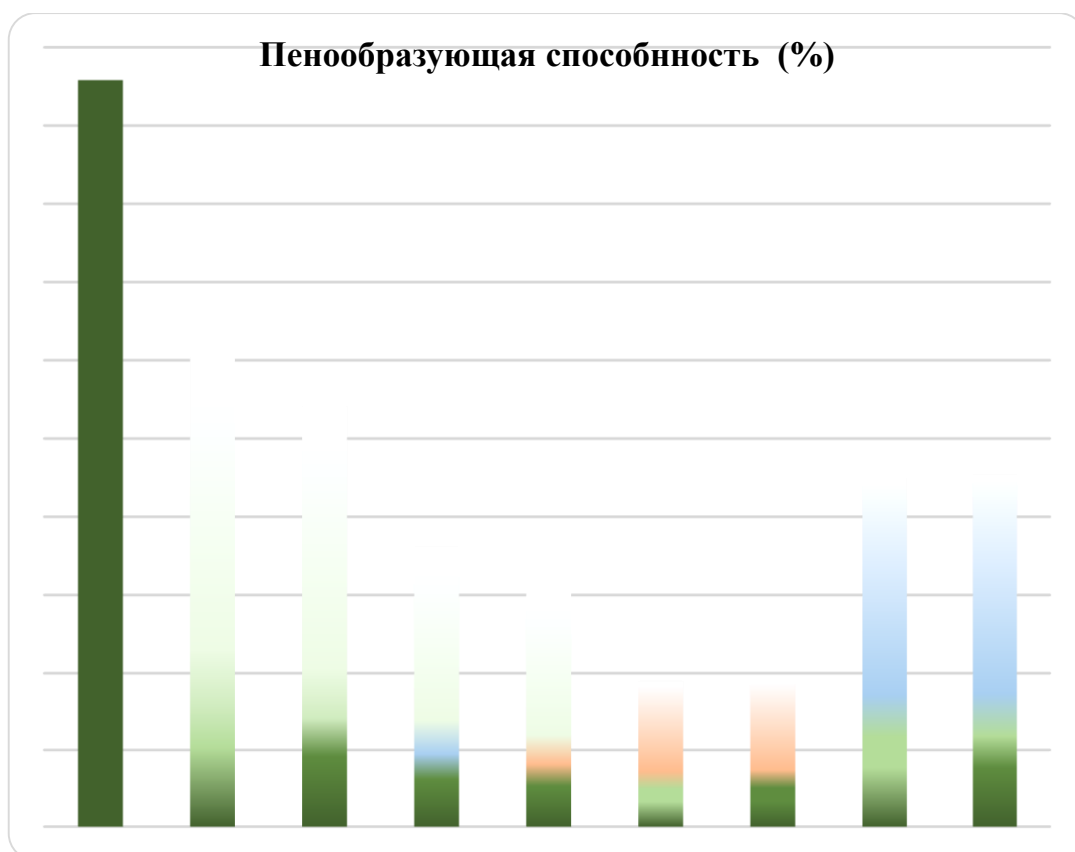


Рис.1. Стабильность образования пены

Из представленных данных видно, что наибольшей пенообразующей способностью обладает ферментативный препарат RA2X. При применении RA2X с NaКМЦ разной концентраций наблюдается небольшое уменьшение пенообразования, в отличие от введения ферментного препарата в растворы синтаמיד-5 и синтанол-10. Совместное использование карбоксиметилцеллюлозы, синтамида-5 и липазы способствует более эффективному снижению пенообразования. Самая низкая пенообразующая способность наблюдается в смеси NaКМЦ, RA2X и синтанол ДС-10.

Уменьшение пенообразования можно объяснить уменьшением концентрации пенообразующих веществ.

Таким образом, использование смеси натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с ферментативным препаратом RA2X, неионогенными поверхностно-активными веществами ДС-10 и С-5 приведет к эффективному снижению смоляных затруднений в производстве целлюлозно-бумажной промышленности и позволит уменьшить негативное воздействие пены на технологический процесс.

#### Библиографический список

1. Новожилов Е.В., Емельянова М.В., Канарсий. Применение липазы для снижения гидрофобности технической целлюлозы. //Вестник технологического университета.-2015.- №13.-С.146-147.

2. Болотова К.С., Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства. // Научный журнал «Химия растительного сырья». -2015.-№3.- С. 6-7.

3. Иванов Ю.С., Кузнецов А.Г., Бабкина Л.Ю. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие // ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2016 Ч.II. – 72 с.

4. Смит, Р.А. Анализ состояния смолы при обессмоливании сульфатной лиственной целлюлозы / Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович // Лесн. журн. - 2019. - № 4. - С. 168–178

**УДК 661.185.3 + 541.6 + 504.06**

## **ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАМФОЛИТ-ПАВ**

Горкина Т.Е., Суставова Т.А., Липин В.А., Торгунакова В.А., Кокушкин Д.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail:t.e.gorkina@mail.ru*

## **INFLUENCE OF IONIC FORCE ON FORMATION OF POLYAMPHOLITE-SURFACE COMPLEXES**

Gorkina T.E., Sustavova T.A., Lipin V.A., Torgunakova V.A., Kokushkin D.M.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of  
technology and engineering*

В современной химии полимеры амфотерного типа набирают всё большую популярность. Изучение свойств таких полимеров является актуальной задачей различных направлений химии, например, биомедицине, коллоидной химии. Особый интерес представляют комплексы на основе полиамфолитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ), поскольку они могут быть применены в различных областях промышленности, таких как фармацевтическая, косметическая и пищевая [1].

Полимеры амфотерного типа применяются всё чаще, но в России отсутствует их производство. Технологии получения полимеров амфотерного типа за рубежом требуют синтеза исходных компонентов и их тщательную очистку, так же процесс занимает порядка 10 часов, все эти факторы существенно увеличивает стоимость продукта на выходе [2].

Целью работы являлось получение полимера амфотерного типа по более простой технологии, а также изучение комплексообразующей способности синтезированного полиамфолита и амфотерного ПАВ.

Полиамфолит был синтезирован путём смешения полиакриловой кислоты и алифатического диамина (этилендиамина) в массовом соотношении 1 к 0,1 [3]. Концентрация раствора полиамфолита составила 0,1%. В качестве поверхностно-активного вещества были выбраны кокаמידопропилбетаин с концентрацией  $6 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л.

Для определения полиамфолитной структуры синтезированного полимера была проведена ИК-спектроскопия исходной полиакриловой кислоты и полученного полимера. На ИК-спектре (рис.1) полиакриловой кислоты присутствуют колебания  $-\text{COOH}$  групп ( $3275,57 \text{ см}^{-1}$ ). Однако на ИК-спектрах полиамфолита происходит перекрывание полос поглощения остаточных карбоксильных групп и симметричных колебаний  $-\text{NH}_2$  группы ( $2920,66 \text{ см}^{-1}$ ). На ИК-спектре полиамфолита присутствуют ассиметричные колебания  $-\text{NH}_2$  группы ( $1626,43 \text{ см}^{-1}$ ). Из полученных ИК-спектров можно сделать вывод об амфотерной структуре синтезированного полиамфолита.

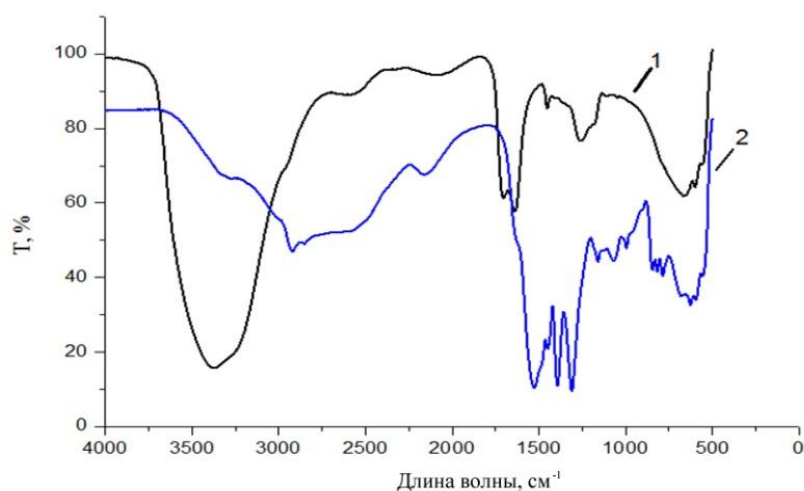


Рис.1. ИК-спектр полиакриловой кислоты (1) и полиамфолита (2).

Для установления факта комплексообразования были использованы методы определения поверхностного натяжения и оптической плотности. Поверхностное натяжение определялось методом отрыва кольца на тензиометре Дю-Нуи, а для измерения оптической плотности использовался фотометр КФК-3.

По результатам исследований были построены зависимости: оптической плотности от рН и поверхностного натяжения от рН. Такой вариант представления результатов позволяет наиболее наглядно показать образование комплексов (рис.2-5).

В водном растворе полиамфолита наблюдается сворачивание макромолекулы в глобулу при рН=10, о чём свидетельствует резкое увеличение оптической плотности раствора (рис.2). При этом адсорбированные на

поверхности макромолекулы полиамфолита ориентируются гидрофобными группами наружу, что приводит к уменьшению поверхностного натяжения раствора. При  $pH=4$  наблюдается противоположный эффект.

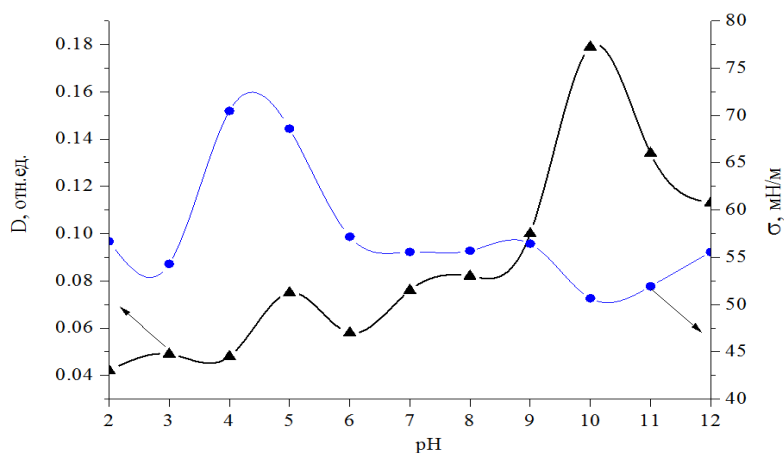


Рис.2. Зависимость оптической плотности и поверхностного натяжения от pH чистого полиамфолита.

В раствор полиамфолита был добавлен ПАВ (кокамидопропилбетаин) в количестве 5 мл, раствор был оставлен на 5 дней для стабилизации. После стабилизации раствора полиамфолит – ПАВ наблюдается увеличение значений оптической плотности в щелочном диапазоне значений величины pH (рис.3), что свидетельствует об образовании в растворах комплексов. Поверхностное натяжение раствора полиамфолит - ПАВ незначительно изменяется в нейтральной и щелочной средах по сравнению с чистым раствором полиамфолита. В кислой среде наблюдается уменьшение поверхностного натяжения, что связано с ориентированием молекул ПАВ гидрофобной частью на поверхности раствора.

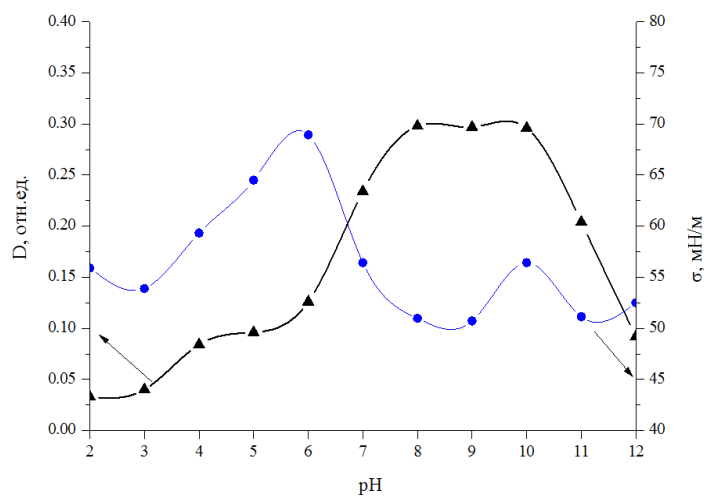


Рис.3. Зависимость оптической плотности и поверхностного натяжения от pH полиамфолита с добавлением 5 мл кокамидопропилбетаина через 5 суток.

В водно-солевом растворе полиамфолита при изменении рН стабилизация сразу происходит только в поверхностных слоях, что можно видеть по значениям поверхностного натяжения. Стабилизация во всём объёме раствора не происходит так же быстро, как в водном растворе, это может быть связано с образованием двойного электрического слоя при взаимодействии полиамфолита и хлорида натрия. При рН=9 наблюдается резкое уменьшение поверхностного натяжения. В раствор полиамфолита был добавлен ПАВ (5 мл), раствор был оставлен на 5 дней для стабилизации.

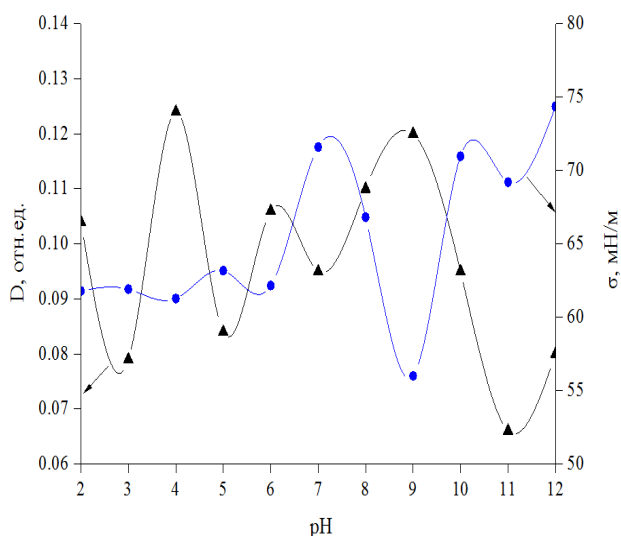


Рис.4. Зависимость оптической плотности и поверхностного натяжения от рН чистого полиамфолита в водно-солевом растворе.

У полиамфолита в водно-солевом растворе при добавлении 5 мл ПАВ поверхностное натяжение сильно уменьшается в кислой среде в отличие от водного раствора полиамфолита. Диапазон значений поверхностного натяжения в водно-солевом растворе меньше, чем в водном растворе. Оптическая плотность наоборот больше, чем в водном растворе.

За 5 дней произошла полная стабилизация раствора во всём объёме. Под воздействием сильных электролитов агрегирование происходит меньше. Можно сделать вывод, что в присутствии сильных электролитов агрегирование может не произойти.

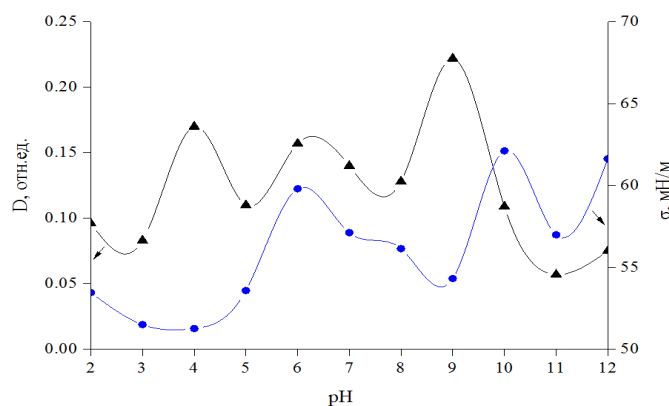


Рис.5. Зависимость оптической плотности и поверхностного натяжения от рН полиамфолита в водно-солевом растворе с добавлением 5 мл кокамидопропилбетаина через 5 суток.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что агрегирование полиамфолита и ПАВ происходит лучше в водной среде, а в водно-солевом растворе агрегирование почти не наблюдается. В щелочной среде полиамфолит обладает большей поверхностной активностью, в связи с чем происходит образование комплексов полиамфолит - ПАВ.

#### Библиографический список

1. Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S., Gabrielyan G.A., Lasareva E.V. Modification of chitosan and chitosan succinate by surfactants and investigation of their properties - Colloids and Surfaces A. 2019. №578. – 123622.
2. Agbovi H. K., Wilson L. D. Design of amphoteric chitosan flocculants for phosphate and turbidity removal in wastewater - Carbohydrate Polymers. 2018. №189. – P.360-370.
3. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. - Патент РФ 2714670. 2020.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Магадова Л.А., Потешкина К.А., Котехова В.Д., Ермакова А.А.  
*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*  
*e-mail: anastasiyaa.ermakova@yandex.ru*

## ELECTROCHEMICAL STUDIES OF CARBONIC ACID CORROSION INHIBITORS

Magadova L.A., Poteshkina K.A., Kotekhova V.D., Ermakova A.A.  
*National State University of oil and gas «Gubkin University»*

Проблема разрушения металлического оборудования вследствие воздействия агрессивных сред – коррозии, встречается на всех этапах нефтегазодобывающего дела. Данный процесс вызывается окислительно-восстановительными реакциями, в результате которых металлы переходят в окисленную форму и теряют свои свойства, что приводит материал в негодность и выводит из строя металлическое оборудование [1]. Наличие в пластовой воде растворенных агрессивных газов, в частности диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), приводит к возникновению углекислотной коррозии, которая возникает при реакции поверхности стали с угольной кислотной ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), которая образуется при растворении  $\text{CO}_2$  в пластовой воде [2].

Целью экспериментов было сравнение показателей коррозии в средах с различными ингибирующими композициями в разных концентрациях. В рамках работы проводились электрохимические измерения скоростей коррозии электродов, изготовленных из стали Ст3, портативным аппаратом «Монитор-2М» при температуре  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ . Время экспериментов составляло 24 часа и 168 часов (7 дней). В качестве агрессивной среды использовалась модель пластовой воды (МПВ) согласно ГОСТ 9.506-87, насыщенная углекислым газом, а ингибирующими композициями выступали составы на основе имидазолинов с добавлением неионогенных (НПАВ) поверхностно-активных веществ в концентрациях 30, 60, 90, 150, 300 г/м<sup>3</sup>.

Полученные на «Монитор-2М» данные в виде значений скоростей коррозии, выраженных в мм/год, были пересчитаны в г/м<sup>2</sup>·ч, по которым строились зависимости скорости коррозии от времени эксперимента. Также был рассчитан защитный эффект ингибирующих композиций (рис.1, рис.2).



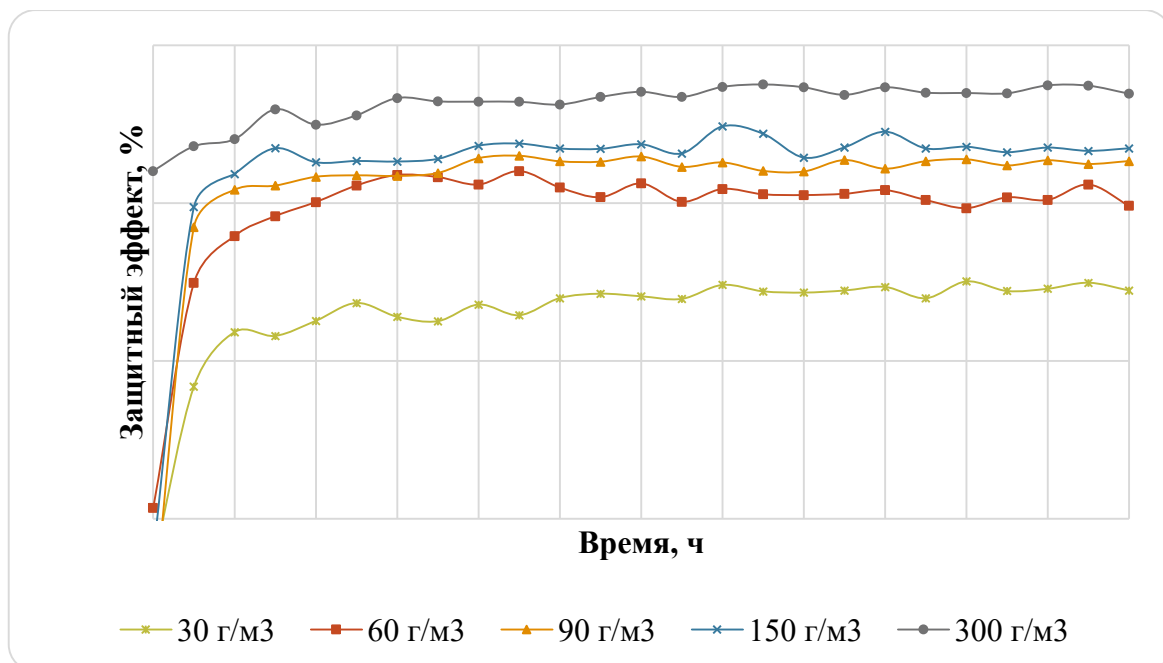


Рис. 1. Зависимость величины защитного эффекта от времени для ингибитора с добавлением НПАВ 1 в разных концентрациях

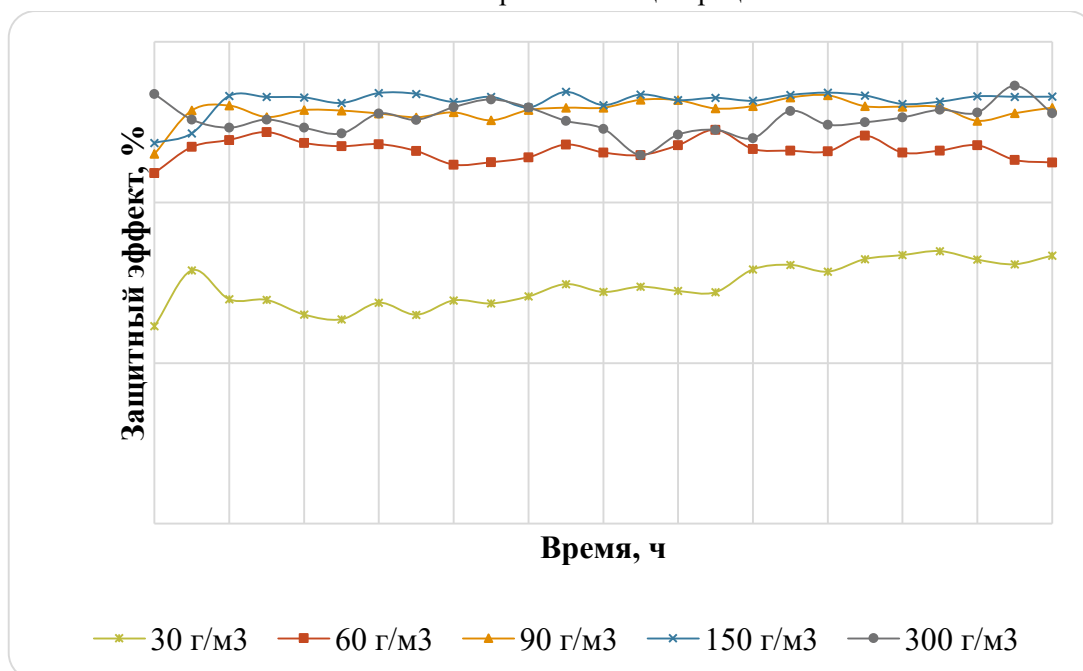


Рис. 2. Зависимость величины защитного эффекта от времени для ингибитора с добавлением НПАВ 2 в разных концентрациях

По данным исследования для состава с добавлением НПАВ-1 при максимальной концентрации  $300 \text{ г/м}^3$  наблюдается защитный эффект более 90% и наименьшая скорость коррозии.

Для состава с НПАВ-2 самая эффективная концентрация  $150 \text{ г/м}^3$ . Наилучшие результаты были получены при данной концентрации ингибитора вероятно за счет того, при высоких концентрациях ( $300 \text{ г/м}^3$ ) играет роль аддитивность влияния ингибитора на пленку образующихся продуктов

коррозии, то есть толщина защитной пленки уменьшается из-за снижения скорости коррозии при добавлении ингибитора [3],[4].

Основной причиной представленного различия является разный состав ингибиторов. В составе с добавлением НПАВ-1 количество основного действующего компонента (имидазолина) составляет 25%, в композиции НПАВ-2 – 37,5% мас. Таким образом, в случае НПАВ-2 наибольшее ингибирующее воздействие оказывается за счет большей концентрации действующего вещества.

При длительных испытаниях скорость коррозии в среде без ингибитора (модель пластовой воды) снижается, но затем резко возрастает на 72-м часу эксперимента (рис.3). Это может быть связано с тем, что по мере воздействия агрессивной среды, на стальной поверхности образуется защитная пленка, которая и обеспечивает замедление процесса коррозии, а резкий рост показателей – скорее всего, момент разрушения защитной пленки и образования новой.

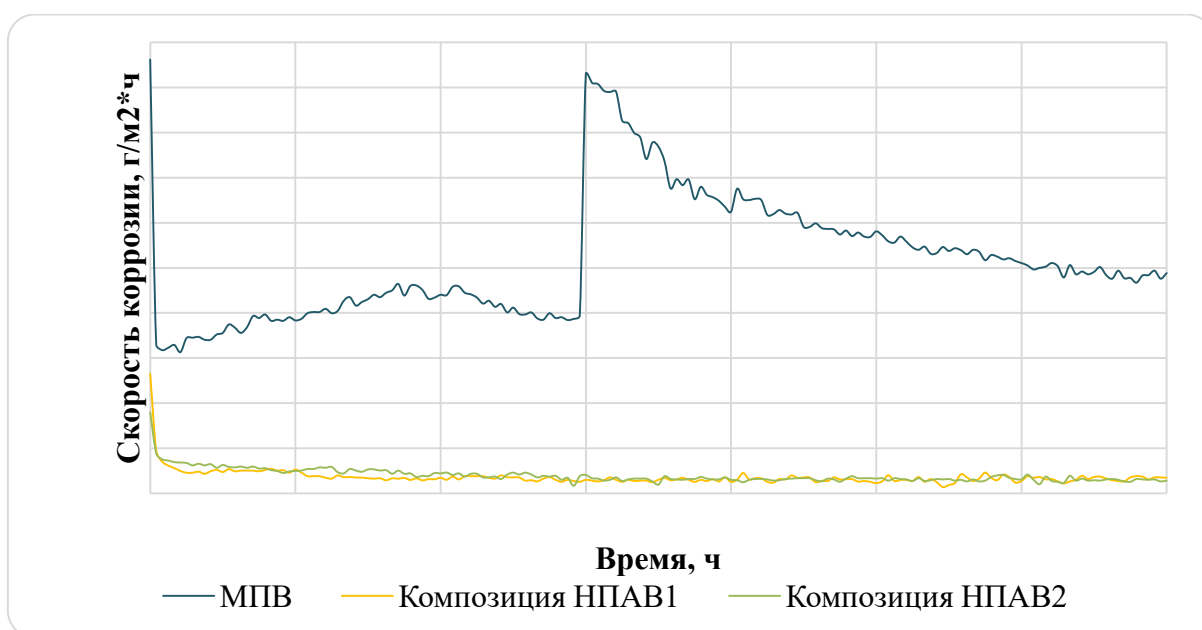


Рис. 3. Длительное исследование скорости коррозии. Сравнение зависимостей скорости коррозии от времени для разных ингибиторов

Исследование действия ингибиторов при испытании в течение недели демонстрирует значительное снижение скорости коррозии за первые сутки и последующий выход значений на плато после 3 дней. Различия в защитном действии ингибирующих композиций практически нивелируются спустя 3 дня испытаний.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что данные ингибирующие композиции наиболее эффективны при больших дозировках, поэтому их применение с практической точки зрения

экономически не очень выгодно. В дальнейших работах планируется изучение модификации разрабатываемых ингибиторов путем введения в их состав органических и неорганических добавок для усиления защитного действия.

#### **Библиографический список**

1. Бушковский А. Л. и др. Коррозионная активность продукции скважин и эффективность защиты нефтегазодобывающего оборудования СП" Вьетсовпетро" // Нефтяное хозяйство. – 2015. – №. 7. – С. 112-115
2. Луканина Т. Л., Михайлова И. С., Радин М. А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Учебное пособие.-СПб: СПбГТУРП, 2014. 210 с.
3. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine // Corrosion Science. 2012 Vol. 64 p. 126-136.
4. Кашковский Р. В., Кузнецов Ю. И. Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – №. 3. – С. 20-26.

**УДК 677.021.127**

### **СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМБЕРГУМА**

Жданов Н.А., Осовская И.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: nikita20081999@gmail.com*

### **PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF AMBERGUM**

Zhdanov N.A., Osovskaya I.I.

*St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design Graduate School  
of Technology and Energy*

Последние года отечественная промышленность все большее внимание уделяет воднодисперсионным краскам растительного происхождения, потребление которых в стране по оценкам специалистов составляет 15-20% от суммарного использования лакокрасочных материалов (ЛКМ) [1-3]. В связи с этим актуальным является изучение свойств раствора Амбергума – пленкообразующего полимера в композиции ЛКМ.

Объектом данного исследования является Амбергум - водорастворимый полимер, анионно заряженный производный продукт целлюлозы. В ранее опубликованных работах была изучена возможность применения водорастворимого полимера марки Амбергум в качестве пленкообразователя красок художественного назначения и показана возможность его использования для замены импортного гуммиарабика. В этих работах изучена растворимость

амбергума в воде при различных рН и температурах, показано влияние рН на время растворения [4-5].

Целью данного исследования является изучение реологических свойств водного раствора амбергума в зависимости от рН среды. Для получения зависимости готовят 40 мл раствора полимера. рН среды создают добавлением 0,1 N водного раствора HCl. Смесь титруют 0,1 N водным раствором гидроксида натрия. Значения рН измеряют рН-метром марки И-160МИ. Титрование прекращают при изменении значения рН не более чем 0,1-0,15 после добавления 0,5 мл титранта. Как видно из рис 1 титрование прекращают при рН 11,1. Для сравнения проводится титрование холостой пробы, в отсутствии полимера.

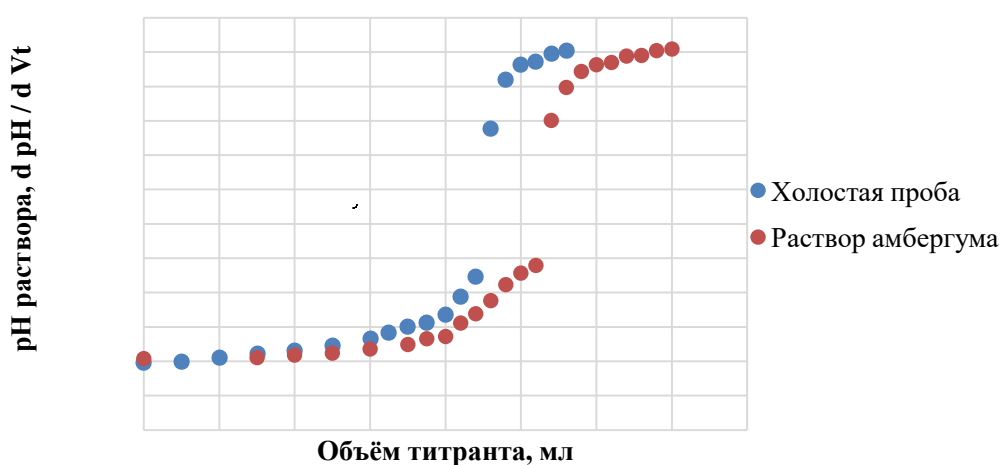


Рис.1. Кривые потенциометрического титрования холостой пробы и 1% водного раствора амбергума.

Как видно из рис.1, амбергум это - полиэлектролит анионного типа. В щелочной среде (при высоких значениях рН), диссоциируют кислотные группы и макромолекула приобретает отрицательный заряд. По мере повышения рН полиэлектролит проявляет свойства поликислоты.

Одновременно определяли вязкость растворов амбергума при различных значениях рН. С этой целью использовали вискозиметр Оставальда с диаметром капилляра 0,56 мм. Измерения проводили при постоянной температуре 25 °С. Полученные результаты представлены на рис.2.

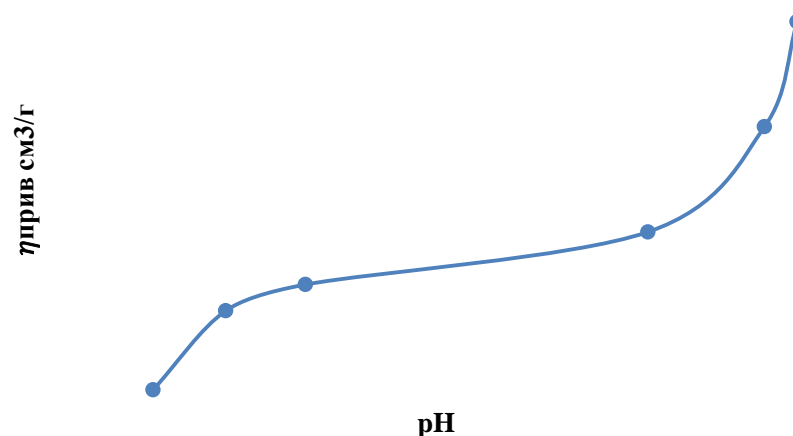


Рис.2. Зависимость вязкости от рН среды.

Из рис.2 видно, что вязкость амбергума в кислой среде при рН = 2 составляет 0,05 см<sup>3</sup>/г; при увеличении рН вязкость в щелочной среде возрастает и при

рН = 11,0 составляет 0,4 см<sup>3</sup>/г.

Важной характеристикой раствора полимера – компонента лакокрасочного материала является поверхностная активность. Для определения поверхностного натяжения готовят растворы разных концентраций: 1 %; 0,5 %; 0,25 %; 0,125 %; 0,06 %; 0,03 %. Поверхностное натяжение раствора ( $\sigma_p$ ) измеряют методом Дю-Нуи, т.е методом отрыва кольца при температуре 25 °С.  $\sigma_p$  рассчитывают по формуле:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_0} = \frac{n_p}{n_0}$$

где  $\sigma_0$  – справочная величина при 25 °С равна 72,97 Н/м;  $\sigma_p$  – поверхностное натяжение раствора на границе с воздухом;  $n_0$  – показание шкалы лимба при отрыве кольца от поверхности дистиллированной воды;  $n_p$  – показание шкалы лимба при отрыве кольца от поверхности исследуемого раствора. По полученным результатам строится изотерма поверхностного натяжения  $\sigma = f(c)$  (рис.3).

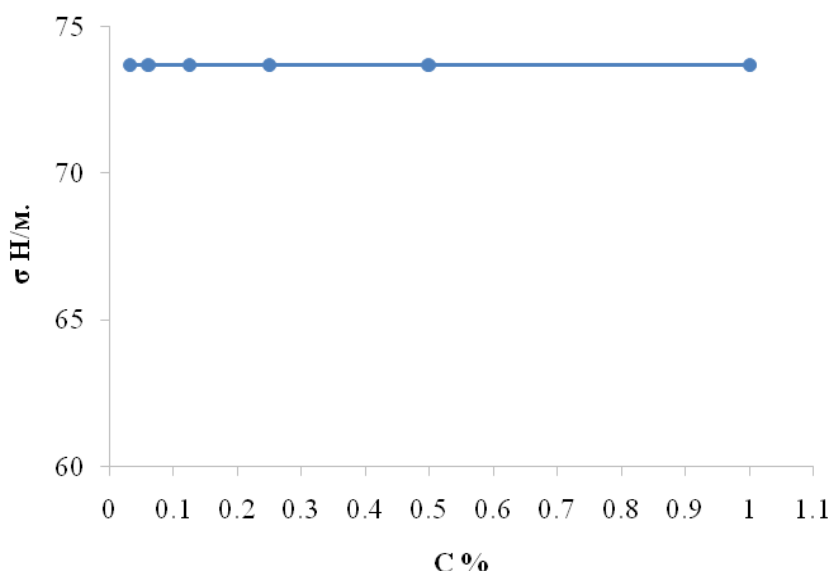


Рис.3. Изотерма поверхностного натяжения  $\sigma = f(c)$

Как видно из рис.3, полимер не обладает поверхностной активностью, т.е.  $G=0$ , где  $G$  – поверхностная активность.

В работе представлены результаты экспериментов по изучению реологических свойств раствора амбергума. Впервые исследована зависимость вязкости раствора амбергума от рН среды. Определение реологических свойств позволяет использовать данный полимер в зависимости от его назначения в производстве акварельных красок и в качестве клеящего вещества в различных отраслях промышленности, в этом состоит практическая значимость данного исследования.

#### Библиографический список

1. Краски, покрытия и растворители/ Д.Стойе,В.Фрейтаг (ред.); пер.с англ. под ред.Э.Ф.Ицко.-СПб.:Профессия,2007.-528 стр.,ил.
2. Осовская И.И., Воднодисперсионные краски: учебное пособие/ СПбГТУРП. СПб. 2012. 59 с.
3. Краски, покрытия и растворители / Д.Стойкс, В.Фрейтаг (ред.), пер. с англ. под редакцией Э.Ф.Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 стр.,ил.
4. Жданов Н.А., Осовская И.И. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. международ. науч. конф. / С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2020. – С. 40-41. – РИНЦ.
5. Жданов Н.А. Осовская И.И. Амбергум–связующее для получения покрытий. Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Ч.1) / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2020. с.82-84.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛАТИНА

Капшина М.А., Осовская И.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: Ozdrghuk0@rambler.ru*

## RHEOLOGICAL AND FILM-FORMING PROPERTIES OF GELATIN

Kapshina M.A., Osovskaya I.I.

*St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design Graduate School  
of Technology and Energy*

В работе объектом исследования является пищевой желатин марки П – 11 производства АО «Вектон». Это полупрозрачное хрупкое твердое вещество, бесцветное или слегка желтоватое, почти безвкусное и без запаха. Желатин – это биополимер коллагенового происхождения. Он имеет несколько важных применений благодаря доступности, биоразлагаемости и биосовместимости, а также наличию активных групп. Желатин обладает уникальным набором функциональных возможностей и свойств, которые делают его пригодным для широкой сферы деятельности, например, медицины, нанотехнологии, фармацевтики, биоинженерии [1 – 3].

В ранее опубликованных работах [4,5] определены некоторые физико – химические свойства желатина, в частности, насыпная плотность, показано отсутствие растворимости в холодной воде, в разбавленных кислотах, в которых происходит желатинизация полимера. При повышенных температурах растворяется в воде, в уксусной кислоте и в минеральных кислотах, не растворяется в неорганических кислотах.

Целью данного исследования является изучение реологических свойств и пленкообразующей способности растворов желатина. В соответствии с поставленной целью необходимо решение следующих задач:

1. Найти зависимость реологических свойств желатина в зависимости от рН раствора.

2. Измерить поверхностное натяжение желатина методом Дю – Нуи для расчета поверхностной активности полимера.

Реологические свойства и поверхностная активность желатина на границе раздела фаз лежат в основе создания новых продуктов функционального

назначения, что и определяет актуальность и практическую значимость данной работы.

На рисунке 1 показаны кривые потенциометрического титрования холостой пробы и 0,2 % водного раствора желатина. Кислотность/щелочность раствора создают добавлением 0,1 N водного раствора соляной кислоты и титрованием 0,1 N водным раствором гидроксида натрия. Значения рН измеряют РН – метром. Как видно из рисунка 1 титрование прекращают при рН 11. Для сравнения проводится титрование холостой пробы, в отсутствие полимера.

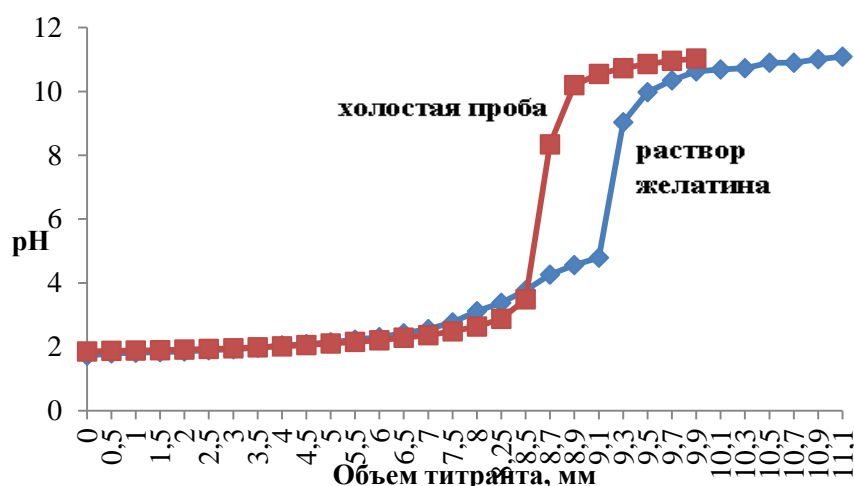


Рис. 1. Зависимость потенциометрического титрования от объема титранта

Определение вязкости полимера проводят в широкой области рН. Измерение проводят на стеклянном вискозиметре с диаметром капилляра 0,56 мм.

Относительную вязкость рассчитывают по формуле:  $\eta_{отн} = \tau_{р-ра} / \tau_{р-ля}$ , где  $\tau_{р-ра}$  – время истечения раствора желатина, с.;  $\tau_{р-ля}$  – время истечения растворителя (воды), с.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

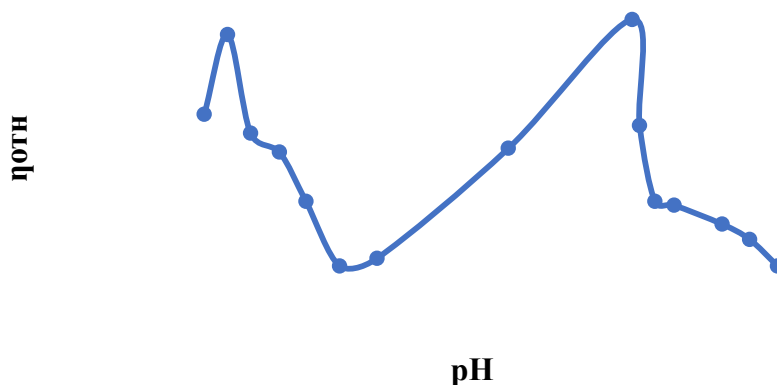


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от рН раствора полимера



Определяют удельной вязкости по формуле:  $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$ , где  $\eta_{уд}$  – удельная вязкость;  $\eta_{отн}$  – относительная вязкость.

Расчет приведённой вязкости по формуле:  $\eta_{прив} = \eta_{уд} / c$ , где  $c$  – концентрация раствора желатина.

Полученные результаты удельной и приведенной вязкости представлены в таблице 1.

Таблица 1

Удельная и приведенная вязкость при различных рН

рН	1,7	2,5	3,5	4,1	7,2	9,5	10,2	11,0	12,0
$\eta_{уд}$	0,061	0,056	0,038	0,023	0,052	0,058	0,037	0,032	0,021
$\eta_{прив}$	0,305	0,28	0,19	0,115	0,26	0,29	0,185	0,16	0,105

Как видно из рисунка 2 и таблицы 1 изоэлектрическая точка желатина соответствует рН = 4,3. Для получения пленок необходима определенная вязкость раствора. Из рисунка 1 и таблицы 1 выбрана вязкость в районе рН = 6 – 7, т.е. необходима нейтральная среда.

На рисунке 3 представлена зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора.

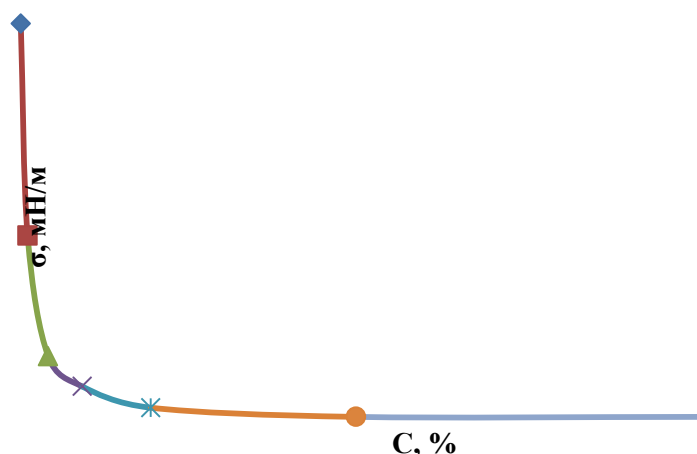


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора полимера.

Как видно из рисунка 3 раствор желатина обладает поверхностной активностью. Поверхностное натяжение снижается от 72 для воды до 64,8 мН/м. Для более точного определения критической концентрации мицеллообразования строится график зависимости  $\sigma = f(\ln C)$ . Полученные результаты представлены на рисунке 4.

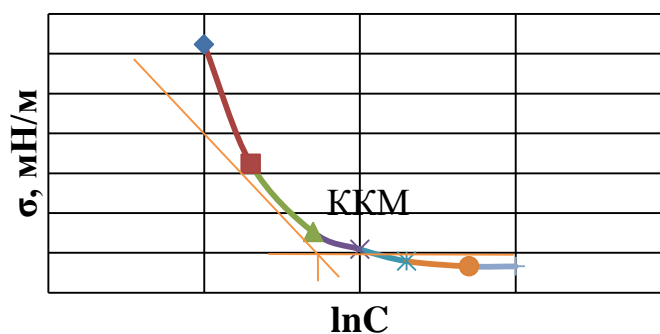


Рис. 4.  $\sigma = f(\ln C)$

Как видно из рисунка 4 ККМ для раствора желатина равно 0,01 %. Следовательно, желатин является поверхностно – активным веществом, поэтому для получения пленок нет необходимости вводить ПАВ. Пленки получены из раствора желатины концентрацией 2 %. Для повышения эластичности пленок использовали пластификатор – глицерин в количестве 10 % от абсолютно сухого полимера. Пленки сушились на воздухе при  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , время сушки 48 часов. Сушка пленки при повышенной температуре, а именно при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  составила 60 минут. Визуально пленки прозрачные, без повреждений, эластичные, с хорошей механической прочностью.

Новым в работе является получение зависимости реологических свойств и поверхностной активности раствора желатина, что делает возможным использование полученных свойств полимера в зависимости от его назначения. Дальнейшие исследования связано с количественным определением механической прочности при различной концентрации желатина, глицерина и температуры сушки.

#### Библиографический список

1. Elzoghby, A. O. Gelatin – based nanoparticles as drug and gene delivery systems: reviewing three decades of research. *J. Controll. Release* 2013, 172, 1075 – 1077.
2. Yasmin R.. Gelatin nanoparticles: a potential candidate for medical applications / Yasmin Y., Shah M. // *Nanotechnology Reviews*. – 2016. – P. 18.
3. *Pharmaceutical Technology. Capsules*, редактор Dr. Bhawna Bhatt, Delhi Institute of Pharmaceutical Science and Research, New Delhi, 2007.
4. Капшина М.А., Осовская И.И. Белки в качестве биоматериалов для создания различных медицинских препаратов // Всероссийская научная конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (Ч.1) / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2020. с.106 – 109.
5. Капшина М.А., Осовская И.И. Влияние кислотности/щелочности водного раствора желатина на коллоидно-химические свойства // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. международ. науч. конф. / С.-Петербург. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. – СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2020. – с.95.

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ**

Кирилюк Т.А., Петрова Ю.А., Сустановова Т.А., Липин В.А.

*Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна*

*e-mail: [tamarakir2014@yandex.ru](mailto:tamarakir2014@yandex.ru)*

## **INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF POLYAMPHOLYTE HYDROGELS ON THEIR BEHAVIOR IN WATER-SALT SOLUTIONS**

Kirilyuk T.A., Pasichnik D., Petrova Yu.A., Sustavova T.A., Lipin V.A.

*Higher School of Technology and Energy of St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

Особенность строения полиамфолитных гидрогелей, а именно наличие одновременно положительно и отрицательно заряженных групп, позволяет использовать их в качестве сорбентов для очистки сточных вод [1]. Из существующих способов очистки сорбция является экономически выгодной. Использование полиамфолитных материалов позволит сократить расход реагентов и количество этапов данного процесса [2].

Целью данной работы являлось получение полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов с различным соотношением исходных компонентов и исследование влияние рН среды и ионного состава водного раствора на степень набухания полиамфолитных гидрогелей [3].

В данной работе были получены образцы полиамфолитных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов: этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА) и 1,4-диаминобутана (БДА) с соотношением исходных компонентов 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5 соответственно [4].

Химизм способа получения полиамфолитных гидрогелей обусловлен тем, что алифатические диамины, за счет высокой химической активности концевых групп, выступают в качестве бифункционального сшивающего агента: осуществляют не только сшивание конечного продукта, но и обеспечивают наличие положительно заряженных групп в структуре гидрогелей.

Качественный анализ полученных полиамфолитных гидрогелей проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов полученных гидрогелей подтверждают наличие в них  $-NH_2$  групп (функциональная группа алифатических диаминов),  $-CONHR$  (показывает, что произошло замещение

гидроксильных групп на амидные), остаточной  $-C=O$ -группы частично гидролизованного полиакриламида.

Процесс набухания полиамфолитных гидрогелей исследовали при различных значениях рН и ионного состава водного раствора. рН растворов регулировали с помощью 0,1 Н водного раствора HCl и NaOH(рис. 1).

Минимумы на кривых при значениях рН=8 для ЭДА, ПДА и при рН=7 для БДА соответствует изоэлектрической точке (ИЭТ) полиамфолитных гидрогелей, в которой макромолекулы полиамфолитов имеют наиболее компактную конформацию. При переходе в область кислых и щелочных рН по отношению к ИЭТ макромолекулы приобретают избыточный положительный или отрицательный заряд, в связи с чем наблюдается рост степени набухания. При рН=9 наблюдается максимальное набухание, то есть при данном значении рН полученный полиамфолитный гидрогель поглощает максимум воды из-за полной диссоциации функциональных групп В кислой среде полимерная сетка расширяется незначительно, это связано с тем, что данные гидрогели получены из сильного основания, которое подавляет кислотные группы, поэтому в кислой среде полиамфолитный гидрогель набухает хуже, чем в щелочной среде.

Также было установлено, что несбалансированные полиамфолитные гидрогели на основе слабой кислоты и сильного основания обладают высокой устойчивостью к действию катионов  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  в хлоридных растворах при концентрации от 0,01 г-экв./л до 0,05 г-экв./л, однако, дальнейшее увеличение концентрации от 0,05 до 0,5 г-экв./л приводит к резкому уменьшению степени набухания, что связано с тем, что избыток катионов  $Na^+$  в растворе снижает осмотическое давление внутри полимерной сетки.

Наибольшее влияние на набухание полиамфолитных гидрогелей на основе ЭДА оказывают двухвалентные катионы. Наибольшей степенью набухания обладает гидрогель на основе ЭДА в растворе  $NH_4Cl$ . Такое проявление резкого снижения степени набухания при увеличении концентрации катионов связано с тем, что проявляется эффект Доннана [5].

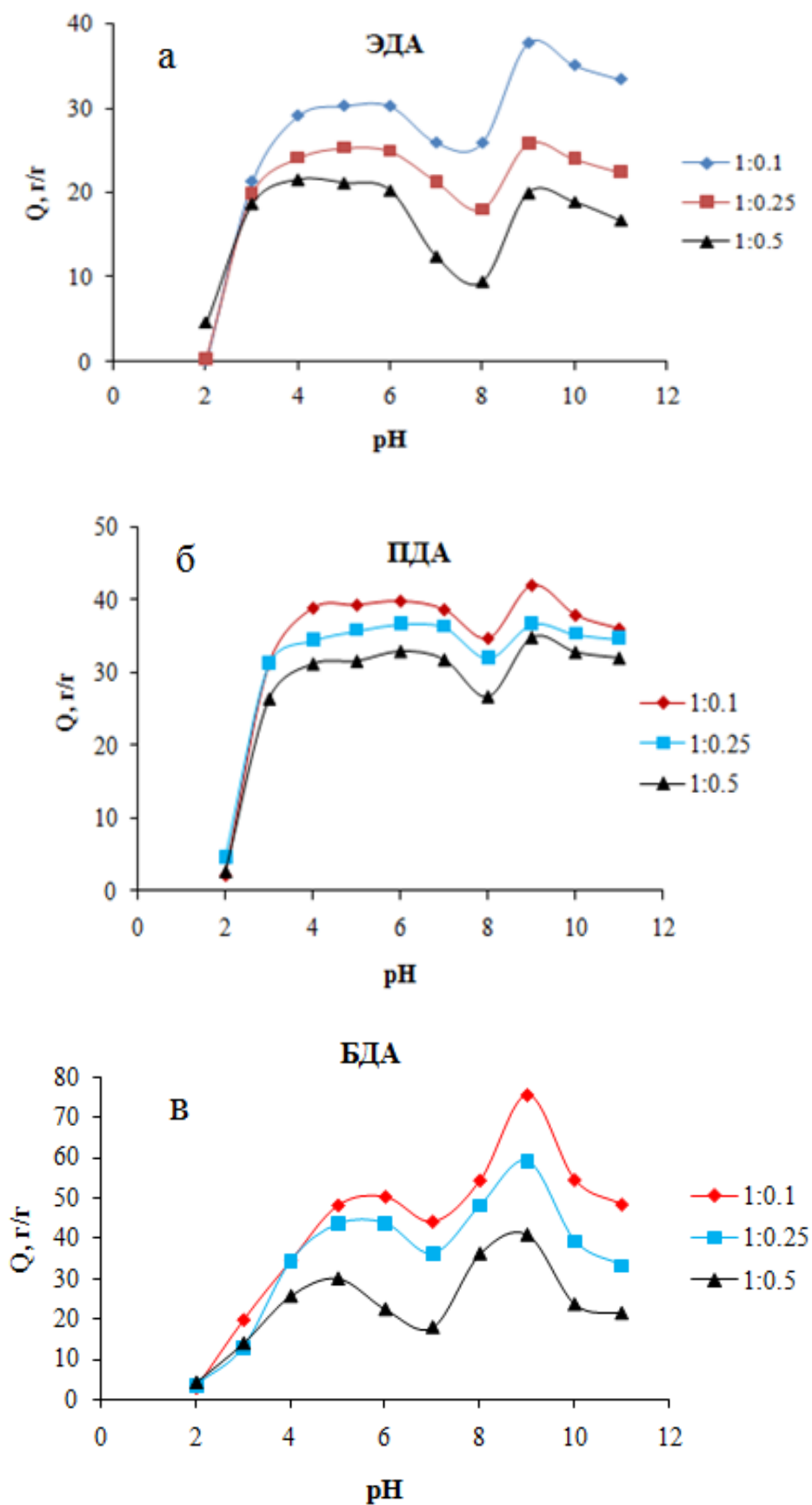


Рис. 1. Зависимость степени набухания гидрогелей (ЭДА- а, ПДА - б, БДА - в) от pH водного раствора

Водно-солевой состав раствора не оказывает влияния на набухание гидрогеля на основе ПДА за исключением катионов  $\text{NH}_4^+$ . В этом случае  $\text{NH}_4^+$

оказывает большее действие, что связано с увеличением показателей кислотности в гомологическом ряду у ПДА.

Одновалентные катионы оказывают наименьшее влияние на набухание полиамфолитных гидрогелей на основе БДА, а поведение в растворе двухвалентных катионов не отличается от предыдущих рассматриваемых гидрогелей.

Во всех случаях вне зависимости от водно-солевого состава и от соотношения исходных компонентов равновесие в водно-солевом растворе наступает при концентрации выше 0,05 г-экв/л. Исключение составляет гидрогель на основе ЭДА в растворе хлорида аммония. Заранее зная состав водно-солевой системы, мы можем предполагать, как тот или иной полиамфолитный гидрогель поведет себя в конкретной системе.

В результате проведенных исследований были получены полиамфолитные гидрогели с различным соотношением исходных компонентов. Показано, что полученные гидрогели способны к образованию внутриионных полиэлектролитных комплексов с низкомолекулярными электролитами. Изменение концентрации катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  от 0,1 до 0,5 г-экв./л не приводит к значительному изменению основных физико-химических характеристик полиамфолитных гидрогелей.

#### Библиографический список

1. Kudaibergenov S. E. Recent advances in studying of synthetic polyampholytes in solution // Adv. Polym. Sci. 1999. Vol. 144. P. 115-197.
2. Alfrey T. Jr., Fuoss R. M., Morawetz H., Pinner H. Amphoteric Polyelectrolytes. II Copolymers of Methacrylic Acid and Diethylaminoethyl Methacrylate // JACS. 1952. Vol. 74, P. 438.
3. Липин В.А., Евдокимов А. Н., Суставова Т. А., Петрова Ю.А. Синтетические полиамфолитные гидрогели на основе различных алифатических диаминов для удаления красителей из водных растворов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020 Т. 42. С. 149-158.
4. Липин В. А., Суставова Т. А., Петрова Ю. А., Баржеева И.С. Получение и свойства полиамфолитного гидрогеля на основе полиакриламида и этилендиамина // Известия СПбГИ (ТУ). 2020. Т. 52. С. 41-45.
5. Lee W. F., Chiu R. J. Thermoreversible Hydrogels XVI: Synthesis and Swelling Behaviors of [N-Isopropylacrylamide-co-trimethyl acrylamidopropyl ammonium iodide-co-3-dimethyl (methacryloxyethyl) ammonium propane sulfonate] Copolymeric hydrogels in aqueous salt solution // J. Polym. Sci. 2002. Vol. 9. P. 141-149.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Коваль.О.Н., Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [jukka.07@mail.ru](mailto:jukka.07@mail.ru)*

## INVESTIGATION OF ELECTRO-SURFACE PROPERTIES OF TRACK MEMBRANES

Koval O.N., Yu.L. Moreva, Y.M. Chernoberezhsky

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design, High School of technology  
and engineering*

Мембранная фильтрация сегодня занимает одно из ведущих мест и применяется во многих отраслях промышленности – пищевой, перерабатывающей, фармацевтической, биотехнологической, химической и нефтехимической [1-4]. Механизмы управления процессами мембранного разделения на уровне атомов и молекул до настоящего момента еще не полностью изучены. На разделение смеси в процессах обратного осмоса, нано- и ультрафильтрации оказывают влияние множество факторов (природа раствора и мембраны, наличие электролитов, рН раствора, наличие заряда отделяемых частиц и мембраны и т.д.).

Целью данной работы является проведение исследований электроповерхностных свойств лавсановых трековых мембран (полиэтилентеррафторат, ПЭТФ ТМ).

В рамках данной работы снималась зависимость потенциала течения  $E_S$  от давления, концентрации раствора NaCl ( $10^{-5}$  М –  $10^{-1}$  М). Для проведения эксперимента ( $P < 0,5$  ат) мембрана зажималась во фланцах между двумя резиновыми прокладками и помещалась в ячейку для измерения потенциала течения в мембранах при малых давлениях.

Значения потенциалов течения  $E_S$  измерялись между двумя хлорсеребряными электродами, расположенными около концов капилляра в растворе, с помощью электрометра ЭД-05М (погрешность измерения не превышала 2-5 %) и регистрировались самописцем КСП-4. Давление на систему подавалось с помощью ручного насоса и измерялось с помощью ртутного манометра (точность 0,05 см рт.ст.). Исследуемый диапазон давлений составлял  $0 \div 35$  см рт.ст.

На основании полученных значений  $E_s$  по формуле Гельмгольца-Смолуховского рассчитывались значения электрокинетического потенциала [5]:

$$\zeta^0 = \frac{E_s \cdot \chi_v \cdot \eta}{P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0},$$

где  $E_s$  – потенциал течения,  $\chi_v$  – удельная электропроводность раствора,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора,  $\eta$  – вязкость раствора,  $P$  – приложенное давление.

Для учета поверхностной проводимости в уравнение Гельмгольца-Смолуховского был введен коэффициент эффективности ( $\alpha$ ), учитывающий вклад ионов ДЭС в проводимость:

$$\zeta = \alpha \cdot \zeta^0, \quad \alpha = \frac{\chi_m \cdot \beta}{\chi_v},$$

где  $\beta$  – коэффициент структурного сопротивления;  $\chi_m$  – удельная электропроводность мембраны.

Коэффициент  $\beta$  характеризует вклад в электропроводность непроводящего скелета мембраны и определяется в отсутствие вклада ионов ДЭС в электропроводность. По физическому смыслу величина  $\beta$  обратно пропорциональна объемной пористости. Величину  $\beta$  определяли из измерений  $\chi_m$  в 0,1 М растворе NaCl.

В результате проведенных исследований были рассчитаны значения электрокинетического потенциала с учетом поправки на поверхностную проводимость, также был проведен расчет электрокинетического потенциала с учетом перекрывания ДЭС в рамках модели Левина и электрокинетический потенциал, рассчитанный с учетом поправки на перекрывание ДЭС и на поверхностную проводимость.

В таблице 1 представлены величины электрокинетического потенциала, рассчитанные без учета поправок и с учетом поправок.

Таблица 1

Значения электрокинетического потенциала

Концентрация NaCl, М	$\zeta^0$ , мВ	$\zeta^0 \cdot \alpha$ , мВ	$\zeta^*$ (кВ), мВ, при $r=15$ нм	$\zeta^* \alpha$ (кВ $\alpha$ ), мВ, при $r=15$ нм
$10^{-5}$ (1-е измерение $\alpha$ )	0,6	24,3		
$10^{-5}$ (последнее измерение $\alpha$ )	0,6	12,7	27,9	
$10^{-3}$	3,8	24,1	16,4	80,2
$10^{-2}$	14,2	28,2	22,5	37,7
$10^{-1}$	27,9	28,4	31,7	32,3



В результате исследований электроповерхностных свойств ПЭТФ ТМ определено, что для нахождения корректных значений электрокинетического потенциала необходимо вводить в расчет поправки на поверхностную проводимость и перекрывание ДЭС.  $\zeta$ -потенциал (определялся методом потенциала течения) увеличивается с увеличением концентрации фильтруемого электролита ( $\text{NaCl}$   $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  М), что согласуется с общепринятыми представлениями о свойствах ДЭС.

Полученные результаты исследования представляют интерес для фундаментальной науки и помогут понять механизмы фильтрации и спрогнозировать процессы разделения веществ на ПЭТФ ТМ.

#### Библиографический список

1. Baker R. W. Membrane technology and applications. New York; London, 2012. 575 p.
2. Степаненко А.В., Степаненко Е.В., Заболотная Е. Эффективность применения трековых мембран // Успехи в химии и химической технологии. 2020. №3 (226). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-primeneniya-trekovyh-membran> (дата обращения: 27.04.2021).
3. Фарносова Е. Н., Степаненко А. В., Степаненко Е.В. Эффективность применения мембранного плазмафереза как метода эфферентной терапии // Успехи в химии и химической технологии. 2020. №6 (229). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-primeneniya-membrannogo-plazmafereza-kak-metoda-effferentnoy-terapii> (дата обращения: 27.04.2021).
4. Черкашина Н. И., Павленко З. В., Манаев В. А., Самойлова Е. С., Сидельников Р. В. Изучение структуры и оптической плотности полиимидных трековых (ядерных) мембран // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2020. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-struktury-i-opticheskoy-plotnosti-poliimidnyh-trekovyh-yadernyh-membran> (дата обращения: 27.04.2021).
5. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии : учебник / Д. А. Фридрихсберг. — 4-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2010. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-1070-5. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4027> (дата обращения: 27.04.2021).

## **ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СВОЙСТВА КАРОТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИНЫ**

Мельникова Д.А., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики melnikowa.da2017@yandex.ru*

## **EFFECT OF SURFACTANTS ON THE PROPERTIES OF CAROTENE- CONTAINING EXTRACTS FROM WOOD BIOMASS**

Melnikova D.A., Demyantseva E.Y.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of  
technology and engineering*

Технология биорефайнинга - это полная, глубокая химическая переработка древесной биомассы, чьи продукты идеальны для многократного использования. Особое внимание уделяется поиску новых областей применения существующих коммерчески доступных продуктов переработки биомассы дерева. Расширить ассортимент товаров с полезными свойствами и высокой добавленной стоимостью можно получением биологически активных продуктов из древесных отходов, образующихся в процессе заготовки древесины и ее переработки. Такими отходами является древесная хвоя, которая содержит практически все классы растительных биологически активных органических соединений, в том числе каротины [2]. Каротины – это растительный пигмент желто-оранжевого цвета, который входит в число природных каротиноидов, которые обнаружены в листьях растений. Они нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях.

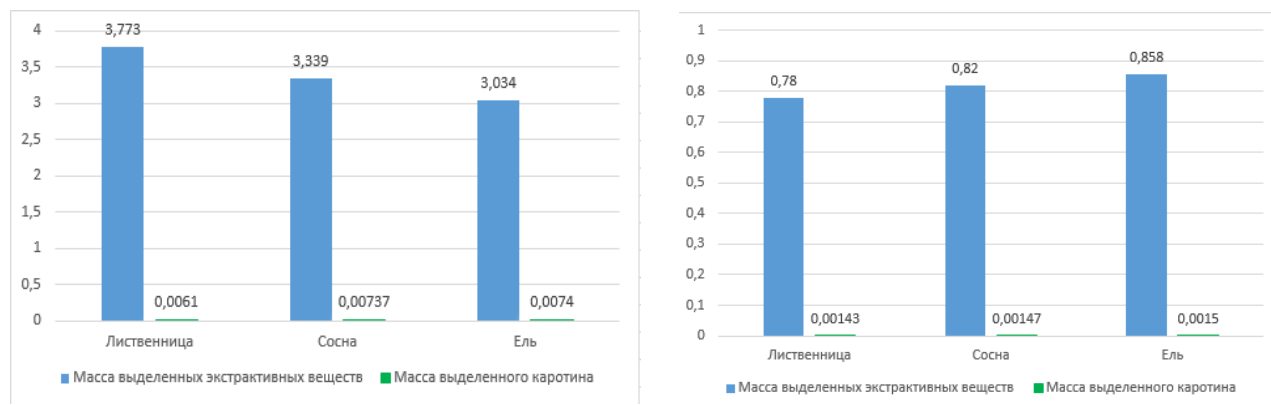
Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), ответственные за процесс солюбилизации ограниченно растворимых в воде веществ, получили широкое распространение в медицине, биологии, фармацевтике, технике.

Цель данной исследовательской работы – изучение коллоидно-химических свойств каротинов, извлеченных этанольным и масляным растворителями в растворах поверхностно-активных веществ с оценкой их солюбилизующей способности.

Для получения растворов каротина был использован метод экстракции [3] растворителями этанолом и маслом в аппарате Сокслета. Экстракция проходила в течении 2х часов. В качестве сырья использовалась хвоя лиственницы, сосны и ели.

Для изучения коллоидно – химических свойств каротина, был использован метод спектрофотометрии, с оценкой содержания каротина по изменению оптической плотности на длине волны равной 490 нм.

На рис. 1 представлена масса выделенного каротина этанолом и маслом.



а

б

Рис.1. Масса выделенного каротина: а – этанолом, б – маслом.

Исходя из данного исследования, экстракция этанолом является более эффективным, чем маслом.

Для получения водорастворимых систем необходимо данные экстракты перевести в солюбилизированные системы с помощью ПАВ, что особенно актуально для масляных экстрактов [1].

Солюбилизация сопровождается равновесным распределением вещества солюбилизата между водной фазой и мицеллярной. Поэтому процесс коллоидного растворения в мицеллах ПАВ условно можно разделить на следующие стадии: растворение солюбилизата в воде; диффузия его молекул из объёма раствора в мицеллы ПАВ; проникновение и распределение солюбилизата внутри мицелл.

Для этого в работе были использованы такие ПАВ, как децилглюкозид и лаурилглюкозиды.

При соотношении объемов масло: вода = 1:1 данный ПАВ не образуют устойчивую эмульсию. Происходит расслоение раствора на 2 слоя. Время расслоения составляет 1 минуту.

При низких концентрациях ПАВ с течением времени, в системе появляется 3-й средний слой, представляющий собой эмульсию. Увеличение концентрации ПАВ приводит к повышению времени расслоения, но эмульсия остается нестабильной.

По-видимому, более устойчивые системы могут быть образованы при других соотношениях компонентов в системе, при преимущественном содержании водного раствора ПАВ или при использовании смесей ПАВ.

Таким образом, установлено, что наиболее эффективнее экстрагирование каротина получается этанолом, чем маслом. Данные ПАВ образуют устойчивые системы только при смешении с этанольными экстрактами из хвои различных пород древесины, при использовании масляных экстрактов образованная эмульсия не устойчива.

#### **Библиографический список**

1. Демьянцева, Е.Ю. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ [Текст]: учебно-методическое пособие/ Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Копнина; М-во образования и науки РФ, СПбГТУРП.- СПб.: СПбГТУРП, 2015. – 31 с. Режим доступа: <http://nizrp.narod.ru/metod/kafobshineorgh/11.pdf>.

2. Сюнёв В.С, Питухин А.В, Васильев С.Б. Энергетическое использование древесной биомассы: заготовка, транспортировка, переработка и сжигание: учебное пособие для студентов высш.учебных заведений / авт.-сост. В. С. Сюнёв [и др.]. — Петрозаводск: Издательство ПетрГУ, 2014. — 123 с.

3. Способ экстракции каротиноидов из каротиноидсодержащего природного источника [Электронный ресурс].- URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2111991> (дата обращения 01.02.21).

**УДК 544.722.8**

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛПОЛИГЛИКОЗИДОВ**

Молчановский М.В., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна. Высшая школа технологии и энергетики  
michaimolch@gmail.com*

## **COMPARATIVE ANALYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ALKYLPOLYGLYCOSIDES**

Molchanovsky M. V., Demyantseva E. Y.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design  
High School of technology and engineering*

Успехи фундаментальных исследований, изучавших взаимосвязь строения и природы гликозидов с их физико-химическими свойствами и биологической активностью, открывают широкие возможности их практического применения в различных отраслях пищевой, фармацевтической и косметической промышленности.

Тритерпеновые гликозиды — хорошо изученный класс соединений растительного происхождения. Известно, что многие представители данного класса веществ обладают адаптогенными, иммуномодулирующими, противоопухолевыми, тонизирующими и другими свойствами. Тритерпеновые гликозиды(сапонины) активно используются в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок, формирующих структуру продуктов. Сапонины обладают широким спектром биологического действия, оказывающего благотворное воздействие на здоровье человека [1].

В последнее время было проведено множество отечественных и зарубежных исследований, направленных на изучение влияния гликозидов на организм человека, с целью разработки новых фармацевтических препаратов [2]. Цель исследовательской работы - сравнительный анализ основных коллоидно-химических характеристик, наиболее распространенных на сегодняшний день гликозидов с перспективой расширения области их применения.

В последнее время основными гликозидами, используемыми при производстве различной продукции, является децилглюкозид и лаурилглюкозид. Децилглюкозид— неионогенный ПАВ растительного происхождения, состоящий из сахаров, полученных из кукурузного крахмала и жирных кислот кокосового ореха. Децилглюкозид хорошо растворим в воде, стабилен в широком диапазоне рН. Он совместим со многими активными ингредиентами и полимерами.

Лаурилглюкозид также является натуральным неионогенным ПАВ. Его синтезируют из возобновляемого сырья, такого как смесь жирных спиртов кокосового и пальмового масел и глюкозы. Используются в сочетании с другими ПАВ и повышает вязкость конечного продукта. Лаурилглюкозид образует стабильную пену почти в любых условиях, характеристики которой сравнимы с полученной из анионных сурфакантов [3]. Оба глюкозида относятся к алкилглюкозидам- относительно новому поколению «зеленых». Они являются экологически чистыми и биоразлагаемыми продуктами [4].

Разнообразие областей применения данных гликозида объясняется хорошо выраженными поверхностными свойствами, такими как способностью к образованию стабильной пены и адсорбции. В данной работе было изучено поверхностное натяжение растворов децилглюкозида и лаурилглюкозида различных концентраций методом отрыва кольца на приборе Дю-Нуи. Растворы были приготовлены в бидистиллированной воде. Достоверность результатов обеспечена четырехкратным измерением величин, относительная погрешность измерений составила не более 5%. Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции для децилглюкозида и лаурилглюкозида представлены

на рис.1 и 2. На основании полученных зависимостей определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) и значения поверхностной активности.

Как видно из рисунков, ККМ децилглюкозида составила 0,01%, а лаурилглюкозида – 0,007%, а поверхностная активность 0,4 и 0,5  $\frac{\text{мДж}\cdot\text{м}}{\text{моль}}$  соответственно.

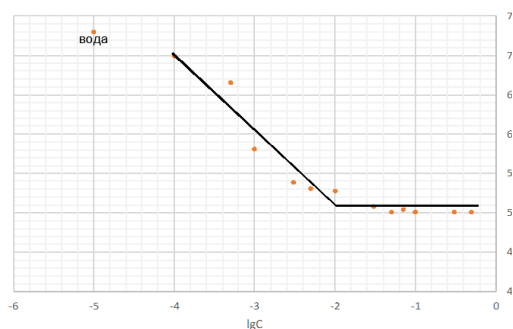


Рис.1 (а). Зависимость поверхностного натяжения децилглюкозида от концентрации раствора

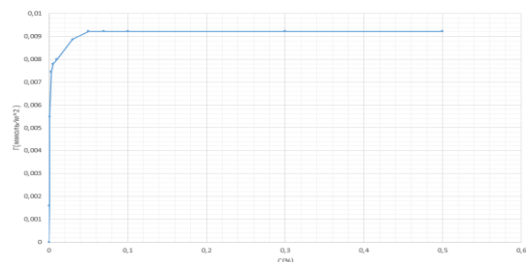


Рис.1 (б). Зависимость адсорбции децилглюкозида от концентрации раствора

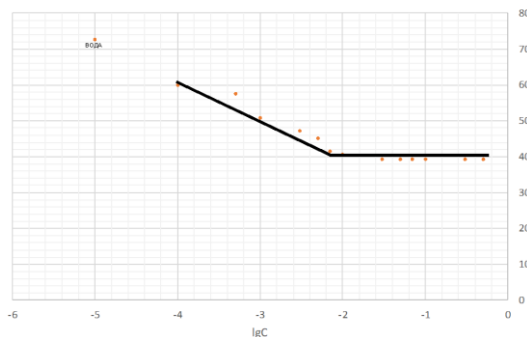


Рис.2 (а). Зависимость поверхностного натяжения лаурилглюкозида от концентрации раствора.

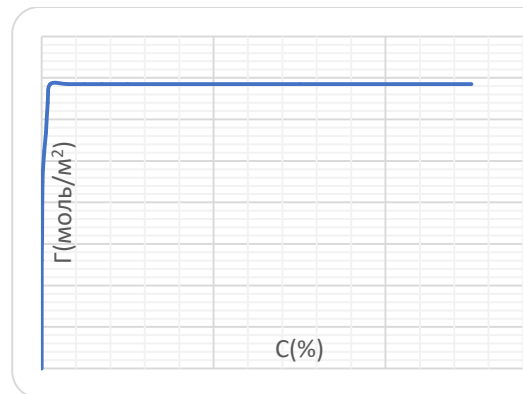


Рис.2 (б). Зависимость адсорбции лаурилглюкозида от концентрации раствора

Таким образом, увеличение длины углеводородного радикала способствует мицеллообразованию в растворах ПАВ и можно прогнозировать хорошие солюбилизующие свойства лаурилглюкозида. Перспективность использования мягких неионогенных ПАВ делает актуальным изучение свойств смесей алкилполиглюкозидов.

### Библиографический список

1. Довгий И.И., Гришковец В.И. Гликозиды рода *cussonia* их биологическая активность// Ученые записки Таврического национального ун-та им. В. И. Вернадского.- 2010. Т.23.№3.
2. Лупанова И.А., Минеева М.Ф., Колхир В.К., Мартынов А.М. Тритерпеновые гликозиды— перспективный класс природных соединений для создания новых фитопрепаратов// Сибирский медицинский журнал-2012. №6
3. Schomburg, D., I. Schomburg, 2009. Springer Handbook of Enzymes Supplement Volume S2. Berlin: Technical University Braunschweig Bioinformatics, pp: 307-309.
4. Fauser, F., M. Jonikas, 2018. Plant Chemical Genomics Methods and Protocols. New York: Science+Business Media, pp: 205-206.

УДК 547.89

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ $\alpha$ -АМИНОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Мухина Ю.В., Пушкина К.А., Руденко А.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [juliamysh8@gmail.com](mailto:juliamysh8@gmail.com)*

## DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF CYCLIC $\alpha$ - AMINOPHOSPHORYL COMPOUNDS BY CORRELATION NMR SPECTROSCOPY

Mukhina Yu. V., Pushkina K.A., Rudenko A.G.

*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design  
Higher School of Technology and Energy*

$\alpha$ -Аминоалкилфосфонаты, содержащие уникальную  $\alpha$ -аминофосфорильную группу N-C-P(O), обладают биологической активностью и используются в качестве антибиотиков, фармакологических агентов и ингибиторов ферментов [1].

Однако макроциклические  $\alpha$ -аминофосфонаты, которые имеют замкнутую циклическую структуру с атомом азота в цикле, а атомом фосфора на внешнем ободе, в настоящее время мало изучены. В то же время такие соединения могут обладать способностью к селективному распознаванию субстратов и проявлению специфической комплексообразующей способности [2].

Трудность при изучении данных соединений заключается в том, что их сложную структуру невозможно установить, используя лишь методы

одной ядерной спектроскопии ЯМР. Так, например, в соединении **1** (рис. 1) имеется семь групп  $\text{CH}_2$ , пять из которых обладают близкими значениями химического сдвига. Решение данной проблемы может быть достигнуто применением корреляционных ЯМР спектров HMQC, HMBC, COSY и некоторых других.

Целью данной работы являлось установление структуры полученного нами макроциклического  $\alpha$ -аминофосфорильного соединения **1** с помощью одной ядерных  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и корреляционных HMQC, HMBC, COSY спектров ЯМР.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , а также HMQC, HMBC, COSY соединения **1** регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400,13; 100,62 и 161,61 МГц соответственно, растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозан (рис. 1) получен нами по реакции Кабачника-Филдса путем взаимодействия 1,7-бис(2-формилфенил)-1,8-о-ксилола, 1,2-бис(2-аминоэтокси)этана и дибутилфосфиноксида.

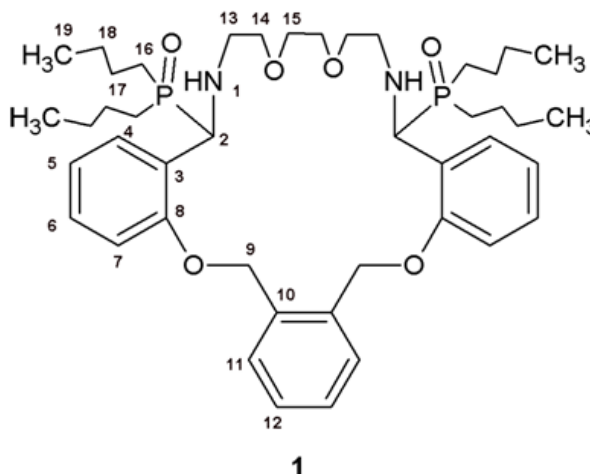


Рис.1. Структурная формула 1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозана (**1**)

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  соединения **1** (рис. 2) присутствует сигнал  $\delta_r$  50,46 м. д., характерный для атома фосфора в триалкилфосфиноксидах. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 2) характеризуется наличием сигналов протонов групп  $\text{CH-P}$  ( $\delta$  4,42-4,61 м. д.);  $\text{NH}$  ( $\delta$  3,06 м. д.);  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  2,40-2,66; 3,25-3,78 и 5,01-5,28 м. д.) и бензольных колец ( $\delta$  6,75-7,51 м. д.). Однако из-за сложной структуры соединения **1** точное отнесение сигналов метиленовых протонов на основании этих данных крайне затруднительно.



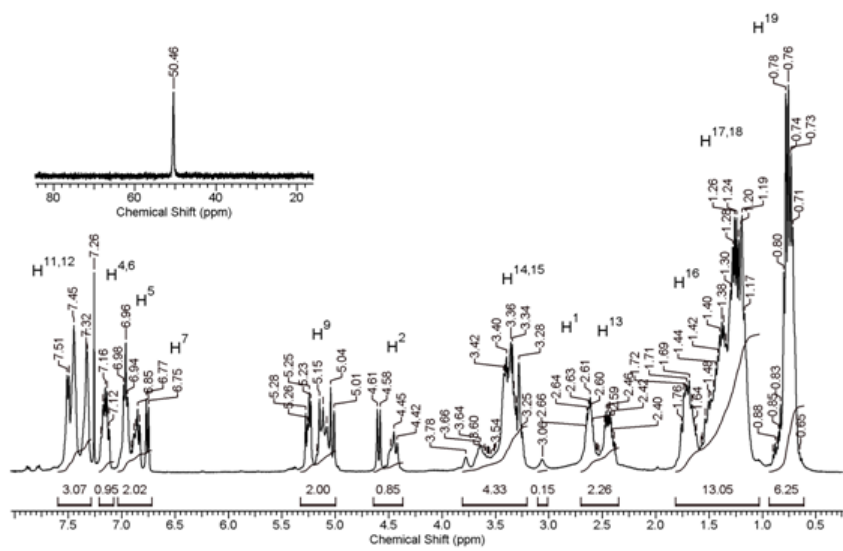


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозана (**1**)

Аналогично спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 3) не позволяет однозначно отнести сигналы атомов углерода в разных группах  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  23,40-29,74; 47,24-47,70 и 68,55-71,16 м. д.).

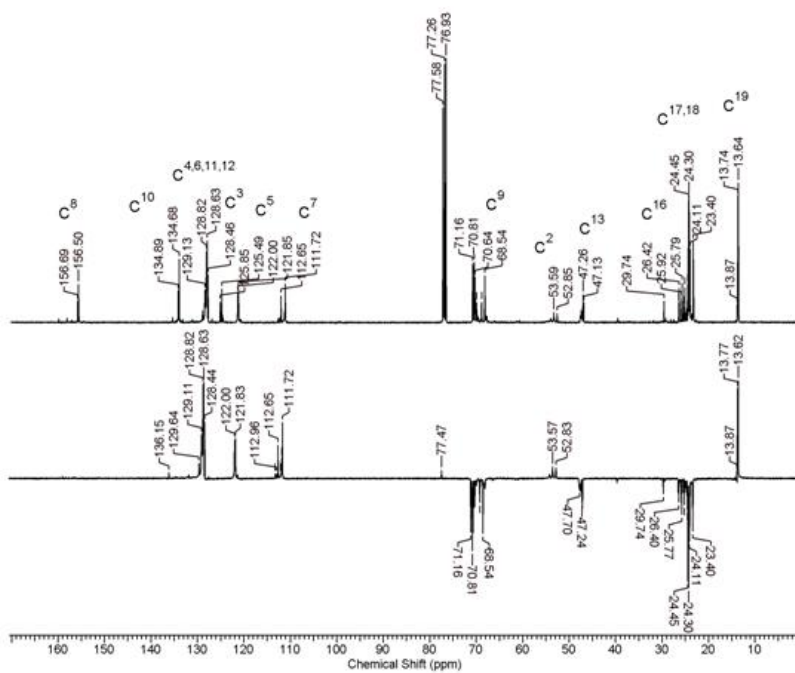


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}_{\text{DEPT}}$  1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозана (**1**)

Для решения этой проблемы нами использована совокупность методов корреляционной ЯМР спектроскопии.

Метод НМРС показывает взаимодействие атома углерода с атомом водорода по прямой константе, то есть через одну связь. С его помощью можно установить принадлежность атомом водорода к конкретному атому углерода

(рис. 4). Например, в спектре наблюдаются кросс-пики взаимодействия атомов водорода  $H^2$  с углеродом  $C^2$ ,  $H^{19}$  с  $C^{19}$ ,  $H^9$  с  $C^9$  и другие.

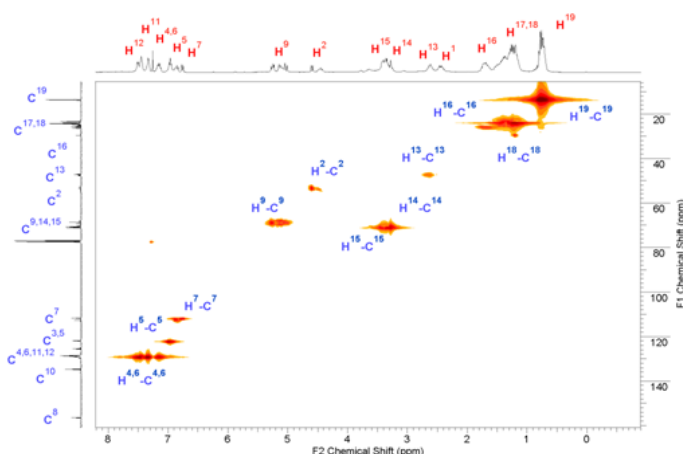


Рис. 4. ЯМР спектр НМРС 1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозана (**1**)

Более информативен метод НМВС, который отражает спин-спиновое взаимодействие атомов водорода с атомами углерода через две, три и большее количество связей (рис. 5). В этом спектре наблюдаются кросс-пики атомов водорода  $H^{17}$  с углеродом  $C^{19}$ ,  $H^1$  с  $C^{14}$ ,  $H^5$  с  $C^7$  и другие.

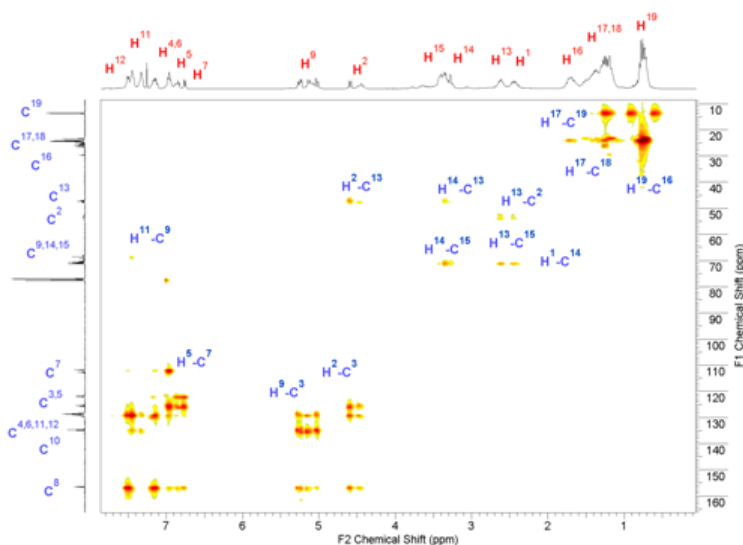


Рис. 5. ЯМР спектр НМВС 1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозана (**1**)

Метод COSY, который основан на взаимодействии ядер водорода между собой через две, три и большее количество связей позволяет оценить взаимодействие протонов через пространство. В спектре (рис. 6) приведены наиболее характерные для соединения **1** сигналы атомов водородов, например, сигнал  $H^2$ - $H^9$  показывает корреляцию протонов при атоме  $C(2)$ , находящегося в *a*-аминофосфорильной группе, с протоном у атома  $C(9)$ ,

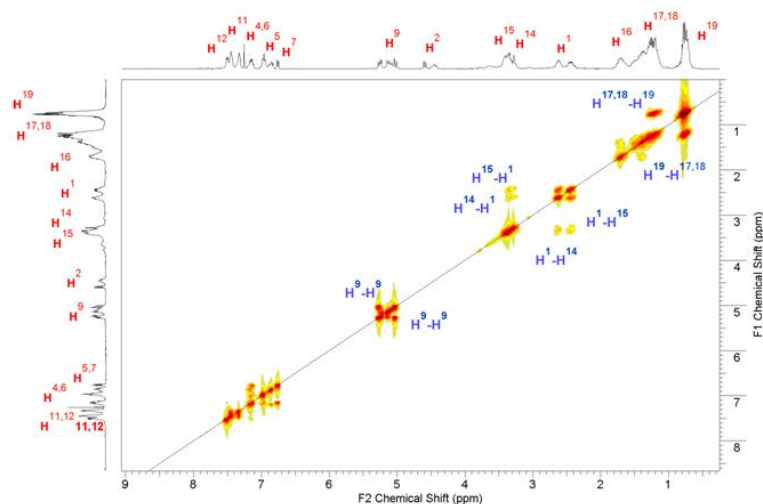


Рис. 6. ЯМР спектр COSY 1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраокса-2,13-бис(дибутилфосфорил)циклодокозана (**1**)

Таким образом, совокупность одноядерных  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и корреляционных НМРС, НМВС, COSY спектров ЯМР позволила достоверно установить сложную структуру макроциклического соединения **1**.

Авторы статьи благодарят научных руководителей Александрову Е.А. и Тришина Ю.Г.

#### Библиографический список

1. Miao, Z. An improved route to the synthetic of diphenyl a-(diethoxythiophosphorylamino) methylphosphonates/ Z. Miao, B. Wang, G. Zhang, R. Chen // *Bioorganic Chemistry*. – № 34. – 2006. – P. 167–172.
2. Kafarski, P. Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat/ P. Kafarski, B. Lejezak// *Elem.* – № 63 – 1991. – P. 194–231.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРНО-КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК С ПОЛИФЛУОРЕНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Непомнящая М.И.<sup>1</sup>, Симонова М.А.<sup>2</sup>, Филиппов А.П.<sup>2</sup>, Ильгач Д.М., Каскевич К.И., Якиманский А.В.

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
e-mail: [marinepom@mail.ru](mailto:marinepom@mail.ru)*

**MOLECULAR-HYDRODYNAMIC CHARACTERISTICS AND STRUCTURAL-CONFORMATIONAL PROPERTIES OF AMPHIPHILIC POLYMER BRUSHES WITH POLYFLUORENE MAIN CHAIN AND POLYMETHACRYLIC ACID SIDE CHAINS**

*Nepomnyashchaya M.I.*<sup>1</sup>, *Simonova M.A.*<sup>2</sup>, *Filippov A.P.*<sup>2</sup>, *Ilgach D.M.*, *Kaskevich K.I.*, *Yakimansky A.V.*

<sup>1</sup>*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

<sup>2</sup>*Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia*

Синтез и исследование полимеров сложной архитектуры (молекулярных щеток) на основе полифлуорена является актуальной задачей, так как в растворах эти системы способны образовывать унимолекулярные люминисцирующие мицеллы, которые могут быть использованы в медицине для доставки лекарств.

Цель настоящей работы – определение молекулярно- гидродинамических и структурно-конформационных свойств привитых сополимеров с полифлуореновой (ПФ) основной и боковыми цепями политретбутилметакрилата (ПТБМА) или полиметакриловой кислоты (ПМАК). Образцы различались длиной боковых цепей политретбутилметакрилата и полиметакриловой кислоты. [1-2]

Полимерные щетки были получены методом «прививки от» с помощью механизма радикальной полимеризации с переносом атома и последующей модификации полимерной щетки. (рис. 1)

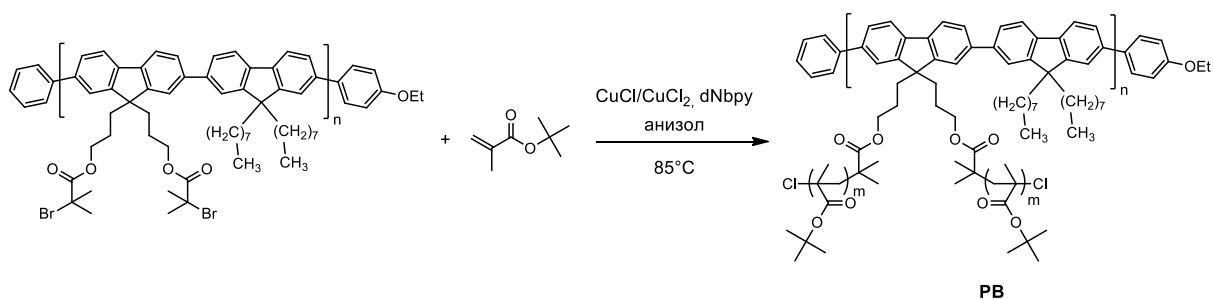


Рис. 1. Схема синтеза полимерной щетки по механизму ATRP

В качестве методов исследования были выбраны статическое, динамическое рассеяние света (Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия) и вискозиметрия. Растворителями являлись хлороформ (в случае боковых цепей ПТбМА и макроинициаторов) и этанол для молекулярных щеток с боковыми цепями полиметакриловой кислоты.

Таблица 1

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики молекулярных щеток и макроинициаторов: ПФ, ПФ-ПТбМА и ПФ-ПММА

Образец	Раств	$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	$R_{h-m}$ , нм $R_{h-m}$ вода	$R_g$ , нм	$R_g/R_{h-m}$	$A_2 \cdot 10^4$	$dn/dc$	$\eta$ см <sup>3</sup> /г	$k$
<b>Макроинициаторы</b>									
ПФ 17	Хл.	-	7.3/31	76	>2	11	0.20		
<b>Влияние состава</b>									
1 ПФ – ПТбМА (Ks 3)	Хл	872/372	20	27	1	1.8	0.06		
2 ПФ – ПТбМА (Ks 6)	Хл								
3 ПФ – ПТбМА (Ks 7)	Хл	729	13	50	>2	0.7	0.045		
4 ПФ – ПТбМА (Ks 8)	Хл	1500	20	63	>2	0.4	0.023		
5 ПФ -ПМАК (Ks 3P)	Эт.	447	16- 18/16.9	35	>2	0.7	0.135	33	0.3
6 ПФ -ПМАК (Ks 6P)	Эт.		/22					31	2.3
7 ПФ -ПМАК (Ks 7P)	Эт.	715	14/15	40	>3	0.5	0.01		
8 ПФ –ПМАК (Ks 8P)	Эт.	317	15-16/	36	>2.4	4.5	0.14	35-42	- 0.5

Влияние длины боковых цепей

Образец	Раств	$M_w \times 10^{-3}$ , г/моль	$R_{h-m}$ , нм $R_{h-m}$ вода	$R_g$ , нм	$R_g/$ $R_{h-m}$	$A_2 * 10^4$	$dn/dc$	$\eta$ см <sup>3</sup> /г	$k$
9 ПФ – ПТБМА (Ks 9.1)	Хл.	1250	18-20	33	3	0.45	0.0429		
10 ПФ – ПТБМА (Ks 9.2)	Хл	2900	30	120	3	0.38	0.05		
11 ПФ – ПТБМА (Ks 9.3)	Хл	3100	28	70	3	0.55	0.049		
12 ПФ – ПТБМА (Ks 9.4)	Хл	4100	28	55	>2	0.46	0.0452		
13 ПФ – ПМАК (Ks 9.1P)	Эт.	785	19/20	80	4	0.38	-	37.5- 49	0.4
14 ПФ – ПМАК (Ks 9.2P)	Эт.	610	24/	85	4.4	-0.29	0.29		
15 ПФ – ПМАК (Ks 9.3P)	Эт.	850	31	-	3	-	0.1441	49.9	0.3
16 ПФ – ПМАК (Ks 9.4P)	Эт.	720	30/30	40	3	1.4	0.1722	61	0.5

Методами молекулярной гидродинамики и оптики исследованы макроинициаторы и ПФ щетки с ПТБМА и ПМАК. Установлено, что в растворах щеток с ПМАК образуются мицеллы вытянутой формы, а в случае щеток с ПТБМА боковыми цепями в растворах хлороформа формируются молекулярно-дисперсные растворы. Размеры мономолекулярных мицелл, полученных путем инъекции спиртового раствора АПЦ (с ПМАК в составе) в деионизованную воду близки к размерам рассеивающих частиц, определенных в этаноле.

#### Библиографический список

1. Wan H., Liu X., Yang L., Jiang Y., Zhang N., Liang S., Wang H., Qiu G., Rong P., Ma R. ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. - 2017. - №27. - С. 1-14.
2. Shaplov A.S., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Gouveia A.S.L, Tomé L.C., Tomé L.C., Marrucho I.M., Marrucho I.M., Vygodskii Y.S., Vygodskii Y.S. Polymer Chemistry. - 2016. - №3. - С. 1-15.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ  
НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ**

Никишин Д.В., Николаев А.И., Пешнев Б.В.  
*МИРЭА – Российский технологический университет*  
*e-mail: nikischin.denis.2010@yandex.ru*

**INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF CAVITATION TREATMENT  
OF PETROLEUM PRODUCTS ON THE CHANGE OF THEIR  
RHEOLOGICAL PROPERTIES**

Nikishin D. V., Nikolaev A. I., Peshnev B. V.  
*MIREA – Russian Technological University*

Прогнозируется [1, 2] истощение нефтяных месторождений в России, что неизбежно приведет к увеличению доли в добыче вязких, высоковязких и битуминозных нефтей. Эта тенденция уже нашла отражение в нормативно-технической документации – ГОСТ Р 51858-2002, ГОСТ 31378-2009 и Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года. Увеличение доли таких нефтей в объеме добываемого и перерабатываемого на нефтеперерабатывающих заводах сырья приводит к увеличению затрат на транспортировку и снижению степени переработки нефти. Для нивелирования этих последствий необходимо наряду с совершенствованием существующих технологических процессов внедрять новые, основанные на нетрадиционных методах воздействия на нефть и нефтепродукты. Одним из таких перспективных методов, реализуемым в различных областях промышленности [3], является метод, основанный на кавитационном воздействии [4-9].

Явление кавитации представляет собой процесс образования пузырьков в жидкости за счет разрыва сплошности среды вследствие воздействия на нее, их роста и последующего схлопывания. Было отмечено, что температура в месте схлопывания может достигать 5000 К и выше, а давление – до 1000 МПа [10]. Следует отметить, что при протекании кавитации в объеме нефти или нефтепродуктов выделяемая энергия может тратиться не только на нагрев жидкости, но и на инициирование химических реакций, например, реакций крекинга и уплотнения. Протекание реакций крекинга будет приводить к образованию углеводородов с меньшей, по сравнению с исходными, молекулярной массой, что может благоприятно отразиться на реологических свойствах углеводородного сырья [11-15] и позволит повысить глубину его переработки.

Осуществление режима кавитации возможно различными методами. Из литературных источников можно выделить гидродинамическую [4], акустическую [5], электромагнитную [6], вибрационную [7], электроразрядную [8] и лазерную [9] кавитации по способу её инициирования. Но наиболее простым способом осуществления кавитационного воздействия является гидродинамическая кавитация [11-15].

Цель нашей работы – установить влияние гидродинамического кавитационного воздействия на реологические свойства (плотность и вязкость) нефтепродуктов.

В качестве объектов исследования был использован образец мазута (М) и углеводородная фракция (УФ), полученная на установке Г-43-107 АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ». Характеристики объектов представлены в таблице (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатель	Образец М	Образец УФ
Относительная плотность $\rho_{20}^{20}$	0,9345	0,9986
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с (сСт)	85,53	10,16
Температура начала кипения	174	215
Выход фракции НК-350°С, % масс.	17,0	55,5
Выход остатка >480°С, % масс.	36,3	2,3

Гидродинамическая кавитационная обработка исходного сырья осуществлялась посредством гомогенизатора высокого давления «Донор-2» [16, 17], способного выполнять и дезинтегрирующую функцию обрабатываемой жидкости путем продавливания ее через регулируемое коническим затвором сечение плунжером с создаваемым перепадом давления. Обработка образцов осуществлялась при постоянном градиенте давления 50 МПа. Количество воздействий (циклов обработки) составляло 1 и 5.

В процессе исследований у образцов нефтепродуктов определяли реологические свойства и фракционный состав. Анализ вязкости и плотности проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 33-2016 и ГОСТ 3900-85, а определение фракционного состава осуществляли с помощью лабораторной вакуумной дистилляции. Значения плотности и вязкости образцов после их кавитационной обработки приведены в таблице (табл. 2).



Таблица 2

Влияние условий кавитационной обработки образцов на их реологические свойства

Показатель	Образец М		Образец УФ	
	1 цикл обработки	5 циклов обработки	1 цикл обработки	5 циклов обработки
Относительная плотность $\rho_{20}^{20}$	0,9328	0,9304	0,9959	0,9941
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с (сСт)	83,80	82,48	9,836	9,797

Видно, что в результате кавитационной обработки значения плотности и вязкости образцов снижаются. Следует отметить, что увеличение «жесткости» воздействия (количество циклов) способствует получению более выраженного эффекта. Так, например, при однократном воздействии кинематическая вязкость образца М снижается на 2 %, а при пятикратном – на 3,5 %.

Полученный результат может быть объяснен тем, что в процессе кавитационной обработки образцов, за счет протекания реакций крекинга, изменяется углеводородный состав. Приведены данные о фракционном составе обработанных образцов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние условий кавитационной обработки на фракционный состав образцов

Показатель	Образец М		Образец УФ	
	1 цикл обработки	5 циклов обработки	1 цикл обработки	5 циклов обработки
Температура начала кипения, °С	170	164	195	176
Выход фракции НК-350°С, % масс.	17,0	17,2	57,3	58,0
Выход остатка >480°С, % масс.	36,6	36,8	2,9	3,3

Видно, что, несмотря на незначительное изменение фракционного состава, обработанные образцы характеризуются меньшими, по сравнению с исходными, значениями температур начала кипения. Таким образом, можно сделать вывод, что гидродинамическая кавитационная обработка, в частности, способствует образованию соединений в углеводородном сырье с меньшей молекулярной массой, и, как следствие, влияет на его реологические свойства, снижая их значения.

Представленные результаты расширяют представление о влиянии гидродинамической кавитации на изменение реологических свойств нефтепродуктов.

#### Библиографический список

1. Фальцман, В.К. О преодолении вызовов России / В.К. Фальцман // Проблемы прогнозирования. 2020. № 1. С. 60-70.

2. Макаров, А.А. Стратегические перспективы развития энергетического комплекса России / А.А. Макаров, Т.А. Митрова // Проблемы прогнозирования. 2018. № 5 (170). С. 81-96.
3. Аверина, Ю.М. Кавитационная обработка воды. Свойства воды и эффективность обработки / Ю.М. Аверина, Н.А. Моисеева, Д.А. Шувалов, Н.П. Нырков, А.Ю. Курбатов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 14 (210). С. 17-19.
4. Капранова, А.Б. О методах моделирования основных стадий развития гидродинамической кавитации / А.Б. Капранова, А.Е. Лебедев, А.М. Мельцер, С.В. Неклюдов, Е.М. Серов // Фундаментальные исследования. 2016. № 3-2. С. 268-273.
5. Шестаков, С.Д. Многопузырьковая акустическая кавитация: математическая модель и физическое подобие / С.Д. Шестаков // Техническая акустика. 2010. Т. 10. № 14. С. 1-16.
6. Баязитова, С.Р. Исследование влияния электромагнитного излучения на реологические свойства нефти / С.Р. Баязитова // Технические науки. 2017. № 9-3 (63). С. 13-16.
7. Черненко, А.В. Обеззараживание жидкости на основе эффекта вибрационной кавитации / А.В. Черненко // Обеззараживание жидкости на основе эффекта вибрационной кавитации. 2014. Т. 1. № 1 (41). С. 88-92.
8. Сарибекова, Ю.Г. Применение электроразрядной нелинейной объемной кавитации в процессе очистки шерстяного волокна / Ю.Г. Сарибекова // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2009. Т. 4. № 9 (40). С. 43-46.
9. Маргулис, М.А. О механизме свечения при акустической и лазерной кавитации / М.А. Маргулис, И.М. Маргулис // Акустический журнал. 2006. Т. 52. № 3. С. 340-350.
10. Иваницкий, Г.К. Численное моделирование динамики пузырькового кластера в процессах гидродинамической кавитации / Г.К. Иваницкий // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2011. № 2 (7). С. 52-58.
11. Бранд, А.Э. Гидродинамическая кавитационная обработка как способ снижения вязкости высоковязких нефтей и повышения эффективности транспортировки / А.Э. Бранд, А.Г. Закирзаков, С.Ю. Торопов, С.М. Соколов // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2-3. С. 26-32.
12. Вершинина, С.В. Обоснование перспективности и целесообразности применения гидродинамической кавитационной обработки в процессе транспорта высоковязкой нефти / С.В. Вершинина, А.Э. Бранд, Н.А. Мостовая // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № S36. С. 79-85.
13. Якименко, К.Ю. Применение технологии гидродинамической кавитационной обработки высоковязких нефтей с целью повышения эффективности транспортировки / К.Ю. Якименко, А.А. Венгеров, А.Э. Бранд // Фундаментальные исследования. 2016. № 5. С. 531-536.
14. Вершинина, С.В. Применение гидродинамической кавитационной обработки высоковязких нефтей с целью повышения эффективности транспортировки / С.В. Вершинина, А.Э. Бранд, Н.А. Мостовая // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2015. № 4. С. 97-101.
15. Промтов, М.А. Влияние гидроимпульсной обработки на реологические параметры нефти / М.А. Промтов, Н.Ц. Гатапова, В.Я. Борщев, А.Н. Колиух, А.Ю. Степанов, О.А. Шеина // Вестник тамбовского государственного технического университета. 2020. Т. 26. № 2. С. 243-253.

16. Капцов, Владимир Васильевич. Гомогенизатор высокого давления для приготовления дисперсных систем медико-биологического назначения: автореферат дисс. ... кандидата технических наук: 03.00.02 / Ин-т биофизики клетки РАН. Санкт-Петербург, 1996. 26 с.

17. Терентьева, В.Б. Применение механохимической активации тяжёлых нефтяных остатков для повышения глубины переработки нефти. [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.13: защищена 22.09.2020: утв. 21.01.2020 / Терентьева Вера Борисовна. М., 2020. 111 с.

**УДК 622.7**

## **ДЕПРЕССОРЫ В ПРОЦЕССЕ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД**

Орлова А.В., Александрова Т.Н.

*Санкт-Петербургский горный университет*

*e-mail: [orlova-anna2007@yandex.ru](mailto:orlova-anna2007@yandex.ru)*

## **DEPRESSORS IN THE COPPER-NICKEL ORE FLOTATION PROCESS**

Orlova A.V., Alexandrova T.N.

*Saint-Petersburg Mining University*

Постепенное истощение богатых или легкофлотируемых руд в запасах месторождений полезных ископаемых, в следствие этого снижение в рудах ценных компонентов и усложнение минерального состава, требует постоянного совершенствования технологий обогащения медно-никелевых руд. Решению проблем обогащения данного типа руд посвящены многие современные исследования [1-3].

Объектом исследования являлась медно-никелевая руда, которая характеризовалась достаточно большим количеством талька (14,01%), серпентина (40,76%), оливина (3,67%), хлорита (4,47%). Цель работы заключалась в снижении извлечения флотоактивных силикатов в коллективный медно-никелевый концентрат за счет варьирования реагентного режима. Подготовка проб руды перед флотационным обогащением проводилась на лабораторной шаровой мельнице МШЛ-7, сами опыты на лабораторной флотомашине ФМЛ 0,3, полученные продукты были проанализированы с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000.

Тальк, часто присутствует в медно-никелевых рудах и является гидрофобным минералом, поэтому он легко извлекается в пенный концентрат, снижая его качество [4]. Для депрессии легкофлотируемых алюмосиликатов в том числе талька применяют как неорганические: жидкое стекло, кремнефтористый натрий, триполифосфат, гексаметафосфат, так и

органические реагенты, такие как крахмал, декстрин, экстракт квебрахо, лингнинсульфаты, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), медно-аммиачные комплексы и другие производные целлюлозы [5]. В случае применения КМЦ эффект депрессии алюмосиликатов увеличивается при низком рН. Недостаток применения данного вида депрессоров заключается в том, что реагент может адсорбироваться на сульфидных минералах, таким образом ухудшая флотационные характеристики [6]. Применение для депрессии силикатов коллективной флотации Depramin 347, Depramin 267, кукурузного декстрина и Акремоном Д-13 снижают выход концентрата и извлечение в него кремния [4].

Измельченная до 90% класса – 0,071 мм флотировалась при постоянном расходе собирателя бутилового ксантогената, бутилового аэрофлота и вспенивателя. Исходя из литературного обзора в качестве депрессоров были выбраны реагент Акремон Д-13 с КМЦ. Акремон Д-13, рекомендован к использованию в слабощелочной среде, является устойчивым к изменению температуры, содержит в составе сильно гидратированные группы, которые избирательно взаимодействуют с двухвалентными катионами кальция и магния, а также с угловой поверхностью талька [4].

Исходя из полученных данных, можно сказать, что применение одного вида депрессора не оказывает снижения извлечения силикатов в коллективном концентрате, а анализ извлечения меди и никеля демонстрирует лучшее извлечение меди в концентрат при применении сочетания двух реагентов. Затем было проанализировано изменение извлечения меди, никеля и кремния при постоянном расходе Акремона Д-13 и варьировании расходом депрессора - КМЦ и наоборот. При расходе 400-450 г/т Акремона Д-13 и около 200 г/т КМЦ демонстрируются наиболее лучшие показатели извлечения меди и никеля при более низком извлечении кремния.

Исходя из минерального состава пробы, отмечено наличие в достаточном количестве минералов с естественной флотоактивностью из ряда силикатов: тальк-серпентины-хлорит, ухудшающие качество коллективного концентрата. Применение только КМЦ требует выдерживания низкого рН пульпы, что негативно влияет на действие собирателя при флотационном обогащении. Добавление КМЦ совместно с Акремоном Д-13 позволяет снизить извлечение флотоактивных силикатов в концентрат за счет синергетического эффекта.

#### **Библиографический список.**

1. Афанасова А.В., Бобракова А.А. Исследование процесса флотации алюмосиликатов при переработке техногенного сырья // ГИАБ. 2015. – Специальный выпуск № 19. – 288с. – М.: Издательство «Горная книга». С. 44 – 49.

2. Курчуков А.М. Алгоритм управления реагентным режимом флотации медно-никелевых руд на основе оптимизации параметров ионного состава пульпы. Записки Горного института. 2011. Т. 189. С. 292-294.

3. Boduen, A.Ya., Ivanov, B.S., Ukraintsev, I.V. Copper concentration from sulfide ore: State-of-the art and prospects. Non-ferrous Metals. 2015. No. 1. P. 17-20.

4. Кузнецова И.Н., Лавриненко А.А., Шрадер Э.А., Саркисова Л.М. Снижение извлечения флотоактивных силикатов в коллективный концентрат при флотации малосульфидной платинометаллической руды. – ИПКОН, Москва: Горный информационно-аналитический бюллетень, 2019, №5, – С. 200-208.

5. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: Учебное пособие для вузов. В 2 кн. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. Кн. 2. Pb, Pb-Cu, Zn, Pb-Zn, Pb-Cu-Zn, Cu-Ni, Co-, Bi-, Sb-, Hg-содержащие руды. – 470 с.:ил.).

6. Красавцева Е.А., Горячев А.А. Обзор способов депрессии талька при флотации медно-никелевых руд // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. №6 (1). – С. 149-154.

## УДК 544.4

### **КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА НА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ РУДЕ**

Осипов А.С., Черемисина О.В., Болотов В.А., Пономарева М.А.

*Санкт-Петербургский горный университет*

[artem6353@mail.ru](mailto:artem6353@mail.ru)

### **KINETIC STUDIES OF HYDROGEN SULFIDE SORPTION ON FERROMANGANESE ORE**

Osipov A.S., Cheremisina O.V., Bolotov V.A., Ponomareva M.A.

*Saint-Petersburg Mining University*

На сегодняшний день необходимость внедрения технологий переработки отходов наиболее важна. Вмешательство человека в окружающую среду растет с каждым днем: увеличивается ресурсопотребление и, в то же время, медленно развиваются технологии ресурсосбережения и переработки отходов.

Выбросы промышленно-технологических газов, содержащих в своем составе вредные и токсичные компоненты, являются одной из наиболее важных и актуальных проблем охраны окружающей среды. Основным «поставщиком» подобной продукции являются металлургические предприятия. Большинство газов, образующихся в результате различных процессов металлургического производства, содержат компоненты, превышение нормы или, вообще, содержание которых недопустимо по санитарно-гигиеническим требованиям! Основными веществами, выбрасываемыми в окружающую среду в процессе

производства черных и цветных металлов, являются серосодержащие газы такие, как сероводород, сернистый и серный газы. Эти вещества, наряду с угарным газом, бензапиреном и азотосодержащими газами относятся к 1 классу опасности.

Как правило, для очистки газов от вредных газообразных примесей применяют метод сорбции. Одним из наиболее эффективных способов очистки газов от серосодержащих компонентов является сорбция на твердых материалах.

Многочисленные исследования отечественных ученых показали, что одним из наиболее перспективных твердых сорбентов являются марганцевые материалы, обладающие высокой селективностью по отношению к  $H_2S$  [1]-[2].

Проводили исследования по сорбции сероводорода на марганцевой руде, а также на оксиде марганца (IV) для определения каталитического эффекта оксида железа (III), который входит в состав руды. Навеска руды и оксида марганца (IV) составляли 0,05 г, объем сероводорода 260 мл с исходной концентрацией 0,01 моль/л при температурах 255, 280, 298 К. Процесс сорбции проводился от 15 секунд до 3 часов. Концентрацию сероводорода в исходной смеси и после сорбции определяли с использованием хроматографа Thermo Trace GC Ultra (США).

В результате проведения эксперимента были получены кинетические зависимости изменения концентрации сероводорода в пробах при различных температурах (255, 280, 298 К) с течением времени (рис. 1, 2).

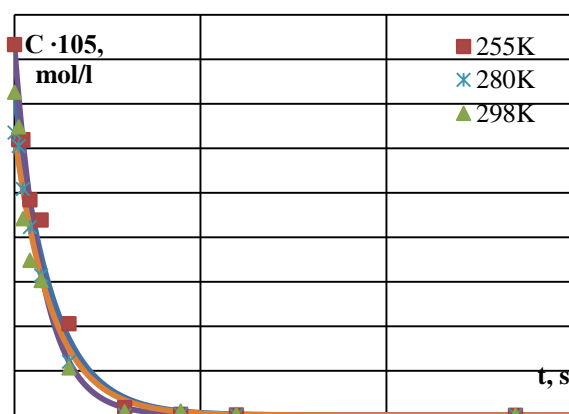


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции сероводорода на марганцевой руде

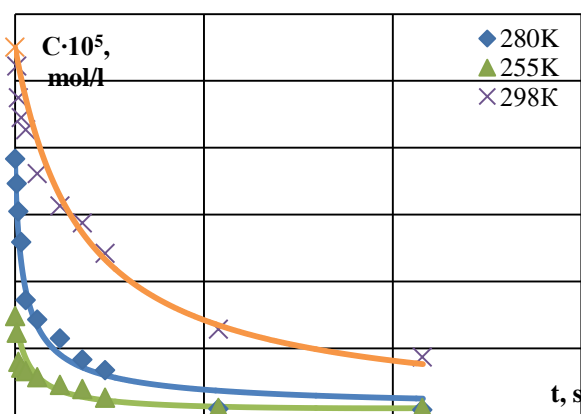


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции сероводорода на оксиде марганца (IV)

При обработке полученных кинетических кривых получена линейная зависимость логарифма концентрации сероводорода ( $\ln C$ ) от времени сорбции, что характеризует первый порядок реакции.

Для подтверждения первого порядка реакции также были определены периоды полупревращения сероводорода при различных начальных концентрациях и конечные концентрации с течением этого времени соответственно. По формуле Кнорре подтверждаем первый порядок реакции:

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}^1}{t_{1/2}^2}\right)}{\ln\left(\frac{C_{1/2}^2}{C_{1/2}^1}\right)}$$

Величина  $n$  оказалась равной 0,97, что соответствует, в пределах погрешности, первому порядку реакции.

По линейной зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной величины температуры для сорбции сероводорода на марганцевой руде и на оксиде марганца (IV) нашли энергию активации сорбции (рис. 3,4).

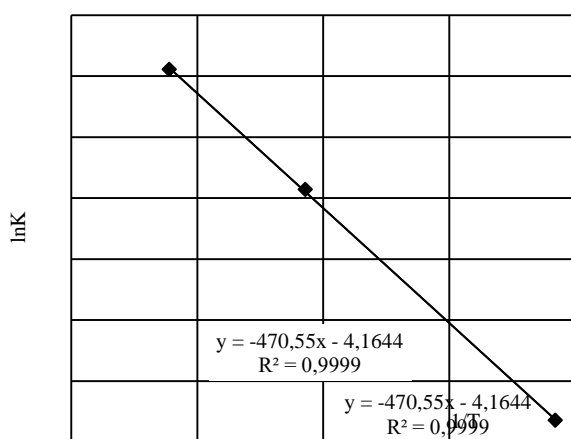


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной величины температуры на железомарганцевом материале

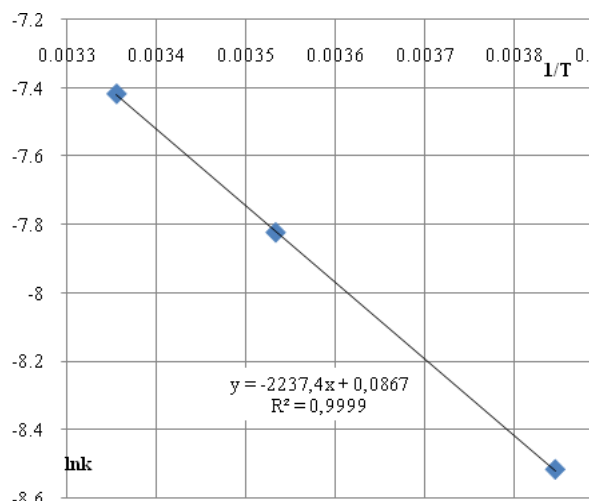


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной величины температуры на оксиде марганца (IV)

В таблице 1 представлены уравнения аппроксимации линейных зависимостей логарифма концентрации сероводорода ( $\ln C$ ) от времени сорбции, величина коэффициента корреляции каждого уравнения, значения логарифма константы скорости реакции и значения энергии активации сорбции  $H_2S$  на марганцевой руде и оксиде марганца (IV).

Таблица 1

Кинетические зависимости сорбции сероводорода на железомарганцевой руде и оксиде марганца (IV)

Сорбент	Температура, К	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>	lnk	E <sub>a</sub> , кДж/моль
Железомарганцевая руда	255	$y = -0,0024x - 9,4323$	0,9815	-6,03	3,9 ± 0,2
	280	$y = -0,0029x - 9,6171$	0,9977	-5,84	
	298	$y = -0,0032x - 9,6152$	0,9777	-5,74	
Оксид марганца (IV)	255	$y = -0,0003x - 11,882$	0,9867	-8,11173	18,6 ± 0,9
	280	$y = -0,0003x - 10,044$	0,979	-8,11173	
	298	$y = -0,0002x - 10,043$	0,9875	-8,51719	

Исследовав состав руды после ее взаимодействия с сероводородом, и сравнив его с составом до взаимодействия, обнаружили существенное снижение содержания оксида четырехвалентного марганца и появление новой фазы, MnO(OH), являющейся гидратированной формой оксида марганца (III) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O; при этом относительное содержание серы возросло с 0,07% до 52,48%. Все это говорит о вероятном протекании хемосорбции наряду с физической адсорбцией H<sub>2</sub>S по реакции:



Исходя из различных значений энергии активации сорбционного процесса, а также протекания непосредственно окислительно-восстановительной реакции можно предполагать, что оксид трехвалентного железа действительно выступает катализатором реакции окисления сероводорода оксидом марганца.

После проведения дополнительных расчетов определили степени покрытия поверхности оксида железа хемосорбционными веществами H<sub>2</sub>S ( $\theta_1 = 0,23$ ) и S<sub>адс</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>адс</sub> ( $\theta_2 = 0,07$ ) по формулам:

$$\theta_1 = \frac{\beta(1-\alpha)}{1-\alpha-\alpha^2} \text{ и } \theta_2 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha-\beta^2}$$

Из этого получили, что отношение констант скоростей хемосорбции и физической адсорбции соответственно  $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$  стало равным  $1,25 \cdot 10^{-14}$ .

Данные показатели говорят о том, что лимитирующей стадией всего процесса является окислительно-восстановительная реакция, и подтверждают каталитическое действие оксида железа (III).



### Библиографический список

1. Lugovskaya I.G., Yakushina O.A., Epikhin A.N., Khozyainov M.S. Mineral composition and physic-chemical properties of natural manganese formations suitable for use as a sorbents cleaning gases emissions / Mountain information-analytical bulletin (scientific and technical journal), №4, pp. 279-283, 2014.
2. Sulimova, M.A. About the interchangeability of iron-manganese nodules of the Pacific and the Baltic Sea. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Volume 919, Issue 6, 25 September 2020.

УДК 620.92

### ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2$ , ДОПИРОВАННЫХ $\text{Gd}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

Паромова А.А., Бойцова Т.Б.

*Российский Государственный Педагогический Университет имени А.И. Герцена*

*e-mail: [aaparomova@mail.ru](mailto:aaparomova@mail.ru)*

### TEMPLATE SYNTHESIS OF $\text{TiO}_2$ -BASED PHOTOCATALYSTS DOPED WITH $\text{Gd}_2\text{O}_3$

Paromova A.A., Boitsova T.B.

*The Herzen State Pedagogical University of Russia*

*e-mail: [aaparomova@mail.ru](mailto:aaparomova@mail.ru)*

По сравнению с традиционными синтетическими методами, темплатный синтез может эффективно изменять морфологию продуктов, главным образом, контролируя зарождение и рост кристаллов при получении наноматериалов. Метод удаления темплата должен быть выбран таким образом, чтобы это не повлияло на физические и химические свойства целевого продукта. Распространенные методы удаления включают физические и химические способы, такие как растворение, спекание и травление.

Биоматериалы и, в частности, целлюлоза очень привлекательны в качестве темплатов, обеспечивающих широкое разнообразие форм и размеров наночастиц. Более того, они легко удаляются, оставляя наночастицы и их агрегаты свободными. Волокна целлюлозы уже продемонстрировали свою способность выступать в качестве эффективного каркаса для сборки и иммобилизации наночастиц оксидов металлов, синтезированных золь-гель методом. Поверхность натуральных целлюлозных волокон содержит большое количество гидроксильных групп и нанопор, таким образом, обладающих подходящим носителем. В данной работе представлен темплатный метод

синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$ , допированных  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , сочетающий в себе отжиг целлюлозы, используемой в качестве темплата.

Цель работы: разработка темплатного метода синтеза фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ , допированных  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , исследование состава и строения, а также изучение его каталитических свойств в реакции фотодеградации метилового оранжевого (МО) и фенола.

Элементный и фазовый состав композитов были изучены методами энергодисперсионной рентгенофлуорисцентной спектроскопии (ЭРС) и рентгенофазового анализа (РФА). Удельную поверхность определяли методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Тейлора). Каталитическую активность образцов  $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  оценивали по фотодеградации МО и фенола в УФ–свете.

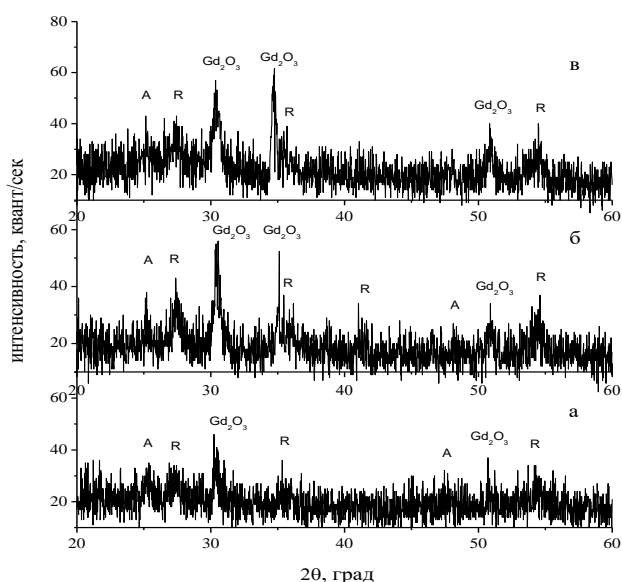


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2/3\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ , полученных после отжига целлюлозного темплата в течение 20 (а), 40 (б) и 60 мин (в).

Таблица 1.

Результаты физической адсорбции азота до и после легирования оксида титана(IV) оксидом гадолиния(III).

Образец	SBET [м <sup>2</sup> /г]	V <sub>t</sub> [см <sup>3</sup> /г]	V <sub>m</sub> [см <sup>3</sup> /г]	D <sub>p</sub> [нм]
$\text{TiO}_2$	22.60	0.1221	0.1225	21.61
$\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ (0,6 % масс.)	9.350	0.05866	0.05883	25.10

С помощью метода ЭРС были получены результаты элементного состава образца  $\text{TiO}_2$ , содержащего 3%(масс.)  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . В ЭР спектре  $\text{TiO}_2/3\%\text{Gd}_2\text{O}_3$  обнаружены сигналы при 4,5 эВ, относимые Ti, 6,07 эВ – Gd, что подтверждает успешную реализацию методики синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$ , допированных  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Фазовый состав композитов определяется временем отжига целлюлозного темплата (рис. 1). Независимо от продолжительности отжига при температуре 750 °С во всех образцах методом РФА установлено наличие фаз анатаза и рутила. Увеличение продолжительности отжига от 20 до 60 мин приводит к повышению доли рутила и одновременному уменьшению доли анатаза. Оксид гадолиния проявляется в дифрактограммах пиками при  $2\theta$  равном 30.4 (104), 35.5 (110), 51.8 (024) и 56.4° (116), соответствующими гексагональной структуре  $Gd_2O_3$  (PDF N 00-011-0414). Рассчитанные по формуле Селякова–Шеррера средние размеры кристаллитов анатаза, рутила, оксида гадолиния не зависят от продолжительности отжига в диапазоне 40-60 мин. Введение добавок соединения гадолиния (III) приводит к уменьшению размеров кристаллитов анатаза и рутила в ~ 2 раза.

Время отжига темплата контролировалось с применением ИК-спектроскопии по полноте его удаления. Отжиг в течение 60 мин способствует полному удалению органической составляющей. Широкая полоса в диапазоне 3405,47-3452,73  $cm^{-1}$ , соответствующая колебаниям связей O–H, указывает на гидрофильность образцов. Повышение концентрации  $Gd_2O_3$  от 0,6 до 3,0% (масс.) не приводит к существенным изменениям в ИК спектрах.

Фотокаталитическая (ФК) активность синтезированных нанокомпозитов  $TiO_2/Gd_2O_3$  оценивалась по фотодеструкции водных растворов МО и фенола при облучении УФ-светом. Фотодеградация модельных поллютантов сопровождается уменьшением оптической плотности в максимуме поглощения при 463 нм для МО и 268 нм для фенола. Скорость фотодеградации МО возрастает ~ в 1,5 раза по сравнению с наблюдаемой при облучении светом 254 нм.

Таблица 2.

Относительная скорость фотодеградации МО и фенола при облучении УФ-светом.

Образец	254 нм		365 нм	
	МО	Фенол	МО	Фенол
$TiO_2$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-	$6,7 \cdot 10^{-4}$	-
$TiO_2/0,6\%Gd_2O_3$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
$TiO_2/3\%Gd_2O_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Облучение светом оксида гадолиния способствует электронным переходам с участием полузаполненной f-орбитали [1] и, как следствие, увеличению ФК активности, а каталитическая активность бинарных композитов увеличивается с уменьшением концентрации  $Gd_2O_3$ . Данный факт вероятно связан с наблюдаемым уменьшением площади поверхности катализаторов при введении  $Gd_2O_3$  (табл.2). Анализ кинетических кривых фотодеградации фенола позволил выделить следующие закономерности: 1) скорость деградации фенола при

облучении светом с длиной волны возбуждения 254 нм выше, чем при облучении светом 365 нм в 1,6 раза для  $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3(3\%)$  и в 6 раз для  $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3(0.6\%)$ ; 2) скорость деградации фенола зависит от содержания  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в образце.

Анализ ИК-спектра, полученного за 3 часа облучения, показал отсутствие характерных для фенола полос при 1600, 1500  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся бензольному кольцу, 800-700  $\text{cm}^{-1}$  – неплоским деформационным колебаниям смежных атомов водорода.

В ходе работы была разработана методика темплатного синтеза фотокатализаторов  $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Оптимальными условиями для получения образцов, проявляющих ФК свойства в реакциях фотодegradации МО и фенола, являются: время отжига 40 мин при температуре 750 °С, содержание  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – не более 3%.

Установлено, что ФК свойства  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  композитов уменьшаются с ростом концентрации  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Внедрение оксида гадолиния (III) приводит к уменьшению площади поверхности, объема пор в структуре композита. Допирование  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  способствует увеличению ФК активности  $\text{TiO}_2$  в реакции фотодegradации МО и фенола.

#### **Библиографический список**

1. Ballem M.A., Söderlind F., Nordblad P., Käll P.O., Odén M. Growth of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ; nanoparticles inside mesoporous silica frameworks. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013. – V.168. – P. 221-224.
2. Вахрушев А.Ю., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Луканина Т.Л. Синтез мезоструктурированного материала на основе  $\text{TiO}_2$  и его функционализация наночастицами серебра // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49. № 12. С. 1311-1315.

**ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ  
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИНЫ  
ХВОЙНЫХ ПОРОД**

Петрова Е.А., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [kateri.petrova2018@yandex.ru](mailto:kateri.petrova2018@yandex.ru)*

**INFLUENCE OF NONIONIC SURFACTANTS ON THE  
EXTRACTION OF WATER-SOLUBLE SUBSTANCES FROM BIOMASS  
OF CONIFEROUS WOOD**

Petrova E.A., Demiantseva E. Yu.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design Higher School of  
technology and power engineering*

Комплексное использование древесины является важным аспектом в современной деревообрабатывающей и лесохимической промышленности в связи с постоянно увеличивающимся спросом на древесное сырье. Одно из направлений заключается в переработке биомассы древесины, в том числе хвои. Основную массу хвои составляют нерастворимые полисахариды и лигнин, но наибольшую ценность представляют экстрактивные вещества, значительная часть которых обладает биологически активными свойствами [1]. Основными водорастворимыми экстрактивными веществами являются: арабиногалактан – природный полисахарид, обладающий бактерицидной способностью и влагоудерживающими свойствами, пектин - природный полисахарид, образованный остатками галактуроновой кислоты, применяется как загуститель, витамин С – водорастворимое органическое соединение, выполняет функции восстановителя и кофермента, является антиоксидантом.

Основные критерии, определяющие выбор объекта исследования, в данной работе:

- доступность сырья, достаточные резервы на территории России;
- возможность использования в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности;
- экологически чистое сырье.

Цель данной исследовательской работы – изучить влияние поверхностно-активных веществ на выделение биологически активных водорастворимых веществ из древесной зелени хвойных пород.

В работе были получены водные экстракты хвои ели, сосны и

лиственницы. Экстрагирование проводилось в течение 3-х часов в горячей воде в отсутствие и присутствии неионогенного ПАВ твина-80. Было определено содержание водорастворимых веществ. Для оценки влияния ПАВ на извлечение водорастворимых веществ был проведен анализ количественного содержания арабиногалактана, пектина и витамина С в исследуемых экстрактах.

В качестве неионогенного ПАВ был выбран твин-80, т.к это соединение является хорошим эмульгатором и стабилизатором, нетоксично и применяется в различных видах промышленности.

Арабиногалактан из водных растворов извлекали осаждением ацетоном в присутствии хлорида натрия [2]. Содержание пектина определяли осаждением уксусной кислотой из экстракта в присутствии хлористого кальция [3]. Витамин С определяли титрованием раствором йодата калия до появления светло-синего окрашивания спиртового экстракта с добавлением HCl, KI и раствора крахмала.

Данные по количественному содержанию арабиногалактана и пектина представлены на рис.1.

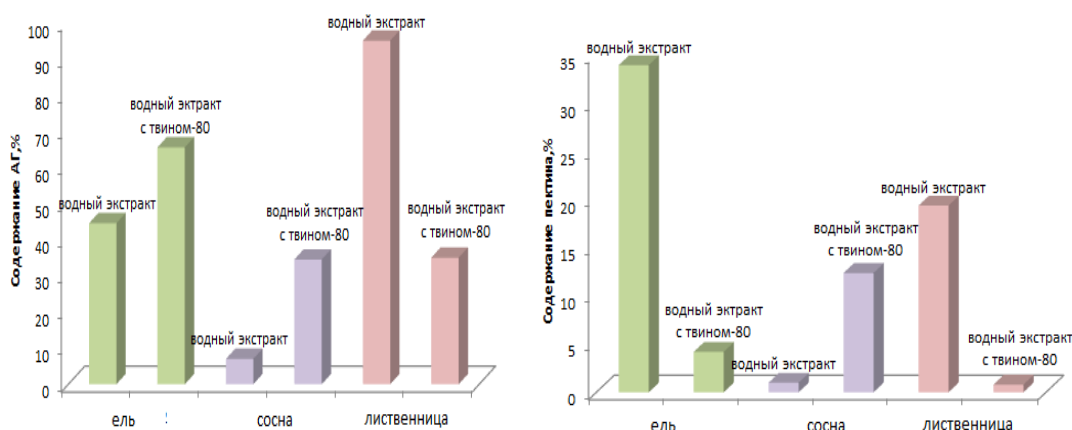


Рис.1. Содержание арабиногалактана и пектина в экстрактах

Как видно из рисунка 1 влияние ПАВ на извлечение оцениваемых веществ неоднозначно. Наибольшее содержание арабиногалактана, как и следовало ожидать, наблюдается в водном экстракте лиственницы. Однако присутствие твина-80 снижает количество экстрагированного арабиногалактана, в отличие от экстрактов из ели и сосны.

Наибольшее количество пектина оказалось в водном экстракте ели, но добавление ПАВ при экстрагировании уменьшило его содержание в растворе как и в случае с лиственницей. Для сосны наблюдается обратный эффект - при добавлении ПАВ содержание пектина в экстракте существенно возрастает.

По результатам эксперимента витамина С больше всего содержится в ели 13,5%, в сосне 4,4%, в лиственнице 0,35%.

В результате проведенной работы выявлено, что добавка ПАВ приводит к более эффективному извлечению экстрактивных веществ, так в ели выход веществ увеличивается на 22%, в сосне увеличивается на 18%, в лиственнице увеличивается на 33%. Это объясняется тем, что при добавлении ПАВ натяжение на границе раздела фаз снижается, а диффузия увеличивается. Но добавка ПАВ имеет различное влияние на выделение основных водорастворимых веществ: арабиногалактана и пектина, по-видимому, это связано с тем, что водорастворимые вещества сольбилизируются ПАВ и необходимо применение дополнительных методов исследования для более детального анализа экстрактов.

#### **Библиографический список**

1. Комплексная химическая переработка древесины: учебное пособие/ Р.Г. Алиев, Е.А. Павлова, Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко/ СПбГТУРП. – СПб., 2012. – 74с.
2. Патент РФ № 2040268. Способ получения арабиногалактана / Н.А. Тюкавкина, Ю.А. Колесник, В.В. Наумов, И.А. Руленко и др. // БИ., 1995. №21.
3. Методы выделения и физико-химические свойства природных полисахаридов: Учебно-методическое пособие/ А.Б. Шиповская/ Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского. – Саратов, 2015. – 64с.

**УДК 547.3**

### **ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И СЕРОВОДОРОДА**

Пилипенко М.С., Власова В.Д.

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М.Губкина*

*e-mail: [rita.pilipenko@mail.ru](mailto:rita.pilipenko@mail.ru)*

### **POSSIBLE CORROSION INHIBITORS FOR FIELDS WITH A HIGH CONTENT OF CARBON GAS AND HYDROGEN SULFUR**

Pilipenko M.S., Vlasova V.D.

*Russian State University of oil and gas named after I.M.Gubkin*

Коррозия, сопровождающая эксплуатацию нефтегазовых месторождений, занимает одну из основных позиций в ряду наиболее опасных проблем, оказывающих влияние на безопасную и долговечную работу скважинного и промышленного оборудования. Это связано не только с существенным материальным ущербом, возникающим в силу прямых (разрушение конструкций, эмульгирование нефти продуктами коррозии, засорение оборудование) и косвенных последствий коррозии (простой скважин, потери в

добыче при восстановительных операциях), но и с возможностью возникновения серьезного экологического загрязнения почвы и водоемов в результате протечек и разливов [1]. Наиболее эффективным решением проблемы коррозии на сегодняшний день является применение ингибиторов.

Савицкий нефтегазовый участок является перспективным объектом разработки ПАО «Газпром нефть». Однако в силу того, что эксплуатационные среды данного участка содержат высокое количество сероводорода (около 10%) и углекислого газа (более 15%), процесс добычи сопровождается рядом технологических сложностей. Промышленные ингибиторы коррозии, представленные на данный момент на рынке, демонстрируют степень защиты около 80% в представленных условиях, что является недопустимым.

Целью данной работы является разработка ингибиторной композиции для защиты промышленного оборудования Савицкого участка от сероводородной и углекислотной коррозии.

В качестве активной основы были выбраны производные 2-имидазолина, которые успешно применяются в средах с подобными условиями эксплуатации. В соответствии с технологическими требованиями, ингибиторы коррозии должны иметь температуру застывания не более минус 50°C. Для достижения необходимой температуры застывания разрабатываемые композиции содержат в своем составе 50% масс. метанола. Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.506-87. Защитный эффект композиции, содержащей имидазолин и метанол в соотношении 1:1, составляет 70,31 % при концентрации ингибитора 60 мг/л (выбрана исходя из анализа литературных источников).

Для увеличения защитного эффекта ингибиторных композиций и достижения необходимого значения степени защиты в соответствии с требованиями к промышленным ингибиторам коррозии (более 90%), в композиции вводились поверхностно-активные вещества (ПАВ). На первом этапе было приготовлено более 10 составов с ПАВ различных классов, 4 из них остались стабильными в течение суток, недели и месяца. Стоит отметить, что коллоидно-стабильными являлись составы, содержащие анионные и неионногенные ПАВ, что объясняется высокой способностью данных ПАВ к солубилизации частиц ингибитора и таким образом увеличению их растворимости. По результатам испытаний установлено, что композиция, содержащая в своем составе оксиэтилированный моноалкилфенол на основе тримеров пропилена (НПАВ), демонстрирует наилучший защитный эффект – 89,7%.

Известно, что некоторые пленкообразующие ингибиторы коррозии работают синергетически вместе [2], поэтому для улучшения защитного



эффекта товарной формы ингибитора было решено добавить в полученную смесь фосфорсодержащее поверхностно-активное вещество анионного типа. Добавление данного компонента привело к увеличению защитного эффекта, который составил более 90%.

Таким образом, разработанная композиция ингибитора обладает высоким защитным эффектом, соответствует технологическим требованиям и превышает значения эффективности, полученные при исследовании промышленных образцов в идентичных условиях. Возможно внедрение успешно исследованной композиции на Савицкий участок Доманиковой формации, а также другие месторождения с высоким содержанием углекислого газа и сероводорода.

#### **Библиографический список**

1. Радин М.А., Михайлова И.С., Луканина Т.Л. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Учебное пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2014.
2. Стрельникова К.О., Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н., Федотова А.И. Исследование ингибиторов углекислотной коррозии // Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ. 2018, №2. С.16-20.

**УДК 66.048.3-982:66.048.3-986**

### **РЕКТИФИКАЦИЯ С ВАРЬИРОВАНИЕМ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭТИЛЭТИЛЕНДИАМИНА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СМЕСЕЙ**

Порядина Е.В., Раева В.М.

*МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова*  
*e-mail: [raevalentina1@gmail.com](mailto:raevalentina1@gmail.com)*

### **PRESSURE-SWING RECTIFICATION FOR THE DISTILLATION OF ETHYLETHYLENEDIAMINE FROM INDUSTRIAL MIXTURES**

Poryadina E.V., Raeva V.M.

*MIREA - Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov*

Этилэтилендиамин (ЭЭДА) является важным промежуточным продуктом синтеза лекарственных препаратов [1], а также используется в производстве сильно разветвлённых полимеров [2, 3]. Ввиду постоянно растущего спроса на ЭЭДА, разрабатываются новые способы его получения, а также совершенствуются технологии разделения промышленных реакционных смесей, содержащих ЭЭДА, с учетом соблюдения экологических требований.

Смесь этилэтилендиамин (ЭЭДА) – этилендиамин (ЭДА) – вода (В) образуется при получении ЭДА [1, 4]. Система ЭЭДА–ЭДА–В характеризуется наличием бинарного и тройного азеотропов [5]. Для разделения азеотропных смесей в промышленности применяются различные функциональные комплексы [6]. Минимизация их энергопотребления, в том числе за счет уменьшения рецикловых потоков и оптимизации параметров ректификационных колонн, являются важными задачами при разработке схем разделения.

В данной работе рассматривается возможность выделения этилэтилендиамин из системы ЭЭДА–ЭДА–В и обсуждается принципиальная технологическая схема ректификационного разделения с варьированием давления.

Метод исследования – вычислительный эксперимент на платформе лицензионного программного комплекса Aspen Plus V.10.0. Модель для расчета фазовых равновесий – NRTL (Non-Random Two Liquid) [7]. Параметры модели (град. К):

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T, \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), \quad (1)$$

$i, j$  – индексы компонентов. Для учета неидеального поведения паровой фазы применялось уравнение состояния Редлиха–Квонга [7] с параметрами базы данных Aspen Plus V.10.0.

Таблица 1

Параметры уравнения NRTL

Компонент $i$	Компонент $j$	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$\alpha_{ij}$
Вода	ЭДА	3.3335	1.0965	-892.944	-1063.87	0.5
Вода	ЭЭДА	0.8235	4.0966	29	-1876.1	0.5
ЭДА	ЭЭДА	0.0414	0.4181	-31.6892	-9.9757	0.5

В ходе вычислительного эксперимента установлено, что под воздействием давления в системе ЭЭДА–ЭДА–В меняются составы азеотропов, а также положение и форма разделяющих многообразий (рис. 1).

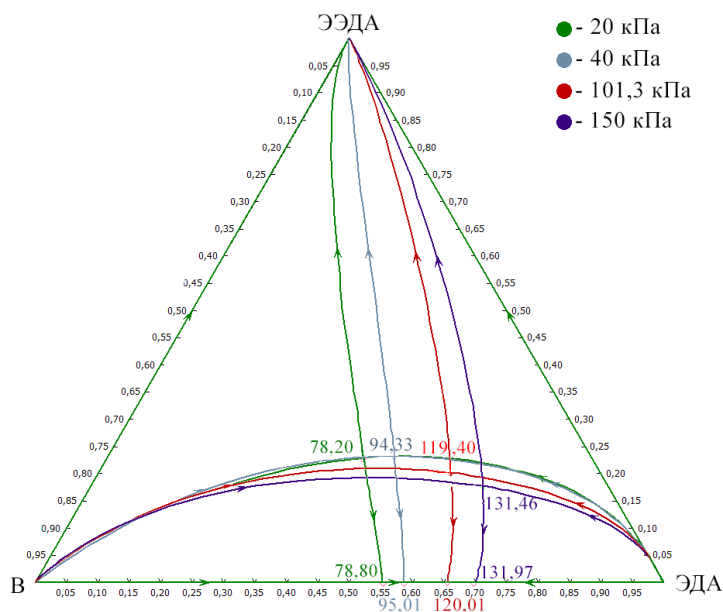


Рис. 1. Изменение положения азеотропов и разделяющих многообразий в системе ЭЭДА – ЭДА – В при изменении давления

Поэтому для разделения трехкомпонентных смесей различного состава можно использовать ректификационные комплексы с варьированием давления. На рис. 2 приведена структура типового комплекса (с одним из возможных порядков выделения компонентов), особенности функционирования которого подробно изложены в [8]. Линии материального баланса колонн комплекса для разделения смеси ЭЭДА–ЭДА–В заданного состава показаны на рис. 3.

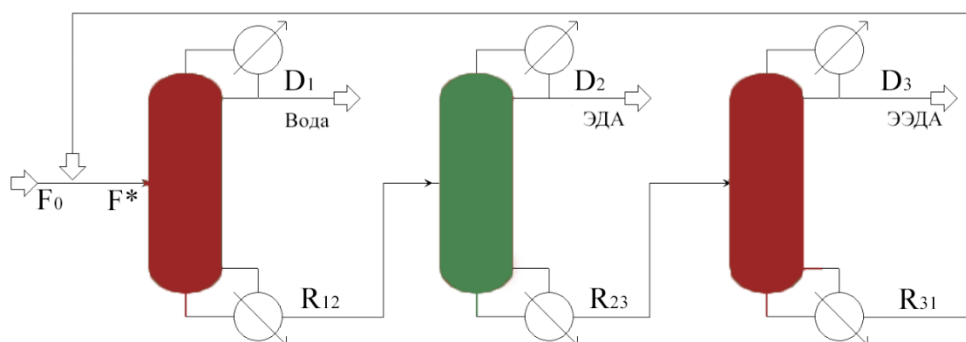


Рис. 2. Комплекс разделения смеси ЭЭДА–ЭДА–В (цветом выделены разные значения давления в колоннах).

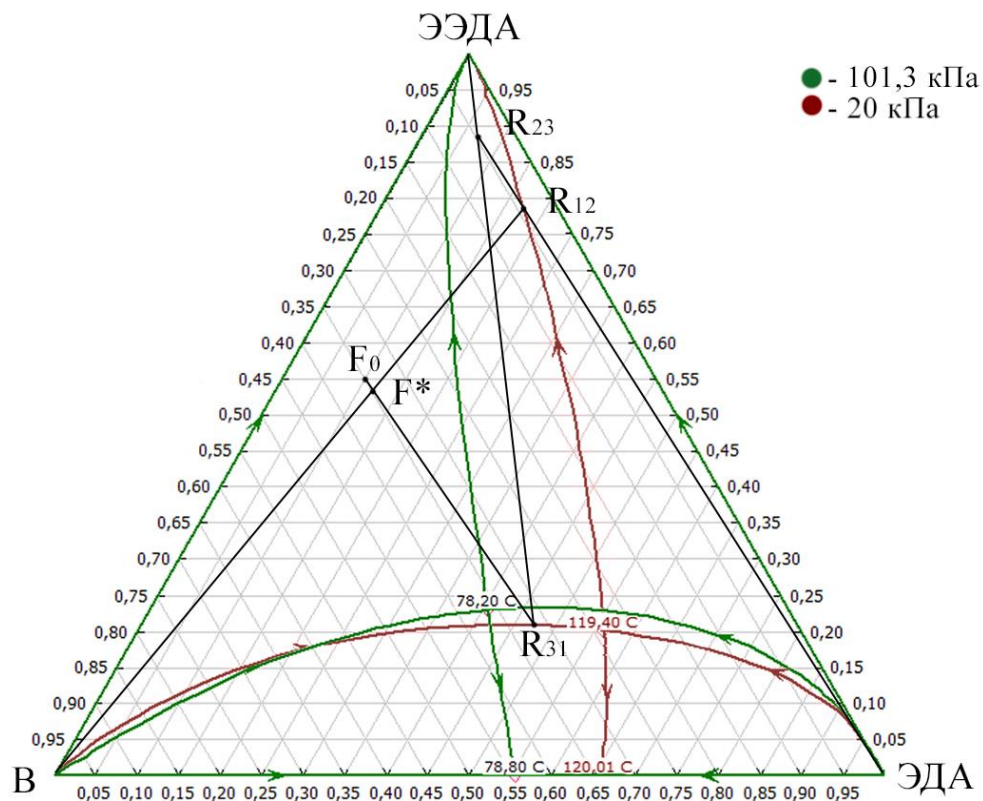


Рис. 3. Линии материального баланса колонн комплекса с варьированием давления

Уравнения материального баланса колонн приведены ниже:

1.  $F^* = F_0 + R_{31} = D_1 + R_{12}$
2.  $R_{12} = D_2 + R_{23}$
3.  $R_{23} = D_3 + R_{31}$

На рис. 3 линиям материального баланса соответствуют отрезки, соединяющие составы продуктовых потоков и проходящие через точки, относящиеся к составам питания колонн. Отрезок  $F_0R_{31}$  – линия смешения потоков, подаваемых в первую колонну схемы.

Расчеты проведены для 100 кмоль/ч трёхкомпонентной смеси состава: вода – 0.35 м.д., ЭДА – 0.3 м.д. Показано, что при организации второго заданного разделения в последней ректификационной колонне комплекса возможно при атмосферном давлении выделить ЭЭДА с содержанием основного вещества 0.9956 мол. д. (режимы\*, таблица 2). В ходе вычислительного эксперимента варьировали число теоретических тарелок  $N$ , положение тарелки питания  $N_F$ , флегмовое число  $R$ .

Сравнение режимов ректификационной колонны при получении практически чистого ЭЭДА

N	55	57*	60	62	65	67	70*
N <sub>F</sub>	41	46	51	54	57	58	60
R	7.2	7.2	7	6.8	6.6	6.4	6.2
Дистиллат							
Состав мол. д.	Вода	0.4267	0.4268	0.4267	0.4267	0.4267	0,4267
	ЭДА	0.3649	0.365	0.365	0.3649	0.3649	0,2083
	ЭЭДА	0.2084	0.2082	0.2083	0.2084	0.2084	0,365
Кубовый поток							
Состав мол. д.	Вода	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0006	0.0005
	ЭДА	0.0045	0.004	0.0041	0.0043	0.0043	0.0040
	ЭЭДА	0.9951	0.9956*	0.9954	0.9951	0.9951	0.9956*
Q, кВт	8286.78	8286.76	8085.03	7883.33	7681.64	7479.96	7278.27

Технологические схемы ректификации с варьированием давления позволяют разделять многокомпонентные смеси за счёт изменения внешних параметров, которые приводят к деформации областей ректификации и границ между ними. Смещение азеотропов позволяет изменять принадлежность точки к областям ректификации. Показана принципиальная возможность выделения из трёхкомпонентной смеси этилэтилендиамина. В первой колонне схемы получена вода, содержание примесей органических веществ в которой удовлетворяет требованиям экологической безопасности.

Дальнейшие исследования должны быть посвящены оптимизации энергопотребления комплексов с другим порядком варьированием давления (выделения компонентов) в ректификационных колоннах.

#### Библиографический список

1. Fang, W.-W., Mu, M.-M., Tian, J., Chen, L.-G., Li, Y. Continuous synthesis of N-ethylethylenediamine over supported Cu–Zn–La catalysts. *Chemical Papers*. 2016; V 70. No 4. P. 430-435.
2. Chao Gao, Deyue Yan, Xinyuan Zhu, Wei Huang. Preparation of water-soluble hyperbranched poly(sulfone-amine)s by polyaddition of N-ethylethylenediamine to divinyl sulfone. *Polymer*. 2001; V. 42 (8). P. 7603–7610.
3. Лефтерова О. И. Гиперразветвленные полимеры, особенности их структуры и применения (обзор зарубежных публикаций) // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 16. [Электронный ресурс] URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/giperrazvetvlennye-polimery-osobennosti-ih-struktury-i-primeneniya-obzor-zarubezhnyh-publikatsiy> (дата обращения: 01.04.2020).
4. Luan Dezhi. Synthesis of N-ethylethylenediamine over Cu-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst from ethanol and 1,2-ethylenediamine. *Petrochemical Technology*. 2006; V.35 No. 8. P. 761 – 765.

5. Åsa U., Krister H., Ström U. Vapor-liquid equilibrium for mixtures of ethylethylenediamine, ethylenediamine, and water. J. Chem. Eng. Data. 2013; V. 58. No. 2. P. 257–263.

6. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.

7. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии (в 2-х. частях) / С. Уэйлес М.: Мир, 1989. - Т.1. - 664 с.

8. Раева В.М., Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей с использованием комплексов, основанных на варьировании давления. Российский химический журнал. 2000; Т. 42. №6. С. 76.

**УДК 546.621.631**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Присяжненко Е.А., Смирнова А.И., Дягилева А.Б.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет Промышленных Технологий и Дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: pkaterina2561@gmail.com*

## **STUDY OF THE SORPTION PROPERTIES OF NATURAL MATERIALS FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS**

Prisyazhnenko E.A., Smirnova A.I., Dyagileva A.B.

*St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design High School of Technology and Engineering*

Обеспечение людей качественной питьевой водой всегда является одним из важнейших аспектов. В настоящее время серьезным предметом внимания является возникновение проблем на разных стадиях питьевого водоснабжения, в том числе из-за изменения качества питьевой воды в системах централизованного водоснабжения.

В условиях интенсивной деятельности человека загрязнение природных пресных вод тяжелыми металлами стало особо острой проблемой. Достаточно сказать, что надежного механизма очистки от тяжелых металлов не существует. Тяжелые металлы могут только перераспределяться из одного природного резервуара в другой, вследствие чего они везде оставляют последствия после взаимодействия с различными живыми организмами.

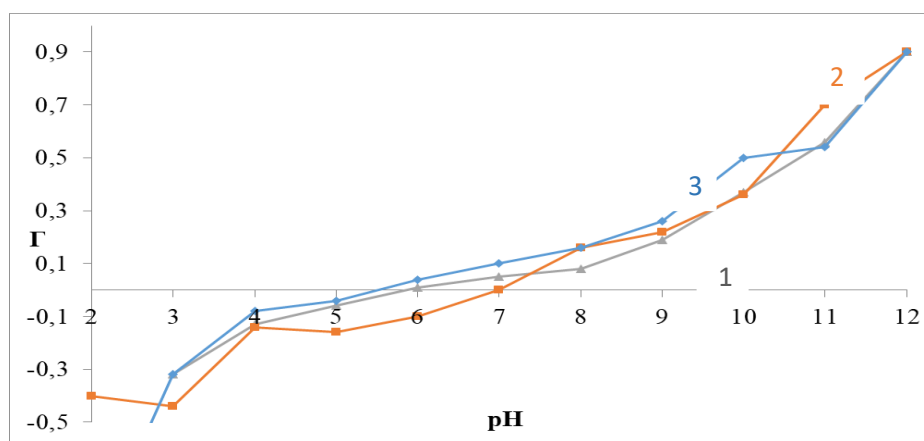
Целью настоящей работы является исследование сорбционных свойств природных материалов для удаления тяжелых металлов из водной среды.

Объектами исследования являлись образцы мха и торфа, отобранные в пределах Ленинградской области на территории заказника, и медицинского препарата на основе гидролизного лигнина (фильтрум-СТИ). Исходные природные материалы высушивались в нормальных условиях, не подвергались механической активации, измельчались без нарушения структуры. Для анализа отбиралась навеска массой  $0,5 \pm 0,01$  г и переносилась без дополнительной обработки для сохранения целостности структуры образцов.

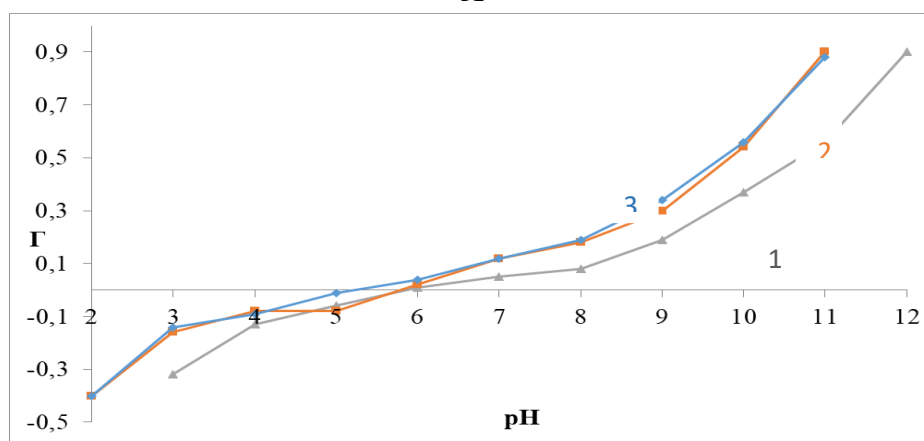
Сорбционные свойства природных материалов по отношению к ионам меди (II) и железа (III) изучали методом кислотно-основного титрования [1] с помощью 0,01N растворов NaOH и HCl марками ч.д.а при постоянном перемешивании. Фоновым электролитом в данном исследовании являлся раствор  $H_2C_2O_4$  концентрацией 0,1 г/л. Ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  вводились в виде растворов сульфатов и хлоридов соответственно в концентрациях, близких к ПДК для природных вод рыбохозяйственного назначения.

На рис. 1 (А,Б,В) представлены зависимости величин обменной емкости исследованных образцов  $\Delta G$  ( $H^+$  и  $OH^-$ ) в зависимости от pH системы в присутствии щавелевой кислоты ( $0,1$  г/дм<sup>3</sup>) и солей ( $0,01$  мг/дм<sup>3</sup>)  $CuSO_4$ ,  $Fe(Cl)_3$ . По результатам работы можно сделать вывод, что все исследуемые природные сорбенты обладают сорбционными свойствами по отношению к катионам  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Более высокой адсорбционной способностью по отношению к данным катионам обладают природные немодифицированные материалы (мох и торф) по сравнению с гидролизным лигнином.

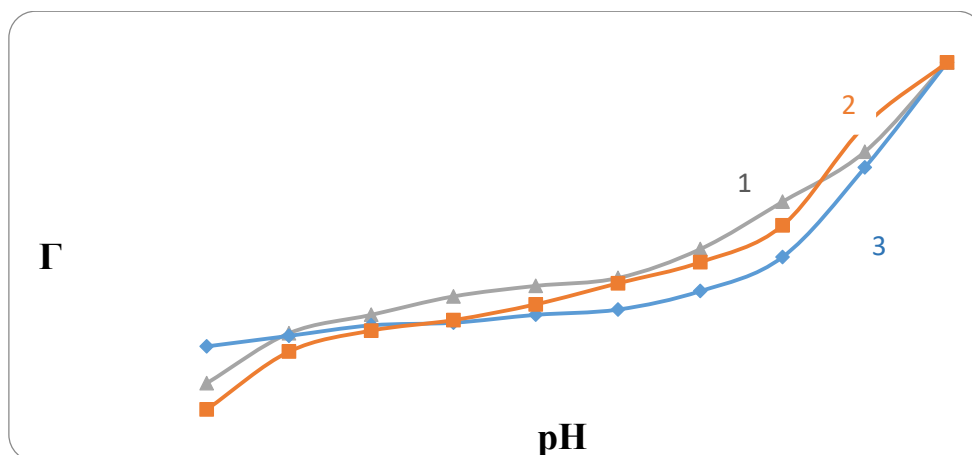
Роль ионообменных центров в составе природных сорбентов выполняют в основном карбоксильные и гидроксильные группы, находящиеся на поверхности этих материалов. Вероятность образования и устойчивость металлугминовых комплексов с этими материалами определяется составом и количеством кислых ионогенных групп, а также кислотно-основным равновесием системы [2]. Эффективность сорбции тяжелых металлов по отношению ко мху можно объяснить наличием в составе таких веществ, как пектин, полисахариды, содержащие карбоксильную группу в шестом положении пиранового цикла. Верховой торф, как известно, представляет собой полиэлектролит, основными реакционными центрами которого являются гидроксильные и карбоксильные группы, обуславливающие сорбционную способность вещества. Это обуславливается протеканием двух процессов: ионного обмена и комплексообразования.



**А**



**Б**



**В**

Рис. 1. Зависимость обменной емкости  $\Delta\Gamma$  ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) [мг-экв/г] природных материалов ( А – мха; Б – торфа; В – гидролизного лигнина) в присутствии щавелевой кислоты ( $0,1 \text{ г/дм}^3$ ) (1), щавелевой кислоты ( $0,1 \text{ г/дм}^3$ ) и  $\text{CuSO}_4$  ( $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ) (2), щавелевой кислоты ( $0,1 \text{ г/дм}^3$ ) и  $\text{Fe}(\text{Cl})_3$  ( $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ) (3)

Наличие на поверхности гидролизного лигнина гидроксильных групп определяет его способность к ионному обмену, и соответственно, к сорбции тяжелых металлов.



Необходимо отметить, что железо ( $\text{Fe}^{3+}$ ) сорбируется на поверхности природных материалов лучше, чем медь ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Поскольку эти материалы не были обработаны и измельчены механическим способом, то в структуре исследованных компонентов могут находиться остаточные количества железа, которого достаточно много содержится в природных водах Ленинградской области. Поэтому в нашем случае необходимо учитывать возможность взаимодействия активных центров на поверхности мха и торфа с участием гидролизированных форм железа, которые при титровании могут давать дополнительные эффекты. В результате исследования мы получили соизмеримые величины сорбции как по  $\text{Fe}^{3+}$ , так и по  $\text{Cu}^{2+}$ , что указывает о необходимости дополнительных исследований в перспективе.

Величина обменной емкости в присутствии солей железа и меди по отношению к исходному материалу имеет тенденцию к изменению положения  $\text{pH}_{\text{тнз}}$ . В щелочной области  $\text{pH}$ , где происходит переход железа в растворенное состояние, можно отметить меньшие значения  $\Delta\Gamma$ , напротив появление гидролизированных форм меди приводит к их специфической адсорбции на поверхности природных сорбентов при  $\text{pH} \geq 8-10$  [3-4].

Сорбционная способность природных материалов по отношению к ионам меди и железа достаточно соизмерима, хотя эти ионы конкурируют в природных условиях, причем железа разной валентности в природной воде больше. Известно, что сорбционная способность ионов существенно зависит от их радиуса и плотности заряда. Ионы большего радиуса более поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента. Для ионов меньшего радиуса характерно формирование в водном растворе гидратной оболочки, снижающей электростатическое взаимодействие. Однако данный фактор в нашем случае мало проявляет эффект на сорбционную способность тяжелых металлов, т.к. ионы меди и железа имеют соизмеримые радиусы – 0,128 и 0,126 нм соответственно. Эффективность сорбции заключается в энергии связи  $\text{Me-O}$  более высокой для иона железа, чем для иона меди, что определяет избирательность адсорбции на карбоксильных катионитах.

Таким образом, в работе показано, что величина обменной емкости природных материалов обусловлена наличием кислородсодержащих групп, которые могут принадлежать как самим материалам, так и гуминовым веществам, которые контактируют через природные воды с выбранными объектами исследования. Природные материалы можно использовать в качестве адсорбентов без специальной подготовки для извлечения из сточных вод тяжелых металлов и удержания их в структуре природного адсорбента.

### Библиографический список

1. С.Л. Хилько, М.И. Рогатко. Окислительно-восстановительное титрование солей гуминовых кислот // Вестник ДонНТУ. Сер. Химическая технология. 2017. №3. С. 55-59.
2. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. Влияние структурных характеристик гуминовых кислот на эффективность взаимодействия с катионами поливалентных металлов // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 77-83.
3. Дремичева Е.С. Изучение кинетики сорбции на торфе ионов железа(III) и меди(II) из сточных вод // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 204-207.
4. Кузнецова И.А. Характеристика физико-химических углеродсодержащего сорбента на основе гуминовой составляющей верхового торфа: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Архангельск, 2015. 20с.

УДК 676.2

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАНОГО ЛИГНИНА НА СОСТАВ ИЗВЛЕКАЕМОГО СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ИЗ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

Пугаев В.С., Якубова О.С., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: [vitya.pugaev@yandex.ru](mailto:vitya.pugaev@yandex.ru)*

## THE INFLUENCE OF SULPHATE LIGNIN ON THE COMPOSITION OF THE SULPHATE SOAP EXTRACTED FROM BLACK LIQUOR

Pugaev V. S., Yakubova O.S., Demyantseva E. Yu.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

Получение основного продукта в целлюлозно-бумажном производстве сопровождается образованием большого количества побочных продуктов (скипидарные и талловые продукты, лигнин, сырое сульфатное мыло и др), находящихся в растворенном состоянии в отработанных щелоках [1]. Одним из ценных продуктов является сульфатное мыло, представляющее собой сложную многокомпонентную систему [2], в состав которого наряду с другими компонентами входит сульфатный лигнин. Сульфатный лигнин проявляет поверхностно-активные свойства, оказывающее влияние на коллоидно-химическое взаимодействие натриевых солей сульфатного мыла: олеата натрия и абиетата натрия. В работах [3-4] были изучены коллоидно-химические свойства натриевых солей сульфатного мыла, а также влияние сульфатного лигнина на индивидуальные компоненты. Однако исследований по влиянию лигнинного сульфатного лигнина на процессы агрегации бинарных смесей омыленных кислот сульфатного мыла не было проведено.

В связи с этим целью данной работы является оценка влияния лигнинного сульфатного лигнина на мицеллообразующую способность бинарных смесей натриевых солей сульфатного мыла для изучения коллоидно-химического взаимодействия, объясняющего процесс моделирования мыла.

В данной работе тензиометрическим методом отрыва кольца дю Нуи были исследованы процессы мицеллообразования бинарной смеси олеата и абиетата натрия (40:60) при введении лигнинного сульфатного лигнина (рис.1).

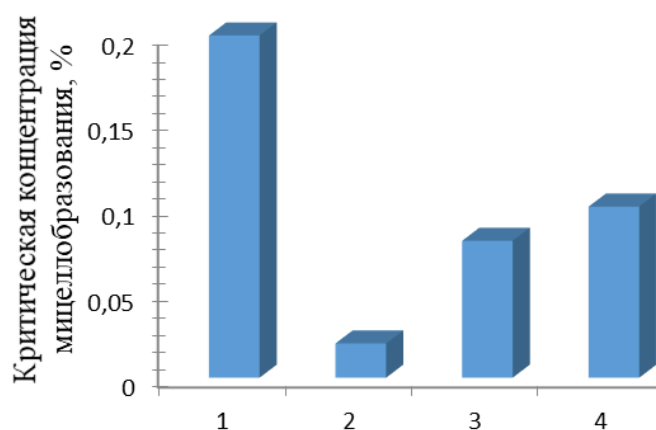


Рис.1. Критическая концентрация мицеллообразования: смеси олеата и абиетата натрия (40:60) (1); смеси олеата и абиетата натрия (40:60) при введении лигнинного сульфатного лигнина от массы олеата и абиетата натрия 10% (2) ,м20% (3), 30% (4) .

При введении лигнинного сульфатного лигнина к бинарной смеси олеата и абиетата натрия наблюдается снижение критической концентрации мицеллообразования; наибольшее снижение происходит при введении добавки лигнина в количестве 10% от массы олеата и абиетата натрия. Вероятно, это связано с тем, что молекула лигнина в десятки раз больше молекул натриевых солей и, первоочередно занимая поверхностный слой, снижает поверхностное натяжение.

#### Библиографический список

- 1 Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы – М, 1990. 13-14 с.
- 2 Богомолов Б. Д., Сапотницкий С. А., Соколов О. М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков.: учебник для вузов- М :Лесная промышленность, 1989. – 360 с.
- 3 Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние лигнина ели на мицеллообразующую способность поверхностно-активных веществ растительного происхождения : Химия растительного сырья. 2007. №2. с. 27–32.
- 4 Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние сульфатного лигнина ели на коллоидно-химические свойства смесей основных компонентов сульфатного мыла : Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 23–26.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Пушкина К.А., Мухина Ю.В., Руденко А.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [ksupusha1708@gmail.com](mailto:ksupusha1708@gmail.com)*

## IDENTIFICATION OF MACROCYCLIC SCHIFF BASES BY MASS SPECTROMETRY

Pushkina K.A., Mukhina Yu.V., Rudenko A.G.

*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

*Higher School of Technology and Energy*

Особый интерес к основаниям Шиффа (азометинам) обусловлен относительной простотой получения и широким спектром их применения. Представители этого класса соединений и их производные обладают комплексообразующей способностью, они могут координироваться с ионами металлов за счёт атома азота азометиновой группы. Азометины проявляют комплекс полезных свойств, позволяющий использовать их в составе ряда лекарственных препаратов [1], в качестве органических хелатирующих агентов для определения катионов металлов в окружающей среде [2] и их извлечения [3]. Особое место среди оснований Шиффа занимают азометины, в которых связь C=N присутствует в составе цикла.

Одним из способов получения симметричных макроциклических оснований Шиффа является реакция конденсации [n+n]-типа (где n=1, 2, 3) дикарбонильных соединений с диаминами, которая протекает достаточно сложно и может приводить к большому набору циклических и ациклических продуктов [4].

Точное установление конкретного типа конденсации невозможно с помощью методов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК спектроскопии, так как сигналы у продуктов одинаковы. Для решения данной проблемы используют масс-спектрометрию.

Учитывая специфику получаемых соединений, было необходимо, чтобы процесс съёмки масс-спектров проходил преимущественно без фрагментации молекул исследуемых веществ. Исходя из этого, была выбрана масс-спектрометрия с ионизацией электроспреем, которая по сравнению с другими распространенными методами, обладает рядом преимуществ. Так, например, в отличие от электронного удара, данный метод позволяет работать с крупными

молекулами, а также веществами, которые нельзя перевести в газовую фазу. Помимо этого, ионизация электрораспылением проводится при более мягких условиях, что приводит к наименьшему фрагментированию в ходе съёмки.

Объектами исследования являлись макроциклические соединения **1**, **2** синтезированные нами путём взаимодействия 1,7-бис (2-формилфенил)-1,8-оксилота и 1,7-бис (2-формилфенил)-1,7-оксилота с 1,2-бис(2-аминоэтокси)этаном и 4,4'-диаминодифениловым эфиром соответственно.

Масс-спектры полученных соединений **1**, **2** регистрировались на приборе Shimadzu LCMS-9030 Q-TOF с ионизацией электрораспылением, растворитель – метиловый спирт или смесь метанол/хлористый метилен.

Целью работы является установление структуры полученных макроциклических оснований Шиффа **1**, **2**, имеющих помимо азометиновой связи, кислородсодержащие спейсеры. Эти новые макроциклические соединения за счёт наличия в каркасе цикла донорных атомов азота и кислорода могут обладать улучшенной комплексообразующей способностью и расширенным спектром их практического применения.

В масс-спектре 1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраоксациклодоказан-1,13-диена **1** (рис. 1) наблюдается сигнал 459,2285 Da, который соответствует протонированному иону  $[M+H]^+$  продукта  $[1+1]$  конденсации.

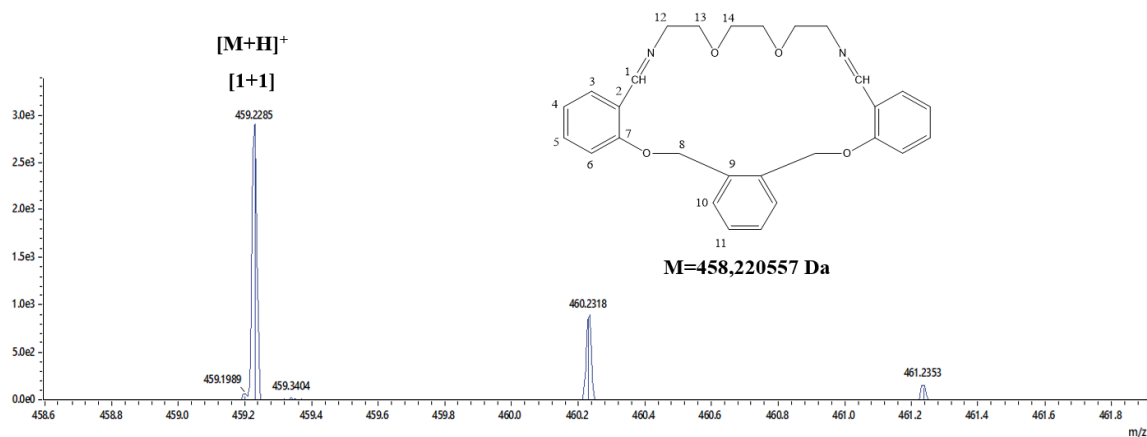


Рис. 1. Масс-спектр 1,14-диаза-3,4;7,8;11,12(1,2)-трибензо-5,10,17,20-тетраоксациклодоказан-1,13-диена (**1**)

С помощью масс-спектра соединения **2** (рис. 2) было доказано, что оно является 4,16-диаза-1,3(1,4);6,14(1,2);10(1,3)-пентабензо-2,7,13-триоксациклоэйкозан-4,15-диеном, единственным продуктом  $[1+1]$  конденсации, так как в спектре присутствует только сигнал 419,1759 Da соответствующий протонированному иону  $[M+H]$ .

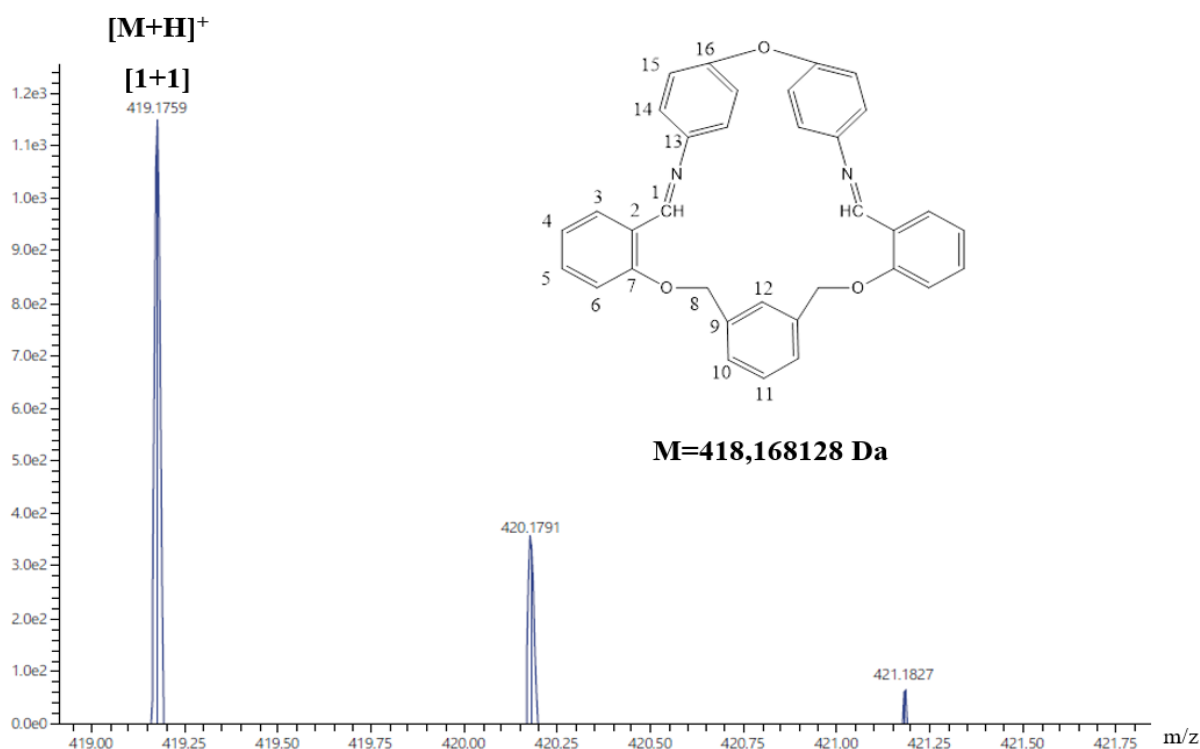


Рис. 2. Масс-спектр соединения 4,16–диаза–1,3(1,4);6,14(1,2);10(1,3)–пентабензо–2,7,13–триоксациклоэйкозан–4,15–диена (2)

Таким образом, с помощью масс-спектрометрии определена молекулярная масса синтезированных продуктов конденсации диаминов с диальдегидами, что позволило установить тип конденсации как [1+1] циклоприсоединение.

Авторы благодарят научных руководителей Александрову Е.А., Тришина Ю.Г. Авторы также признательны Серебрякову Е.Б. и другим сотрудникам РЦ «Методы аналитического состава вещества» СПбГУ за съёмку масс-спектров исследуемых веществ.

#### Библиографический список

1. Naeimi, H. Novel Organotin(IV)-Schiff Base Complexes: Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activity, and DNA Interaction Studies / H. Naeimi, J. Safari, A. Heidarneshad // *Dyes and Pigments* – 2007. – Vol. 73. – P. 251-253.
2. Azadbakht, R. A novel fluorescent nano-chemosensor for Al(III) ions using a new macrocyclic receptor / R. Azadbakht, J. Khanabadi // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2014. – Vol. 124. – P. 249-255.
3. Zoub, W.A. Synthesis of Macrocyclic Schiff Bases Based on Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide and their Use in Metal Cations Extraction / W.A. Zoubi, F. Kandil, M.K. Chebani // *Organic Chemistry: Current Research* – 2012. – Vol. 1 – I.1 – P. 1-7.
4. Борисова, Н.Е. Синтез азометиновых макроциклов конденсацией дикарбонильных соединений с диаминами без использования ионов металлов в качестве темплатных агентов / Н.Е. Борисова, М.Д. Решетова, Ю.А. Устынюк // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – № 9. – С. 843-884.

# СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ БЕНЗОЛ – ЦИКЛОГЕКСАН ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Рыжкин Д.А., Раева В.М.

*МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий*

*им. Ломоносова*

*e-mail: [dima-ryzhkin@mail.ru](mailto:dima-ryzhkin@mail.ru)*

# COMPARISON OF CALCULATING METHODS FOR VAPORIZATION ENTHALPY OF BENZENE – CYCLOHEXANE SYSTEM AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Ryzhkin D.A., Raeva V.M.

*MIREA - Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies  
named after M. V. Lomonosov*

Ректификация является основным массообменным процессом, используемым для разделения смесей в крупнотоннажных технологиях органических веществ с непрерывным производственным циклом. Ректификацию принято считать наиболее энергоемким методом разделения. В современных программных комплексах проводится моделирование фазовых равновесий жидкость – пар и теплофизических свойств смесей, необходимых для расчетов тепловых балансов ректификационных колонн. Экспериментальные данные состав – энтальпия парообразования весьма ограничены даже для бинарных систем, а для смесей с большим числом компонентов они отсутствуют. Поэтому актуальными задачами являются разработка точных методов расчета энтальпий парообразования веществ ( $H_v^0$ ) и их смесей ( $H_v$ ), а также совершенствование существующих методик расчета [1, 2].

В настоящей работе проведено сравнение экспериментальных [3] и расчетных значений молярной энтальпии парообразования ( $H_v$ ) системы бензол – циклогексан для полного диапазона составов при 101,32 кПа. Значения  $H_v(x)$  были рассчитаны с использованием различных наборов параметров модели NRTL (Non-Random Two Liquid) [4], поведение паровой фазы было принято идеальным. Расчеты проведены на платформе Aspen Plus V.10.0.

Фазовые равновесия и избыточные термодинамические функции в модели NRTL рассчитываются для бинарной системы бензол (1) – циклогексан (2) через коэффициенты активности компонентов ( $\gamma$ ):

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \frac{\phi_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21}^2)^2} + \frac{\phi_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12}^2)^2} \right], \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \frac{\phi_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12}^2)^2} + \right. \quad 1)$$

$$\frac{\phi_{21}G_{21}}{(x_1+x_2G_{21}^2)^2}] ,$$

определяемые с использованием параметров модели вида:

$$\phi_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad \phi_{ji} = a_{ji} + \frac{b_{ji}}{T}, \quad G_{ij} = \exp(-a\phi_{ij}), \quad G_{ji} = \exp(-a\phi_{ji}) \quad (2)$$

Параметры (2) представлены в таблице 1. С обоими наборами обеспечивается хорошее описание данных парожидкостного равновесия системы бензол – циклогексан, т. е. средние абсолютные и относительные ошибки описания равновесных составов паровой фазы и температуры не превышают 3 отн. %.

Таблица 1

Параметры модели NRTL

Параметры	$\alpha_{12}$	$\alpha_{21}$	$b_{12}$	$b_{21}$	$\alpha$
Набор I	0	0	182,886	-46,915	0,3
Набор II	-2,6897	-2,2773	1041,86	886,15	2,4346

Точность расчета энтальпий парообразования смесей определяется, в том числе, расчетными данными по избыточным молярным энтальпиям парообразования ( $H_v^E$ ):

$$H_v(x) = H_v^E(x) + H_v^{add}(x), \quad (3)$$

где аддитивные значения определяются как

$$H_v^{add} = H_{v1}^0 x_1 + H_{v2}^0 x_2, \quad (4)$$

$x_1, x_2$  – состав жидкой фазы, мол. д.

Массивы  $H_v^E(x)$  рассчитаны по уравнению (3) по данным таблицы 2. Составы жидкой фазы – мол. д., температура – град. К. Величины избыточных молярных энтальпий парообразования, рассчитанные с разными наборами параметров модели (таблица 1), значительно отличаются от экспериментальных. При использовании набора I получены знакопеременные зависимости  $H_v^E(x)$ , что даже качественно не соответствует экспериментальным данным (рис. 1).

Таблица 2

Экспериментальных и расчетные данные «состав – молярная энтальпия



парообразования» системы бензол (1) – циклогексан (2)  
при 101,32 кПа (Дж/кмоль)

$x_1$	Данные [3]		Набор I			Набор II	
	$H_v^{эксп}$	$H_v^{add}$	$H_v^{add}$	$H_v$	$T$	$H_v$	$T$
0,0	30013	30013	29928	29928	353,93	29928	353,93
0,143	29758	30101	30045	30073	352,41	29243	352,21
0,250	29743	30166	30132	30142	351,64	29007	351,42
0,397	29690	30256	30252	30220	350,99	28907	350,80
0,443	29694	30284	30289	30247	350,88	28912	350,70
0,541	29790	30344	30369	30312	350,77	28965	350,62
0,700	30069	30441	30499	30451	350,99	29192	350,89
0,842	30409	30528	30615	30600	351,68	29646	351,62
1,0	30625	30625	30744	30744	353,28	30744	353,28

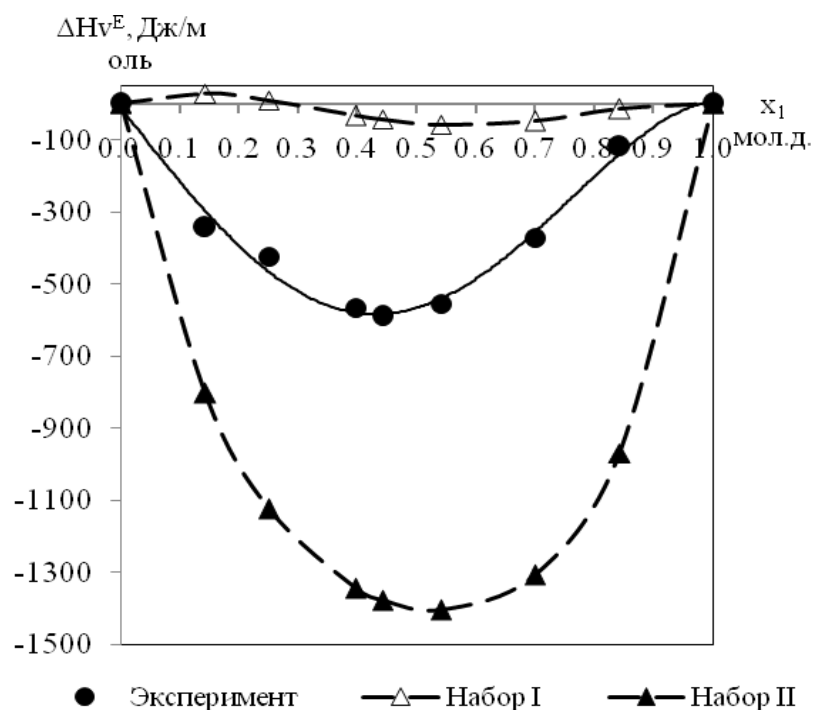


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточной молярной энтальпии парообразования системы бензол (1) – циклогексан (2) при 101,32 кПа

Введение температурной зависимости параметров модели (набор II, таблица 1) для расчетов парожидкостного равновесия системы бензол – циклогексан кардинально меняет описание массивов данных  $H_v^E(x)$ . Расчет с набором II качественно верно воспроизводит знак избыточной термодинамической функции, хотя ее количественное описание значительно отличается от экспериментальных значений.

Таким образом, расчет молярных энтальпий парообразования бинарной системы в рамках модели NRTL не всегда обеспечивает получение надежных

данных для расчетов тепловых балансов ректификационных колонн. Требуется разработка альтернативных методов оценки параметров модели по двум массивам данных: парожидкостное равновесие,  $H_v(x)$ . Альтернативными вариантами могут быть уравнения состояния, позволяющие одновременно рассчитывать оба массива данных для бинарной системы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № 0706-2020-0020).

#### Библиографический список

1. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Термодинамика и свойства веществ. – Москва: Московский технологический университет, 2016. – 241 с.
2. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В., Раева В.М., Фролкова А.К. Методы расчета теплот парообразования углеводородов и их смесей в широком диапазоне температур. Теор. основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 595–604.
3. Jin-Quan Dong, Rui-Sen Lin, Wen-Hsing Yen. Heats of vaporization and gaseous molar heat capacities of ethanol and the binary mixture of ethanol and benzene. Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 783 – 790.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. Москва: Мир. – 1989, 304 с.
5. Раева В.М., Анисимов А.В., Рыжкин Д.А. Расчет энтальпий парообразования системы бензол – циклогексан. Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. № 4. С. 715 –721.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Ленинград: Химия, 1982. – 592 с.

**СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ КАТИОНОВ  
ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО МАТЕРИАЛА  
БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Ситко А.В., Машукова Ю.А., Пономарева М.А., Черемисина О.В.

*Санкт-Петербургский горный университет*

*e-mail: [aleksandr.sitko113@yandex.ru](mailto:aleksandr.sitko113@yandex.ru)*

**SORPTION TREATMENT OF WASTEWATER FROM HEAVY METAL  
CATIONS USING NEW MATERIAL OF BILOGICAL ORIGIN**

Sitko A.V., Mashukova Y.A., Ponomareva M.A., Cheremisina O.V.

*Saint-Petersburg Mining University*

*e-mail: [aleksandr.sitko113@yandex.ru](mailto:aleksandr.sitko113@yandex.ru)*

На сегодняшний день для уменьшения негативного влияния на окружающую среду актуальным является снижение содержания ионов тяжелых металлов до значений ПДК в сточных водах металлургических, химических и других производств. Основным методом, применимым для решения этой задачи, является использование сорбции на различных активных углях и углях биологического происхождения [1]-[2]. В роли перспективного сорбционного материала может выступать уголь биологического происхождения на основе отходов птицепроизводства, полученный термической газификацией просушенного куриного помета в среде кислорода [3].

Методам переработки различных отходов с целью получения экологичных типов сорбентов уделено немалое внимание в работах многих современных исследователей.

Результаты исследований открывают реальную перспективу эффективного использования модифицированного на основе органического материала биологического происхождения сорбента для очистки сточных вод.

В работе проведено исследование сорбционных свойств органического материала биологического происхождения, полученного из свежего куриного помета птицефабрики в Ленинградской области.

Определены физические характеристики материала, такие как удельная поверхность, пористость, влажность, истинная и насыпная плотность, гранулометрический (фракционный) состав, химический, элементный и фазовый состав.

Удельная поверхность и пористость были определены по методу тепловой десорбции азота с использованием автоматического анализатора Nova 1000e производства Quantachrome, США.

Химический, элементный и фазовый составы были определены рентгенофазовым анализом с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 производства «Shimadzu Corporation», Япония.

Содержание металлов в виде ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  определялось титриметрическим методом (комплексометрический метод с Трилоном Б) и РФА с использованием прибора рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра Epsilon 3 производства PANalytical.

В силу высокой пылимости и слипаемости частиц исследуемого материала необходима его отмывка дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывной воды по индикаторной бумаге. Далее материал высушивали при комнатной температуре, рассеивали на две фракции:  $>1$  и  $<1$  мм.

Определение сорбционных характеристик материала по отношению к катионам тяжелых металлов проводилось в статических (рН – 0,6-3, температура – 278, 298, 323 К, скорость перемешивания – 120 кач/мин, соотношение Т:Ж – 1:20; 1:50; 1:100; 1:150; 1:200, фракция сорбента  $>1$  мм;  $<1$  мм, время контакта – 2 часа) и динамических условиях (рН – 0,6-3, температура – 298 К, скорость элюирования – 0,5 об/мин, масса сорбента – 1-2 г, фракция сорбента  $>1$  мм).

В результате исследований были получены следующие физические характеристики материала:

- Удельная поверхность:  $49,76 \pm 2,49$  м<sup>2</sup>/г.
- Пористость:  $18,03 \pm 0,90$  Å.
- Массовая доля влажности: 3,5%.
- Истинная плотность: 2,007 г/см<sup>3</sup>.
- Насыпная плотность: 703,786 кг/м<sup>3</sup>.
- Гранулометрический (фракционный) состав: в образце преобладают мелкие и средние частицы крупностью от 2 до 0,25 мм (промытый материал).
- Химический и элементный состав: 26,5 % общего углерода и 3,54 % неорганического углерода.
- Фазовый анализ:  $CaCO_3$ ,  $KCl$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  – основные кристаллические фазы в составе органического материала.

Математическое описание изотерм сорбции проводилось с применением математической модели Ленгмюра.

В результате исследований были получены сорбционные характеристики материала по отношению к катионам тяжёлых металлов (табл. 1).

Сорбционные характеристики органического материала по отношению к катионам металлов

Катион $Me^{z+}$	Полная динамическая емкость, моль/кг	Статическая динамическая емкость, моль/кг	$pH_{исх}$
$Mn^{2+}$	0,43±0,02		1,14
	0,19±0,01	0,22±0,011	2,10
$Pb^{2+}$	0,99±0,05	1,37±0,07	1,92
$Fe^{3+}$	0,41±0,02	0,26±0,01	1,72
$Hg^{2+}$	0,35±0,02	–	0,72

При проведении исследований по выбору оптимальных условий было установлено, что при низких значениях pH происходит разрушение органической матрицы материала и, как следствие, выделение марганца в раствор.

Существенная разница между величинами ПДЕ для марганца объясняется влиянием кислотности среды, низкое значение которой приводит к окислению углерода в составе материала и, как следствие, к его разрушению.

С органической составляющей сорбента катионы свинца и марганца образуют малорастворимые комплексные соединения и в связи с образованием осадка в процессе сорбции можно сделать вывод о том, что поглощение катионов свинца, происходит вследствие механического удерживания осадка в зернах органического материала.

Отсутствие осадка в растворах ртути на выходе из колонки связано с механической сорбцией образуемого под действием кислой среды нерастворимого органического соединения ртути в силу специфики сорбции в динамических условиях, когда адсорбент и адсорбат находятся в постоянном равновесном состоянии друг с другом.

#### Библиографический список

1. Gao J., Liu Y., Li X., Yang M., Wang J., Chen Y. A promising and cost-effective biochar adsorbent derived from jujube pit for the removal of Pb (II) from aqueous solution// Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – Номер статьи 7473.
2. Teng D., Zhang B., Xu G., Wang B., Mao K., Wang J., Sun J., Feng X., Yang Z., Zhang H. Efficient removal of Cd (II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanisms// Environmental Pollution. – 2020. – Vol. 265. – Номер статьи 115001.
3. Batool S., Idrees M., Hussain Q., Kong J. Adsorption of copper (II) by using derived-farmyard and poultry manure biochars: Efficiency and mechanism// Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 689. – P. 190-198.

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ БЕНЗОЛ – ЦИКЛОГЕКСАН – ТОЛУОЛ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

Стоякина И.Е., Новрузова А.Н., Раева В.М.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*  
*e-mail: [iraidastoyakina@mail.ru](mailto:iraidastoyakina@mail.ru)*

## SEPARATION OF BENZENE – CYCLOHEXANE – TOLUENE MIXTURE BY EXTRACTIVE DISTILLATION

*MIREA – Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov*

Экстрактивная ректификация является методом разделения углеводородных смесей в технологиях основного органического и нефтехимического синтеза [1]. В представляемой работе проведена оценка возможности разделения смеси бензол – циклогексан – толуол с сульфоланом.

Метод исследования – вычислительный эксперимент на платформе Aspen Plus V.10.0. Моделирование фазовых равновесий проведено с использованием модели NRTL (Non-Random Two Liquid) [2].

Сульфолан – высококипящий растворитель, отвечающий комплексу стандартных требований, предъявляемым к промышленным экстрактивным агентам [3]. Определяющими при выборе агента являются физико-химические требования. Сульфолан имеет максимальные температуру кипения ( $T_b$ ) и энтальпию парообразования ( $H_v$ ) (табл. 1), а также не образует азеотропы с разделяемыми веществами.

Базовая углеводородная система при 101,325 кПа содержит азеотроп бензол (1) – циклогексан (2):  $x_1 = 0,55$  мольн. д.,  $T^{аз} = 350,68$  К (рис. 1).

Таблица 1

Свойства веществ

Вещество	Обозначение	М, г/моль	$T_b$ , К	$H_v$ , кДж/моль	$T_{кр}$ , К	$T_{пл}$ , К
Бензол	1	78,11	353,24	30,74	562,05	278,68
Циклогексан	2	84,16	353,87	29,90	553,80	279,69
Толуол	3	92,14	383,78	33,28	591,75	178,18
Сульфолан	4	120,17	560,45	53,13	853,00	300,55

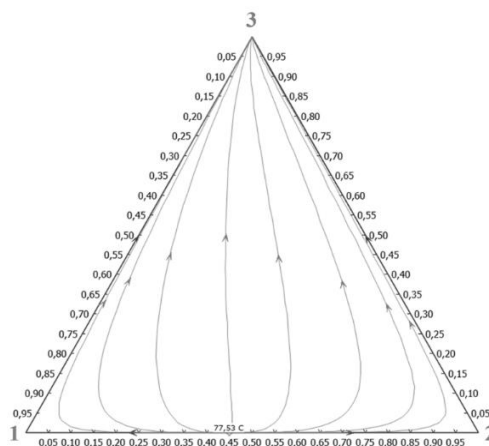


Рис. 1. Ход дистилляционных линий в системе бензол (1) – циклогексан (2) – толуол (3) при 101,325 кПа

Фазовые равновесия рассчитаны по модели NRTL (1), параметры приведены в таблице 2.

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T, G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), \quad (1)$$

где  $i, j$  – индексы компонентов.

Таблица 2

Параметры уравнения NRTL для системы бензол (1) – циклогексан (2) – толуол (3) – сульфолан (4)

Система $i-j$	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$\alpha_{ij}$
1-2	0	0	182,886	-46,9147	0,3
1-3	-2,7192	2,0671	1083,4	-831,334	0,3
2-3	-0,1595	-0,2722	97,3937	161,878	0,3
1-4	0	0	505,452	-50,1319	0,3
2-4	-1,8404	-1,9354	1055,19	2045,09	0,2
3-4	1,4407	-0,2926	58,7774	212,015	0,3

При введении сульфолана увеличивается летучесть циклогексана относительно ароматических углеводородов (рис. 2). Высокие значения относительной летучести  $\alpha_{21}$ ,  $\alpha_{23}$  обусловлены расслаиванием смесей, содержащих циклогексан и сульфолан (2).

$$b_{ij} = \frac{y_i \cdot x_i}{y_j \cdot x_j}, \quad (2)$$

где  $\alpha_{ij}$  – коэффициент относительной летучести компонентов  $i$  и  $j$ ;  $y_i$  и  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в паре и жидкости.

Расчеты проведены для 100 кмоль/ч базовой углеводородной смеси эквимольного состава. Поскольку  $\alpha_{21} > \alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23} > \alpha_{13}$ , то при экстрактивной ректификации возможно выделение циклогексана в дистиллатном потоке.

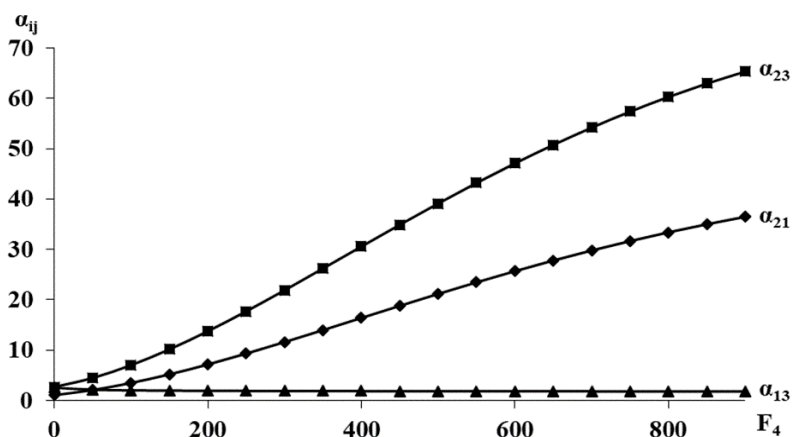


Рис. 2. Зависимость относительной летучести веществ базовой смеси от количества сульфолана (кмоль/ч) при 101,325 кПа

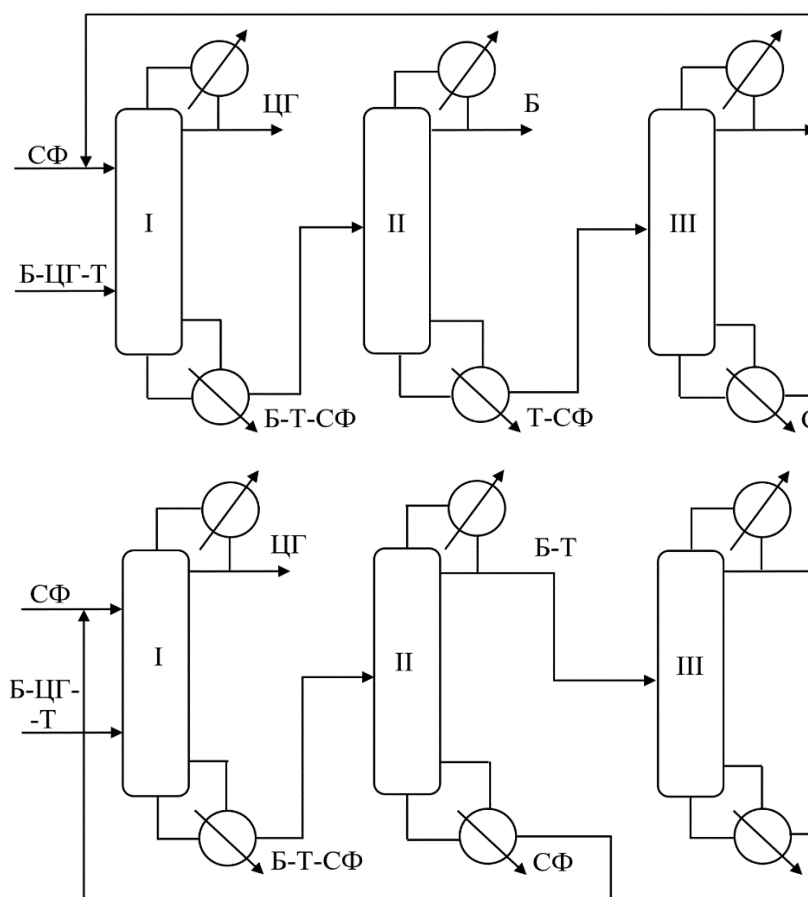


Рис. 3. Принципиальные технологические схемы экстрактивной ректификации смеси бензол (Б) – циклогексан (ЦГ) – толуол (Т) с сульфоланом (СФ)  
(а – схема I; б – схема II)



Принципиальные схемы экстрактивной ректификации смеси бензол – циклогексан – толуол с сульфоланом приведены на рисунке 3. Схема I является традиционной, с регенерацией сульфолана в последней колонне. В схеме II экстрактивный агент регенерируют во второй колонне.

Оптимизация работы ректификационных колонн проводилась с использованием модуля Sencitivity Analysis (Aspen Plus). Критерий оптимизации – минимальные энергозатраты на разделение (нагрузка кипятильников ректификационных колонн  $Q$ , кВт). В расчетах добивались качества продуктовых потоков с содержанием основного вещества (масс. %) не менее: 99,8 – бензол, циклогексан, 99,5 – толуол. Варьируемые при оптимизации параметры: число теоретических тарелок ( $N$ ), уровень ввода питания ( $N_F$ ) и сульфолана ( $N_{CF}$ ), флегмовое число ( $R$ ). Сульфолан вводили при 313,15 К, базовую эквимольную смесь – при температуре ее кипения 358,35 К.

Результаты расчета ректификации при 101,325 кПа и статические параметры колонн обеих схем приведены в таблицах 3, 4. Количество вводимого сульфолана 150 кмоль/ч, поток разделяемой базовой смеси 100 кмоль/ч.

Таблица 3

Статические параметры колонн и результаты разделения в схеме I

№ кол.	$N, N_{CF}/N_F$	$R$	$x_D$	$T_D$	$x_w$	$T_w$	$Q$	$\Sigma Q$
1	25, 4 / 15	0,1	0,0001 0,9999 0 0	353,93	0,1537 0 0,1541 0,6922	389,88	1068	4438
2	30, - / 13	4,1	0,9985 0 0,0015 0	353,31	0,0003 0 0,1818 0,8179	415,60	1659	
3	17, - / 10	0,2	0,0015 0 0,9985 0	383,76	0 0 0,0001 0,9999	560,20	1711	

Примечание: здесь и далее D – дистиллат, W – куб, составы – мольн. д.; температура входящего потока: колонна 2 – 389,88 К, колонна 3 – 415,60 К.

Статические параметры колонн и результаты разделения в схеме II

№ кол.	N, N <sub>СФ</sub> /N <sub>F</sub>	R	x <sub>D</sub>	T <sub>D</sub>	x <sub>w</sub>	T <sub>w</sub>	Q	ΣQ
1	25, 4 / 15	0,1	0,0001 0,9999 0 0	353,93	0,1537 0 0,1541 0,6922	389,88	1068	4137
2	25, - / 6	0,1	0,4992 0 0,5008 0	365,26	0,0003 0 0,1818 0,8179	560,20	2206	
3	30, - / 16	2	0,9989 0 0,0011 0	353,30	0 0 0,0001 0,9999	383,78	863	

Примечание: температура входящего потока: колонна 2 – 389,88 К, колонна 3 – 365,26 К.

Результаты расчетов схем подтвердили возможность использования сульфолана для разделения смеси бензол – циклогексан – толуол. Суммарное энергопотребление (ΣQ) на 7 % ниже в схеме II. Выделение сульфолана в колонне 2 позволяет значительно снизить энергозатраты последней колонны схемы II.

В дальнейшем возможно проведение детальной оптимизации колонн 2 и 3 (схемы I, II) при пониженном давлении для организации более благоприятного температурного режима и снижения энергозатрат на разделение.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № (проект № 19-19-00620)).

#### Библиографический список

1. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа: учебное пособие. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2012. – 376 с.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
3. Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2014. – 390 с.

## ВЫБОР ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

Стоякина И.Е., Соколов М.И., Раева В.М.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*  
*e-mail: [iraidastoyakina@mail.ru](mailto:iraidastoyakina@mail.ru)*

## SELECTION OF EXTRACTIVE AGENTS FOR FOUR-COMPONENT MIXTURE SEPARATION

*MIREA – Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies  
named after M.V. Lomonosov*

Выбор экстрактивных агентов для разделения многокомпонентных азеотропных систем является трудоемкой задачей, т.к. требует обработки и анализа больших массивов расчетных данных парожидкостного равновесия (ПЖР). Выбор экстрактивных агентов с использованием данных «состав – избыточная энергия Гиббса»  $(n+1)$ -компонентных производных систем ( $n$ -компонентная базовая система + тестируемый агент), предложен и успешно проведен для тройных смесей с различными отклонениями жидкой фазы от идеального поведения [1, 2].

В представляемой работе предлагается использовать данные состав избыточная энергия Гиббса ( $\Delta g^E$ ) 4-компонентных составляющих производных систем для выбора экстрактивных агентов для разделения базовой 4-компонентной смеси ацетон (1) – метанол (2) – хлороформ (3) – тетрагидрофуран (4). Сравниваются промышленные высоко кипящие растворители: диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (N-МП), этиленгликоль (ЭГ).

Метод исследования – вычислительный эксперимент (программный пакет Aspen Plus V.10.0). Графические построения проведены на платформе Autodesk Fusion 360. Для расчетов парожидкостного равновесия (ПЖР) использовали модель NRTL (Non-Random Two Liquid) [3] с параметрами базы данных Aspen Plus V.10.0. Неидеальное поведение паровой фазы учтено уравнением состояния Редлиха–Квонга [3].

Избыточная энергия Гиббса ( $\Delta g^E$ ) непосредственно связана с фазовым равновесием и отклонением систем от идеального поведения:

$$\Delta g^E = RT \sum_1^n x_i \ln \gamma_i, \quad (1)$$

где  $i = 1 \div n$  – компоненты,  $x_i$  – состав жидкой фазы, мол. д.,  $\gamma_i$  – коэффициенты активности компонентов,  $T$  – температура, К,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Введение селективного агента должно приводить к качественным и количественным изменениям взаимодействий между компонентами, образующими азеотропы. Смена знака величины  $\Delta g^E$  (тип отклонения смесей от идеального поведения) при введении агента может быть признаком его селективного действия. Поэтому важно выделять в производных системах изоповерхности  $\Delta g^E=0$ , которые являются границами областей положительных и отрицательных отклонений от идеального поведения.

Базовая система ацетон (1) – метанол (2) – хлороформ (3) – тетрагидрофуран (4) содержит шесть бинарных и два тройных азеотропа, т.е. все компоненты являются азеотропобразующими.

Сложность выбора агентов для обсуждаемой системы заключается в том, что бинарные азеотропы относятся к разным типам: положительные (min T) – 1–2, 1–4, 2–3 и 2–4; отрицательные (max T) – 1–3, 3–4. Если базовая трехкомпонентная система содержит бинарные азеотропы разного типа (min T, max T), то выбор экстрактивного агента является нетривиальной задачей, т.к. сложно подобрать агент, селективный в отношении всех как положительных, так и отрицательных азеотропов [2]. В случае 4-компонентной системы, проявляющей разноименные отклонения от идеального поведения, выбор агента значительно усложняется.

Для производных 5-компонентных систем невозможно наглядное представление изоповерхностей в концентрационном симплексе. Однако возможно сравнение селективного влияния тестируемых агентов на ПЖР по 4-компонентным составляющим производных систем, содержащим тестируемый агент.

На первом этапе было локализовано положение в них изоповерхностей  $\Delta g^E=0$ . Ниже приведены отдельные примеры, иллюстрирующие различную форму изоповерхностей  $\Delta g^E=0$  (рис. 1). Все расчеты проведены для 101.32 кПа.

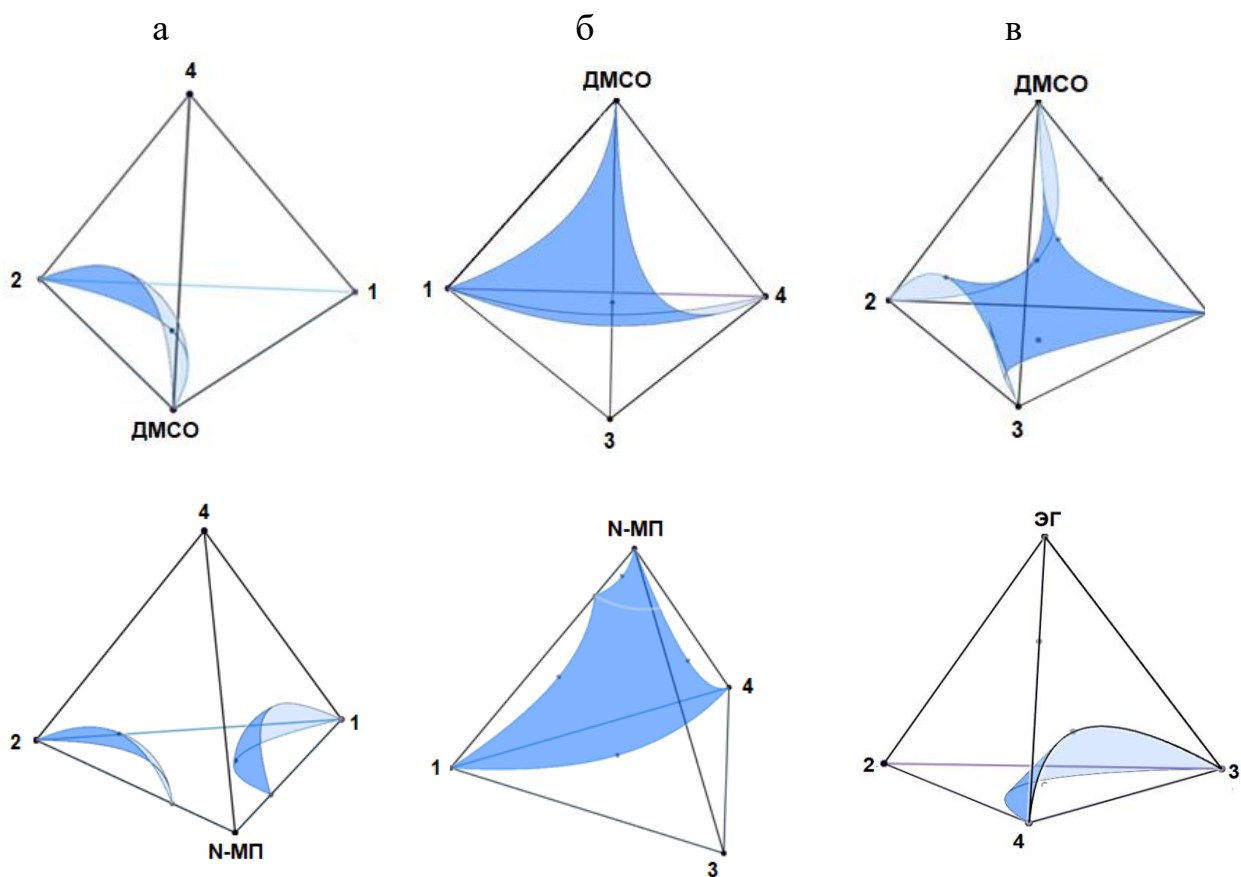


Рис. 1. Изоповерхности  $\Delta g^E = 0$  систем: а – ацетон (1) – метанол (2) – тетрагидрофуран (4) – агент; б – ацетон (1) – хлороформ (3) – тетрагидрофуран (4) – агент; в – метанол (2) – хлороформ (3) – тетрагидрофуран (4) – агент

Формы и расположение изоповерхностей различны.

На рис. 2 приведены примеры, наглядно представляющие области разноименных отклонений от идеального поведения. Изоповерхности избыточной энергии Гиббса в 4-компонентных системах, содержащих ДМСО, N-МП или ЭГ, всегда не линейны, что свидетельствует о сложном характере межмолекулярных взаимодействий компонентов и агентов.

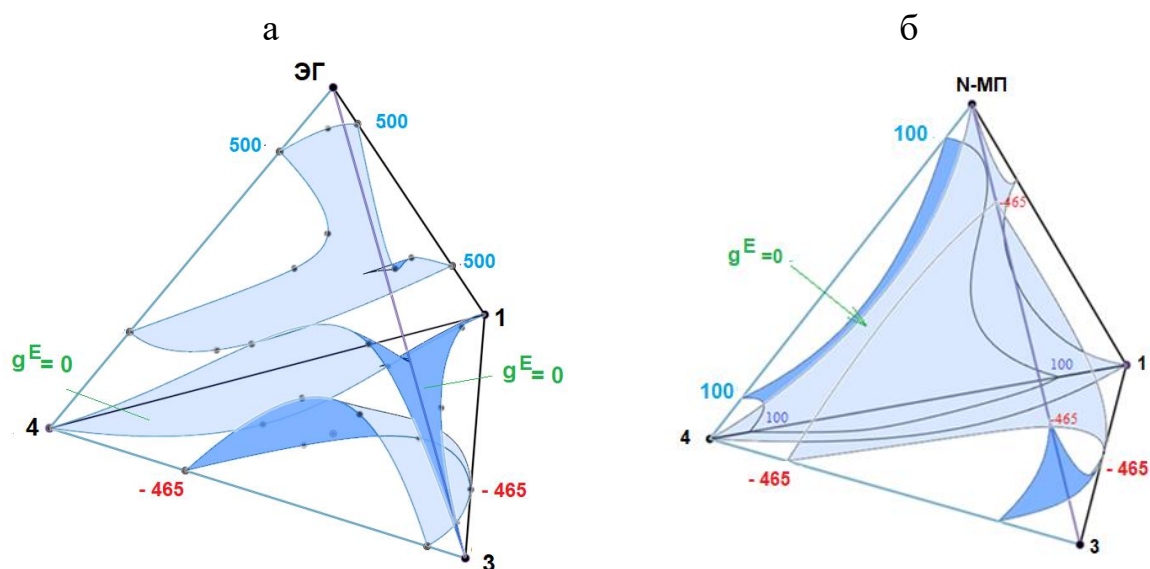


Рис. 2. Исоповерхности избыточной энергии Гиббса систем ацетон (1) – хлороформ (3) – тетрагидрофуран (4) – агент: а – этиленгликоль (ЭГ), б – N-метилпирролидон (N-МП)

Анализ расположения областей разноименных отклонений в 4-компонентных составляющих 5-компонентных производных систем позволяет выявлять агенты с одинаковым и различным селективным действием.

Например, ДМСО с ацетоном (2) и тетрагидрофураном (4) в 4-компонентных производных системах образует бинарные смеси (ребра тетраэдра) с положительными отклонениями, а с метанолом (1) и хлороформом (3) – с отрицательными. Селективное действие N-МП будет другим: смешанные отклонения в смесях с ацетоном (1) и метанолом (2), положительные – с тетрагидрофураном (4) и отрицательные – с хлороформом (рис. 1). Поэтому при использовании этих агентов результаты экстрактивной ректификации будут различаться (рис. 3).

Такой анализ полезен и при формировании бинарных экстрактивных агентов. Оба растворителя должны оказывать одинаковое селективное действие на ПЖР базовой системы. Поэтому использование смесей ДМСО + ЭГ, ДМСО + N-МП нецелесообразно, т.к. селективное влияние ДМСО отличается.

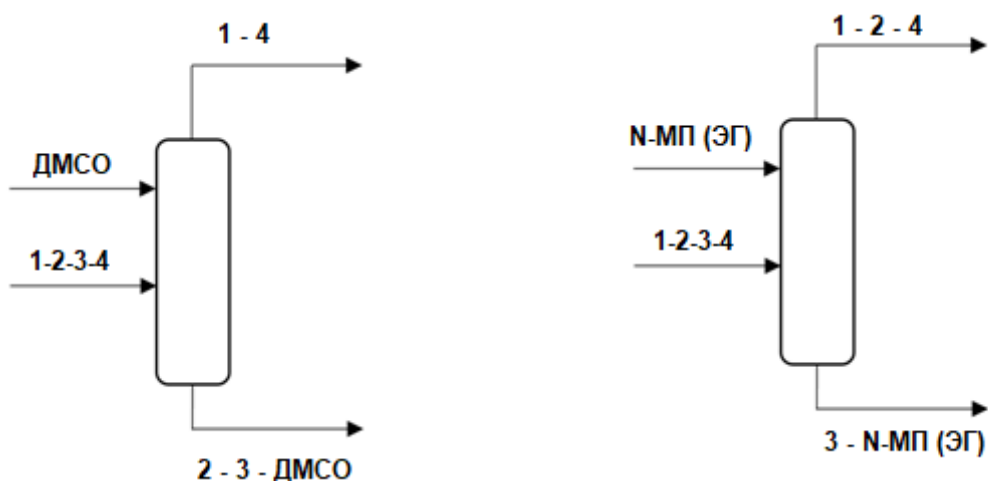


Рис. 3. Прогноз результатов экстрактивной ректификации базовой 4-компонентной смеси

Анализ диаграмм состав –  $\Delta g^E$  позволяет проводить целенаправленный выбор агента для экстрактивной ректификации базовой смеси, обеспечивающий благоприятные варианты дальнейшего разделения смеси. Например, использование ДМСО является предпочтительным, т.к. для дальнейшего разделения бинарных азеотропных смесей можно применять типовые двухколонные разделительные комплексы различного функционального действия [4]. Для разделения трехкомпонентных смесей, содержащих два и более азеотропа, требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00620).

#### Библиографический список

1. Raeva V. M., Sazonova A. Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. Chem. Eng. Res. Design. 2015. V. 99. P. 125–131.
2. Раева В.М., Сухов Д.И. Выбор экстрактивных агентов для разделения смеси хлороформ – метанол – тетрагидрофуран. Тонкие химические технологии. 2018. 13 (3). С. 30-40.
3. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1.–М.: Мир, 1989.– 304 с.
4. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. – М.: Гуманитар. изд. центр «ВЛАДОС», 2010. – 192 с.

## **КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАМФОЛИТОВ С ДВУХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Федорова К.А., Суставова Т.А., Липин В.А., Горкина Т.Е.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологий и энергетики*

*email: [ksuchayka@mail.ru](mailto:ksuchayka@mail.ru)*

## **COMPLEXING ABILITY OF POLYAMPHOLYTES WITH DIVALENT METALS**

Fedorova K.A., Sustavova T.A., Lipin V.A., Gorkina T.E.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

Очистка сточных вод занимает особое место в решении проблем загрязнения и представляет собой одну из важнейших областей изучения. Традиционными стратегиями удаления тяжелых металлов из водных сред считаются химическое осаждение, адсорбция, мембранные процессы, диализ, биологическая очистка. Среди перечисленных методов, особое значение занимает адсорбция, поскольку она приводит к высокой степени очистки при достаточно низких затратах.

Эффективный адсорбирующий материал должен состоять из нерастворимой пористой матрицы и некоторых подходящих активных органических групп, которые будут взаимодействовать с ионами тяжелых металлов. В данном случае, могут применяться цвиттер-ионы, содержащие как анионные, так и катионные функциональные группы в своей структуре, что наделяет материал высокой селективностью по отношению к примесям различной природы. Особенностью полиамфолита, как сорбента, является тот факт, что он сочетает в себе преимущества синтетических полимеров, такие как адсорбционная способность и химическая стабильность, а также преимущества биосорбентов с учётом стоимости и простоты получения полимера [1,2].

Целью работы являлось получение полиамфолитов на основе слабой кислоты и сильного основания и исследование их способности образовывать полимер-металлические комплексы с двухвалентными металлами, а также проведение опыта десорбции, исходя из которого можно судить об устойчивости образованных комплексов.

Полиамфолиты были синтезированы с помощью метода полимеризации в растворе, при этом за основу были взяты полиакриловая кислота и



алифатические диамины (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА))[3].

Эффективность связывания ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) с полиамфолитами в соединения комплексного состава исследовалась посредством нахождения разницы оптических плотностей.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что эффективность удаления  $\text{Cu}^{2+}$  из сточных вод возрастает в гомологическом ряду (рис 1). Способность связывать ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в полимер-металлические комплексы на основе полиамфолитов снижается по мере увеличения углеродного радикала в цепи алифатического диамин (рис. 2).

Из результатов исследования следует, что комплексные соединения на основе ПДА с обоими катионами металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) обладают наилучшей способностью к десорбции, тогда как десорбция полимер-металлических комплексов на основе ЭДА и БДА требует намного больше времени (табл. 1).

Таблица 1

Десорбция полимер-металлических комплексов

Полимер	ЭДА			ПДА			БДА		
	t, мин	pНнач.	pНкон.	t, мин	pНнач.	pНкон.	t, мин	pНнач.	pНкон.
$\text{Cu}^{2+}$	80	3,3	2,1	60	3	2,4	86	3,3	1,3
$\text{Ni}^{2+}$	130	2,5	1,1	106	3,1	1,2	120	2,5	1,4

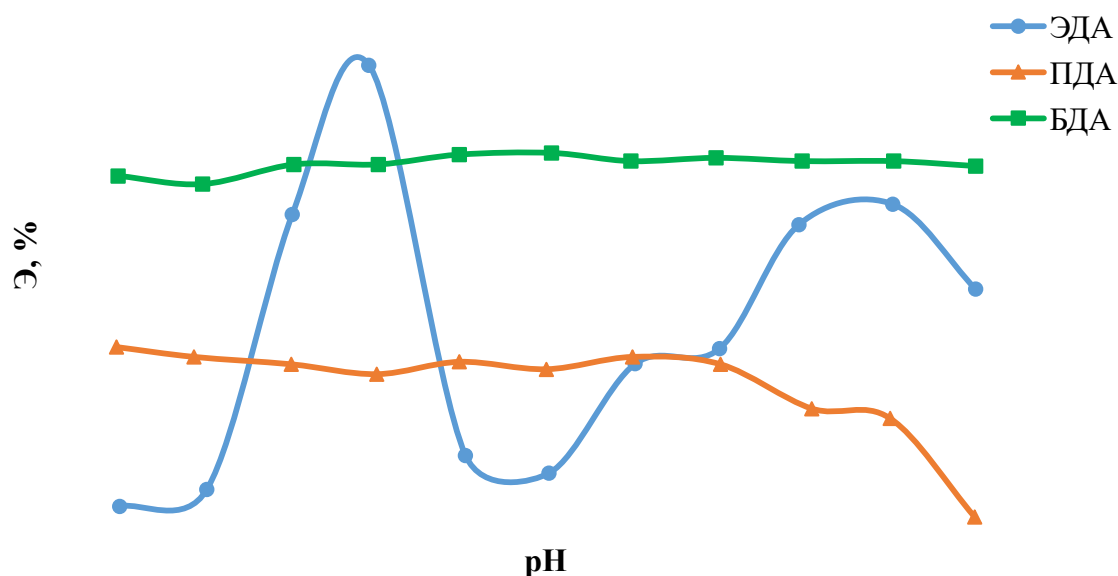


Рис.1. Эффективность удаления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  полиамфолитами

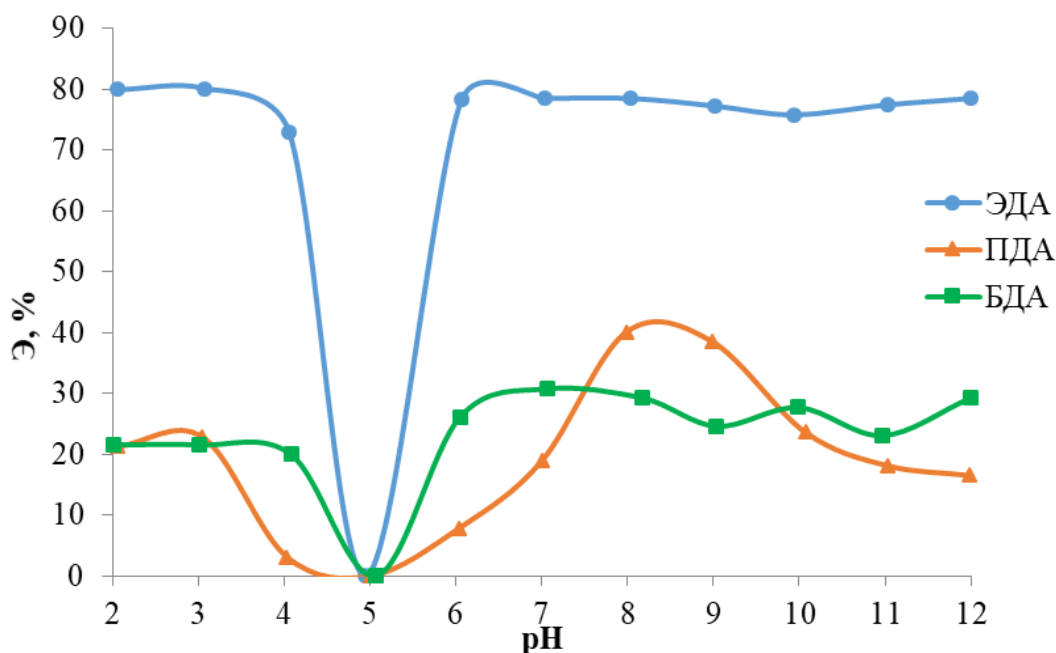


Рис. 2. Эффективность удаления ионов Ni<sup>2+</sup> полиамфолитами

Синтезированные полиамфолиты обладают хорошей эффективностью действия в диапазоне значений pH=2-11.

Анализируя полученные данные, можно прийти к следующему выводу: полимеры амфотерного типа способны образовывать десорбируемые комплексные соединения с двухвалентными металлами в широком диапазоне pH, что способствует применению полимер-металлических комплексов на основе полиамфолитов в водоочистных технологиях.

#### Библиографический список

1. Molinari R., Argurio P., Poerio T. Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin-co-ethylenediamine) in Cu<sup>2+</sup> removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration. Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries, September 7–11, 2003, Tatranské Matliare, Slovakia. Desalination Journal 162. 2004. 217-228.

2. Copello G. J., Diaz L. E., Campo Dall'Orto V. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto a one step-synthesized polyampholyte: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials. 2012. 374-381.

3. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита. Пат. 2714670 Российская Федерация, МПК<sup>5</sup> C 08 F 8/32, C 08 F 265/02.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (СПбГУПТД)». № 2019121309/22; заявл. 04.07.2019; опубл. 19.02.2020, Бюл. № 5.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ В КАЧЕСТВЕ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ**

Чаус А.Л., Смирнова А.И., Дягилева А.Б.

*Санкт-Петербургский Государственный Университет Промышленных Технологий и Дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [chaus.anzhela@yandex.ru](mailto:chaus.anzhela@yandex.ru)*

## **THE USE OF AN ORGANOMINERAL COMPOSITION AS A FIRE-RETARDANT COATING FOR WOOD**

Chaus A. L., Smirnova A. I., Dyagileva A. B.

*Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Higher School of Technology and Energy*

Огнезащита древесины является одним из профилактических средств горения, которое осуществляется путем нанесения на ее поверхность лаков, красок и эмалей. Особенность огнезащиты деревянных конструкций заключается в создании на поверхности теплоизолирующих слоев, которые выдерживают высокие температуры и непосредственное действие огня, что позволяет замедлить прогревание материала и сохранить конструкции свои функции при пожаре в течение заданного времени, а также переводит древесину в разряд трудногорючих материалов. В связи с этим целью данной работы было получение органоминеральной композиции на основе сульфатного лигнина (СЛ) и минеральной составляющей в виде нефелинового концентрата (НФК), в состав которого входят соединения алюминия и кремния, для эффективной огнезащиты древесины. Данные реагенты обеспечивают высокую адгезию с поверхностью за счет установления связи с матрицей древесины, которая тесно взаимодействует с лигнином, координационно связанным с алюмокремниевой составляющей композиции. Минеральная составляющая обеспечивает защиту от огня и увеличивает механическую прочность.

Органоминеральная структура (ОМС) на основе СЛ и НФК для исследования готовилась методом «мгновенного» смешения, который имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным последовательным приготовлением растворов. Для исследования НФК подготавливали путем его обработки 5%  $H_2SO_4$  для перевода активных составляющих в виде ионов алюминия и кремния в растворенное состояние в соотношении 1:100 мл сухой части к растворителю. Рабочий раствор СЛ с концентрацией 100 мг/л помещали в мерный цилиндр объемом 50 мл, во второй мерный цилиндр – раствор на основе НФК с заданной концентрацией. После смешения растворов

производили регулирование pH с помощью 5N NaOH для создания необходимого значения pH в диапазоне 6-8 единиц. В результате процесса коагуляции СЛ и раствора НФК образуется органоминеральная композиция, которую целесообразно наносить на деревянные образцы с целью защиты поверхности от высоких температур.

Образцы древесины хвойных пород древесины подготовлены для анализа по методу, рекомендуемому в работе [1]. Измельченную древесину (фракция ~ 0.1–0.3 мм) кондиционировали до постоянной влажности при температуре  $(20 \pm 1.5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $50 \div 55\%$ .

Термогравиметрия выполнена с помощью прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Образцы древесины проанализированы в атмосфере аргона при следующих условиях ТГ: скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$  от 30 до  $800^\circ\text{C}$ , масса образца 2-3 мг.

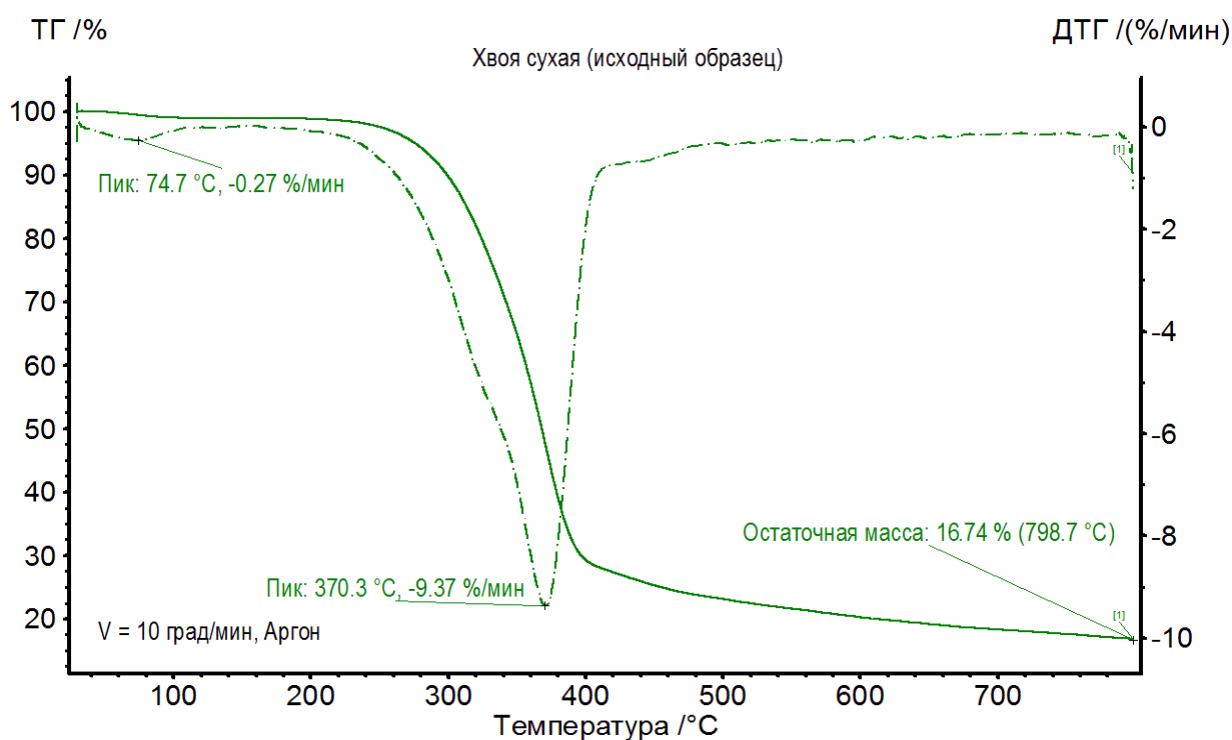


Рис.1. Результаты термического анализа хвойной древесины без обработки

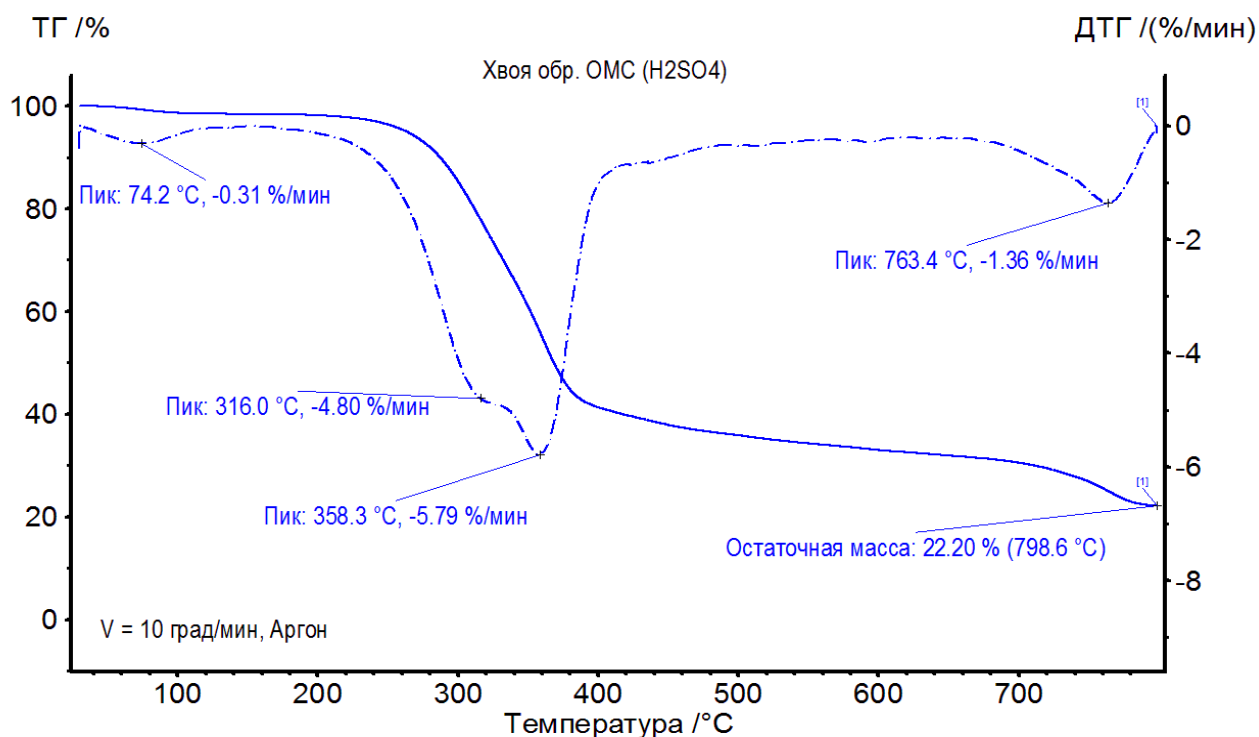


Рис.2. Результаты термического анализа хвойной древесины, обработанной ОМС

На рис. 1 представлены ТГА кривые исходного образца хвойной породы древесины (без обработки), которые показывают наличие трех интервалов деструкции в исследуемом диапазоне температур. На первом интервале до 100 °C происходит потеря влаги, которая составляет не более 5 % по массе. При повышении температуры от 100 °C до 500 °C начинается второй этап деструкции древесины – разложение основных компонентов: гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (200 - 300 °C, 300 – 400 °C и 250 – 500 °C). На этот этап приходятся основные потери в массе: для необработанных образцов 78 %, а для обработанных – 45 %. На заключительном интервале (свыше 500 °C) оканчивается разложение основной массы лигнина и происходит сгорание угля, который был образован на ранних стадиях [2, 3].

Анализируя полученные ТГА кривые (рис.2) у обработанных образцов можно сделать вывод, что распад компонентов проходит при меньшей температуре и с меньшими потерями массы. Снижение температуры и массы в обработанной древесине связано с содержанием кремнийорганических соединений. В процессе обработки кремнийорганическими соединениями образуются длинные цепи, которые будут увеличивать количество горючего углеводорода в образцах, уменьшая время воспламенения древесины, за счет чего реакции разложения компонентов древесины проходят при температурах ниже исходных. Необходимо отметить, что кремнийорганические соединения, входящие в состав НФК, участвуют в карбонизации древесного материала с

образованием коксового слоя, который будет способствовать снижению потерь массы на втором интервале деструкции [4].

На участке с температурным диапазоном 300-360 °С можно увидеть плечо, которое показывает влияние органоминеральной композиции на деструкцию древесины. Изучая данные из работы Терезы Себио-Пуньяль [5], можно предположить, что органоминеральный состав при обработке образует тесные связи с компонентами древесины, поэтому появляется различие в кривых разложения необработанных и обработанных образцов.

Поскольку в составе органоминеральной композиции находятся серосодержащие группы (за счет обработки НФК серной кислотой), а сера начинает выделяться из углей при температуре равной 600 °С, то на последнем интервале в области 700 – 800 °С обработанные образцы имеют пик (рис. 2). Это подтверждается отсутствием изменения массы у необработанной древесины в данном диапазоне (рис.1).

Таким образом, на основе результатов термогравиметрического анализа обработанной древесины органоминеральным составом на основе сульфатного лигнина и нефелинового концентрата отмечено, что при такой подготовке материала происходят изменения в кинетике деструкции хвойных пород, наблюдается способность к сохранению массы образцов, что может свидетельствовать о их устойчивости и способности дополнительной обработки обеспечить защиту древесине во время горения.

#### **Библиографический список**

1. Оболенская А. В. Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов – М.: Экология, 1991. 320 с.
2. Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Анискина А. А. Термический анализ древесины основанных лесобразующих пород средней Сибири // Сибирский лесной журнал. 2015. № 6. С. 17-30.
3. Тютюкова Е.А., Шапченкова О. А., Лоскутова С. Р. Термический анализ древесины лиственницы // Химия растительного сырья. 2017. № 2. С. 89-100.
4. Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б. Применение огнезащитных пропиточных композиций для снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации // Пожаровзрывобезопасность. 2017. Т. 26. №2. С. 22-35.
5. Teresa Sebio-Punal Salvador Naya, Jorge Lopez Beceiro. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. № 109 (3). С. 1163-1167.

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Rh, Ir, Pd ВОЛОКНАМИ ФИБАН ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГМК

Широкая А.А., Дрогобужская С.В., Новиков А.И.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
e-mail: a.shirokaia@ksc.ru*

## SORPTION EXTRACTION OF Rh, Ir, Pd BY FIBAN FROM TECHNOLOGICAL SOLUTIONS

Shirokaya A.A., Drogobuzhskaya S.V., Novikov A.I.

*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences"*

Родий – лидирующий по стоимости металл платиновой группы (МПГ), цена которого в конце 2019 года в России составляла более 300 тыс. рублей за тройскую унцию [1], а по данным на 29 марта 2021 года стоимость унции превысила 2 млн. руб. (27 500 \$). Второе место на рынке платиновых металлов занимает иридий (~6000 \$ за унцию, с начала 2021 года он подорожал на 131 %), а третье – палладий, тройскую унцию которого оценивают в 2600 \$ [2,3,4].

Родий, иридий и палладий входят в группу благородных металлов (БМ), уникальных по своим свойствам, не подвергающихся коррозии и окислению. Переоценить значимость БМ в современном мире практически невозможно. Поскольку палладий и родий применяют в производстве автомобильных катализаторов дожигания выхлопных газов, после ужесточения требований по стандарту Евро-6, спрос на эти металлы вырос. Иридий используют для изготовления электродов свечей внутреннего сгорания и в электронике. Поэтому автопроизводители являются одними их основных потребителей этих металлов. За последние годы производство платиновых металлов стало одной из самых развивающихся отраслей Российской экономики [5].

Однако производство МПГ не покрывает рынок. «Норильский никель» прогнозировал дефицит на рынке палладия в 2021 году в 200 тыс. унций [6]. Следовательно, необходим поиск альтернативных источников сырья. Целесообразна разработка технологий для извлечения этих металлов из вторичных продуктов.

Целью данной работы является изучение сорбционного извлечения родия, иридия и палладия полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 из простых и сложных растворов.

Волокнистые сорбенты были исследованы методом ИК- спектроскопии на спектрофотометре Nicolet 6700 (Thermo scientific, Германия). Установлено наличие amino- и карбоксильных функциональных групп  $-\text{COOH}$ ,  $\equiv\text{N}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ . По данным производителей, волокна ФИБАН устойчивы к агрессивным средам, таким как концентрированные кислоты, и устойчивы при нагревании до  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Диаметр волокон составляет  $\sim 20$  мкм, что соответствует гранулированному сорбенту с размером пор 300 меш.

Эксперименты по изучению процессов сорбции Rh, Ir, Pd волокнистыми сорбентами ФИБАН проводили на модельных растворах, приготовленных из солей:  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ . Значение pH регулировали введением растворов NaOH и HCl и контролировали на pH-метре-иономере Эксперт-001 со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Сорбцию проводили в статических условиях при постоянном перемешивании на лабораторной установке LOIP LS 110 со скоростью 125 об/мин. Определение концентраций элементов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Изучена кинетика сорбции на модельных кислых растворах, установлено, что время полусорбции для Rh, Ir, Pd составляет несколько минут. В хлоридных и хлоридно-сульфатных системах извлечение ионов этих металлов происходит довольно полно при сорбции волокнами ФИБАН АК-22 ( $R > 90\%$ ), а при использовании ФИБАН А-5 значительное влияние на извлечение Rh, Ir, Pd оказывает наличие сульфат-ионов, при этом наблюдается снижение степеней извлечения до  $R \sim 40\%$ . Значительное влияние на извлечение палладия оказывает наличие нитрат-ионов в растворе при использовании любой модификации волокон ФИБАН. Отмечено, что концентрация нитрат-ионов в растворе  $3\text{ моль/дм}^3$  максимально препятствует сорбции палладия, причем, при увеличении концентрации хлорид-иона до аналогичной концентрации степень сорбции палладия возрастает.

Сорбцию родия, иридия и палладия из сложных систем – технологических растворов горно-металлургического комбината (ГМК) (табл. 1.) проводили в аналогичных условиях, как с модельными растворами. Кислотность растворов варьировали: исходная - pH 1- pH 3, но изменение этого показателя в некоторых случаях приводит к образованию осадка, поэтому основные эксперименты проводили с растворами при исходной кислотности. В подобных системах с большим содержанием матричных элементов – цветных металлов,



концентрация которых могут быть на несколько порядков выше, чем целевых элементов, эффективность сорбции ниже, но волокна ФИБАН обладают функциональными группами, которые способны образовывать прочные соединения с металлами платиновой группы. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1

Состав технологических растворов ГМК

Элемент	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rh	Ir	Pd
Концентрация	г/дм <sup>3</sup>					мг/дм <sup>3</sup>		
Раствор 1	4,5	2,2	86	4,7	6,5	0,15	1,9	0,010
Раствор 2	4,2	1,8	86	28,2	0,02	1,18	0,03	0,09
Раствор 3	18	4,4	175	43,6	0,02	3,6	0,24	0,59
Раствор 4	17	4,4	172	42,0	0,10	3,6	0,24	1,18
Раствор 5	0,0033	0,0032	0,18	0,25	-	0,019	0,034	0,0002

Таблица 2

Степени извлечения родия, иридия и палладия из сложных растворов ГМК

Элемент	Rh	Ir	Pd
Волокно	Раствор 1, R, %		
ФИБАН А-5	64±3	59±3	63±4
ФИБАН АК-22 (1)	86±6	62±3	73±5
ФИБАН АК-22 (2)	72±5	61±3	78±5
	Раствор 2, R, %		
ФИБАН А-5	13±4	21±1	37±4
ФИБАН АК-22 (1)	16±4	48±2	43±2
ФИБАН АК-22 (2)	17±3	52±6	44±2
	Раствор 3, R, %		
ФИБАН А-5	15±4	12±4	32±6
ФИБАН АК-22 (1)	26±3	36±4	32±4
ФИБАН АК-22 (2)	26±3	35±3	33±4
	Раствор 4, R, %		
ФИБАН А-5	9±4	7±3	27±3
ФИБАН АК-22 (1)	28±5	39±3	33±4
ФИБАН АК-22 (2)	25±4	35±4	31±2
	Раствор 5, R, %		
ФИБАН АК-22 (1)	84±5	94±2	99±1
ФИБАН АК-22 (2)	86±4	95±2	99±1

Примечание: время контакта фаз – 2 часа, t=21±2 °С, Т:Ж = 1:100

Установлена высокая эффективность полиакрилонитрильных волокон ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 с амино- и карбоксильными группами для сорбционного извлечения Rh, Ir, Pd из растворов с высоким содержанием цветных металлов (медь, никель, кобальт, железо). Установлено, что сорбент ФИБАН АК-22 более эффективен для извлечения родия, иридия и палладия. Степени извлечения родия при суммарной концентрации цветных металлов 100 г/дм<sup>3</sup> в слабокислой среде составляет 79±6 %, иридия - 62±3 %, палладия - 76±5 %. С увеличением концентрации матричных элементов до 120 г/дм<sup>3</sup> в кислой среде, родий извлекается на 17±4 %, иридий на 50±4 %, а палладий - 33±4 %. Причем, при сорбции волокнами ФИБАН А-5, эти значения ниже в среднем на 10 % отн. При максимальной концентрации цветных металлов (240 г/дм<sup>3</sup>) в растворах, содержащих родий, иридий и палладий извлечение волокнами ФИБАН АК-22 происходит также более полно, чем извлечение волокнами ФИБАН А-5 и составляет для родия 26±5 % и 12±4 %, для иридия - 36±4 % и 9±4 %, для палладия - 32±4 % и 30±5 % соответственно. При извлечении этих элементов из растворов с общим содержанием меди, никеля, кобальта, железа 0,5 г/дм<sup>3</sup>, степени извлечения составляют 84-99 %.

Изучено сорбционное извлечение родия, иридия и палладия волокнами ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22 из простых и сложных растворов. Показана возможность волокна ФИБАН АК-22 более полно извлекать целевые компоненты из сложных растворов с высоким содержанием цветных металлов (меди, никеля, кобальта, железа и цинка), установлено, что при концентрации цветных металлов 0,5 г/дм<sup>3</sup> металлы платиновой группы можно извлечь практически полностью, а с повышением концентрации матричных элементов (на 3-4 порядка выше концентрации МПГ) создается избыточная конкуренция, что не позволяет при однократном проведении сорбции получить максимальные степени извлечения. Также отмечено негативное влияние наличия сульфат-ионов и высокой кислотности сложного раствора промышленного предприятия ГМК на процесс сорбционного извлечения родия, иридия и палладия.

#### **Библиографический список**

1. Цены – родий [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://economicdata.ru/> (дата обращения: 21.12.2019 г.)
2. Мировая цена на родий [Электронный ресурс] - Режим доступа: [https://gold-silver.com.ua/rhodium/price\\_rhodium](https://gold-silver.com.ua/rhodium/price_rhodium) (дата обращения: 29.03.2021 г.)
3. Спот цены. Джонсон Матти фиксинг [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.economicdata.ru/additional> (дата обращения: 29.03.2021 г.)
4. Динамика мирового спот-рынка драгоценных металлов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.metaltorg.ru/sources/precious> (дата обращения: 29.03.2021 г.)

5. Беневольский Б.И., Вартанян С.С. Основные направления освоения и развития минерально-сырьевой базы благородных металлов // Разведка и охрана недр, 2013. № 4. С. 23–27

6. «Норникель» прогнозирует сбалансированность рынка палладия в 2021 г. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.finanz.ru/novosti> (дата обращения 18.01.2021 г.)

**УДК 661.7**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ В ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ АЦЕТОН-МЕТАНОЛ**

Якутин Р.И., Бурачук А.С., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.

*МИРЭА – Российский технологический университет*

*email: [letzte@bk.ru](mailto:letzte@bk.ru)*

## **PERFORMANCE INVESTIGATION OF HEAT PUMP-ASSISTED EXTRACTIVE DISTILLATION OF AN ACETONE-METHANOL MIXTURE**

Yakutin R.I., Burachuk A.S., Anokhina E.A., Timoshenko A.V.

*MIREA – Russian technological university*

Ректификация – основной метод разделения смесей в технологии основного органического и нефтехимического синтеза, позволяющий получать компоненты смеси высокой степени очистки. Несмотря на широкое применение в промышленности благодаря ряду преимуществ перед другими методами разделения, главным недостатком процесса остаётся высокий уровень энергопотребления [2].

Ацетон и метанол находят широкое применение в промышленности в качестве растворителей. Бинарная система ацетон-метанол представляет собой азеотропную смесь с минимумом температуры кипения при содержании ацетона, равном 86,3% масс., для разделения которой требуется применение специальных методов ректификации [4]. Наиболее подходящий метод разделения данной смеси – экстрактивная ректификация (ЭР) с водой в качестве экстрактивного агента (ЭА) [5].

Один из передовых способов снизить энергопотребление процесса ЭР заключается в применении тепловых насосов (ТН). Проведенные авторами [6] расчеты показывают, что применение ТН позволяет снизить энергозатраты на разделение азеотропных смесей вплоть до 65%. Авторами [7] исследована эффективность применения механических ТН в процессе ЭР смеси ацетон-метанол: снижение энергозатрат в варианте с частичной декомпрессией пара

составляет 40%. В работе [8] определена эффективность применения ТН различного типа в ЭР смеси изобутиловый спирт-изобутилацетат с н-бутилпропионатом в качестве ЭА. Снижение энергопотребления схемы с внешним тепловым насосом открытого типа составляет 39,6%, с внутренним – 44%. Несмотря на возросший интерес исследователей к применению тепловых насосов в процессах ректификации остается неисследованным вопрос о зависимости эффективности применения ТН от состава исходной смеси.

Цель настоящей работы – исследовать зависимость эффективности применения ТН в процессе ЭР смеси ацетон-метанол с водой от состава исходной смеси.

Моделирование и оптимизация рабочих параметров двухколонного комплекса экстрактивной ректификации смеси ацетон-метанол с водой (табл.1) осуществлены в программном комплексе Aspen Plus V10.

Описание парожидкостного равновесия выполнялось моделью NRTL-RK с параметрами из базы данных Aspen Plus.

Расчёты в проектно-проверочном варианте проводились на 1000 кг/ч исходной смеси трёх составов: 20, 50 и 86,3 % масс. ацетона. Качество продуктового потока ацетона задано 99,5% масс. (ГОСТ 2768-84), метанола – 99,95% масс (ГОСТ 2222-95). Концентрация воды в потоке регенерированного ЭА составляла 99,9 масс. %.

Давление верха в колоннах ЭР и КР принято 101,3 кПа. Рассматривались реальные тарелки с КПД равным 0,65 и гидравлическим сопротивлением одной тарелки 0,5 кПа. Оптимальные параметры представлены в таблице 1. Для всех составов эффективность колонн комплекса ЭР составила 58 тарелок в ЭК и 38 тарелок в КР. Температура входящего в ЭК потока ЭА равна 60 °С.

Таблица 1

Оптимальные рабочие параметры схем ЭР.

Состав, % масс. ацетона	Колонна	$N_F/N_{ЭА}$	R	Расход ЭА, кг/ч	$Q_{кип}$ , кВт	$\Sigma Q$ , кВт
20,0	ЭК	18/35	8,39	997,1	308	916
	КР	-/29	1,44		608	
50,0	ЭК	23/41	3,46	996,1	359	772
	КР	-/28	1,62		413	
86,3	ЭК	27/45	2,73	1022,3	510	702
	КР	-/23	3,46		192	

В двухколонном комплексе ЭР возможно 4 способа интеграции теплового насоса (рис 1.а-г).

1. паровой поток колонны ЭР (ЭК) обогревает куб данной колонны (ЭК-ЭК).
2. паровой поток ЭК обогревает куб колонны регенерации КР (ЭК-КР).

3. паровой поток колонны регенерации (КР) обогревает куба ЭК (КР-ЭК).

4. рекуперация между паровым потоком КР и её кубом (КР-КР).

Исследована зависимость коэффициентов эффективности от состава для 4-х вариантов ТН.

Принцип работы ТН заключается в рекуперации тепла парового потока, который сжимается в компрессоре и направляется на обогрев потока кубовой жидкости в теплообменник, где конденсируется. Сконденсированный поток разделяется на два: продуктовый поток дистиллята и поток флегмы.

Конструктивные параметры колонн в схемах с ТН аналогичны параметрам соответствующих колонн традиционной схемы (табл. 1), что является преимуществом применения ТН.

Согласно результатам исследований [1], оптимальный режим работы ТН достигим при минимальной разнице температур парового и кубового потоков. Чтобы достичь оптимальный режим работы схем ЭР с ТН по критерию минимальных энергозатрат необходимо определить давление парового потока на выходе из компрессора (табл. 2). Выбор произведен таким образом, чтобы температура сконденсированного потока пара обеспечила необходимую движущую силу теплообмена.

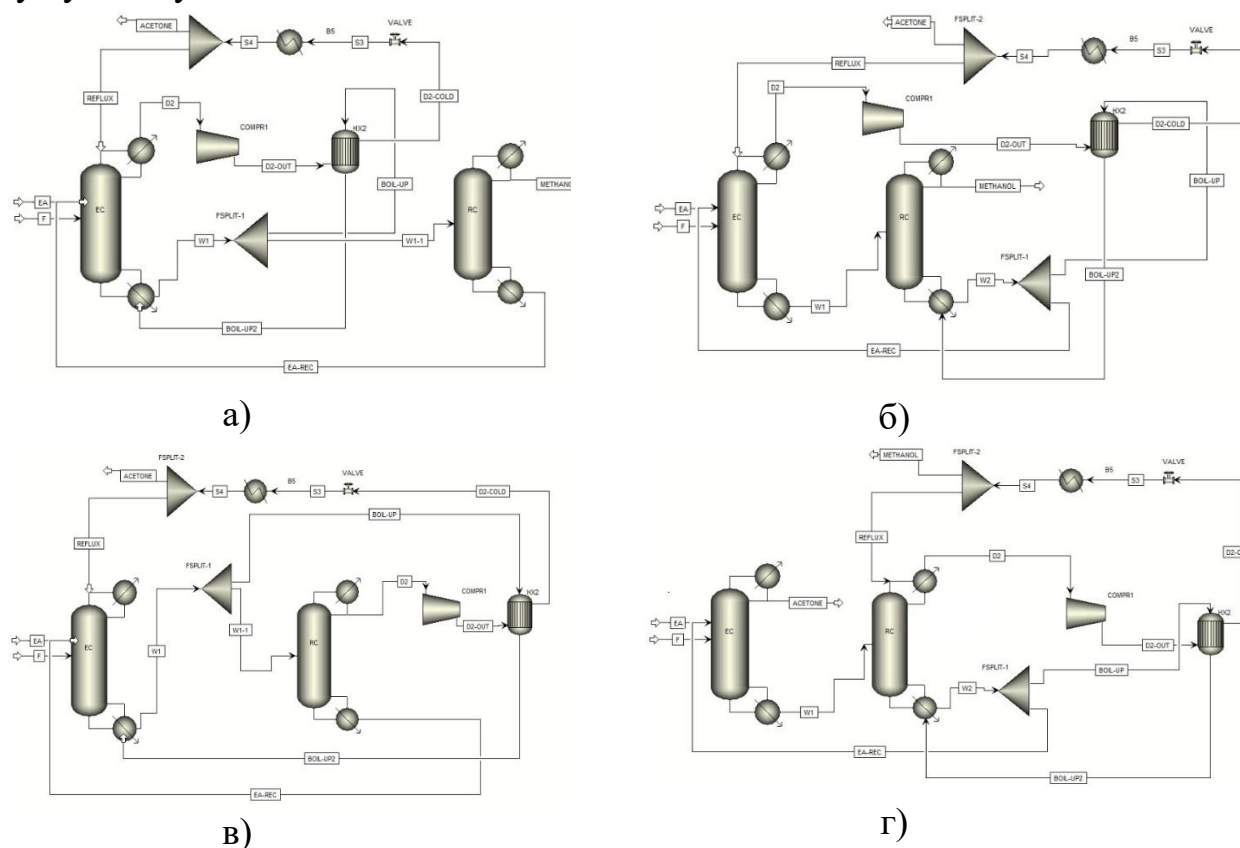


Рис.1. Принципиальные схемы ЭР с ТН по варианту: а) ЭК-ЭК, б) ЭК-КР, в) КР-ЭК, г) КР-КР.

Таблица 2

Оптимальное давление паровых потоков на выходе из компрессора (кПа).

Состав/Вариант ТН	ЭК-ЭК	ЭК-КР	КР-ЭК	КР-КР
20,0	370	475	327	558
50,0	400	551	359	558
86,3	470	555	455	558

Принято, что 1 кВт электроэнергии на привод компрессора эквивалентен 3,5 кВт энергии греющего пара на обогрев кипятильников [8]. Значения приведенных затрат (табл. 3) получены по формуле:

$$Q_{\text{прив.}} = Q_{\text{кип.}} + 3,5 * W_{\text{компр.}}$$

Таблица 3

Значения приведенных энергозатрат (кВт) для исследуемых схем.

Состав/Вариант ТН	Трад. схема	ЭК-ЭК	ЭК-КР	КР-ЭК	КР-КР
20,0	916,4	794,6	754,3	850,6	984,0
50,0	772,0	639,7	688,2	594,7	648,3
86,3	702,0	553,7	648,5	507,8	653,6

В рамках работы выполнено моделирование и оптимизация схем экстрактивной ректификации смеси ацетон-метанол с водой для 3-х составов исходной смеси. Смоделированы 4 варианта схемы с тепловым насосом.

Исследована зависимость эффективности ТН от состава потока питания. Экономия энергозатрат для варианта ЭК-ЭК увеличивается линейно, для варианта ЭК-КР – снижается при увеличении концентрации ацетона в исходной смеси. При этом для вариантов ЭК-ЭК и КР-КР существует максимум при содержании 50% масс. ацетона в исходной смеси (табл. 3). Наиболее энергосберегающим вариантом является ЭК-КР для состава 20% масс. ацетона и КР-ЭК для составов 50% и 86,3% масс. ацетона (табл. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00314).

#### Библиографический список

1. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2013. т. 8. № 5. С. 3-19.
2. Gil I.D., Botia D.C., Ortiz P., Sanchez O.F. Extractive distillation of Acetone/Methanol mixture using water as entrainer // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009. 48(10). P. 4858-4865.
3. Анохина Е.А., Сидорова Ю.И., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол с водой в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Вестник МИТХТ. 2011. т. 6. № 5. С. 118-124

4. Knapp J.P., Doherty M.F. Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences // *AIChE J.* 1990. V. 36. № 7. P. 969–984.
5. You. X., Rodriguez-Donis. I., & Gerbaud. V. Reducing process cost and CO<sub>2</sub> emissions for extractive distillation by double-effect heat integration and mechanical heat pump // *Applied Energy.* 2018. V.166. P. 128–140.
6. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт-изобутилацетат с бутилпропионатом // *Тонкие химические технологии.* 2020. 15(4). С 14-29.

## **2. Промышленная экология**



## **РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПРИ ВОДОПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Губина С.В., Морева Ю.Л., Лоренцсон А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [sophia.v.gubina@gmail.com](mailto:sophia.v.gubina@gmail.com)*

## **DEVELOPMENT OF ENERGY AND RESOURCE SAVING MEASURES FOR WATER USE FOR MILK PROCESSING ENTERPRISES**

Gubina S.V., Moreva Y.L., Lorenzson A.V.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

В настоящее время в Российской Федерации происходит повсеместное расширение действующих и строительство новых предприятий молочной промышленности. Производство всех ключевых видов молочной продукции в 2020 году показало рекордный за всю историю современной России рост. Однако, увеличение производства означает также увеличение потребления энергии и ресурсов, что негативно сказывается на экономике производства.

С целью сокращения энергоресурсопотребления на смену традиционным технологиям приходят новые, которые, к тому же, позволяют снижать экологическую нагрузку на окружающую среду, а также возникает возможность производства новых продуктов.

Расход сточных вод, сбрасываемых предприятием, составляет 80-85% от расхода потребляемой свежей воды. Удельное водопотребление зависит от ассортимента выпускаемой продукции и от загрузки производственных мощностей предприятия. В целом водопотребление молочных предприятий составляет от 4,2 до 7 м<sup>3</sup>/т перерабатываемого молока. Минимальное суточное потребление воды составляет 100 м<sup>3</sup>, а максимальное – 2900 м<sup>3</sup>.

С целью сокращения как водопотребления, так и потребления энергии и ресурсов (напр., реагентов), снижения стоимости и продолжительности процесса мойки оборудования, компанией Calvatis GmbH предложена новая оригинальная технология одностадийной очистки оборудования цехов приемки сырого молока и автомолцистерн. Основные этапы процесса: предварительное ополаскивание оборудования водой, одностадийная мойка средством «Калгонит SN 578» и финальная промывка водой. Полностью исключенная из процесса мойки стадия щелочной обработки, а также отсутствие еще одного

ополаскивания водой и дополнительной дезинфекции позволяют снизить расходы на моющие средства, воду, энерго- и трудозатраты, а также нагрузку на системы водоотведения, сократив количество отводимых сточных вод.

Препарат гарантированно обеспечивает хорошие результаты по микробиологической оценке при следующих режимах:

- концентрации – не менее 0,6-0,7 % по препарату;
- температуре рабочих растворов – не менее 60°C;
- экспозиции – не менее 8 минут.

Состав реагента: азотная кислота, перекись водорода, детергенты, растворители [1].

С целью повышения общей эффективности технологического процесса на предприятиях устанавливаются различные средства автоматизации. Точность и время отклика датчиков способствуют повышению производительности за счет обеспечения более точного управления процессом производства. Анализ датчиков за уровнем молока приведен на рис. 1






					
	№1	№2	№3	№4	№5
Гигиеническое исполнение 3-А	да	нет	нет	да	да
Совместимость с процессами CIP/SIP	да	да	нет	нет	да
Нечувствительность к налипаниям	нет	нет	нет	нет	да
Срабатывание- отстройка на пену	нет	нет	нет	нет	да
Высокое быстродействие	нет	нет	да	да	да

Рис. 1 . Датчики, предлагаемые для контроля уровня молока в резервуарах по критериям применимости: 1 - ДС/ДУ(Овен), 2 - DG(Индукция), 3 - ВВЕ (Сенсор), 4 - Nivoswitch (Нивелко), 5 - CleverLevel (Baumer)

Имея более привлекательную стоимость, отечественные датчики нуждаются в постоянном контроле, технологическом обслуживании и уступают импортным по целому ряду показателей. В данном случае на первом месте стоит эффективность работы данного вида оборудования и наиболее перспективными являются датчики фирмы Baumer.

С целью максимально полного использования входящего сырья и сокращения степени загрязненности сточных вод, а также отходов производства необходимо рассматривать технологии, заключающиеся в максимальном извлечении веществ, представляющих собой потери сырья или продукции, с последующим их возвратом в технологический процесс или иным использованием.

На молочном производстве с большим ассортиментом производимой продукции обычно образуется большое количество сыворотки, которая в

большинстве случаев уходит с производства вместе со сточными водами, и лишь незначительное количество используют для производства вторичных продуктов. Однако, существует ещё несколько направлений использования молочной сыворотки на производстве:

- как сырье для биоэнергетического и биохимического производства (производство биотоплива, электроэнергии, хим. товаров (карбоновые кислоты, белки, биополимеры) путем анаэробного сбраживания в биореакторах [2];

- производство микробных топливных элементов (MFC) [3];

- производство летучих жирных кислот, которые используются для производства кормов для рыб, удобрений, косметической продукции, а также могут использоваться для получения биогаза и т.д. [4];

- внесение на пастбища и поля осадков сточных вод, включающих в себя сыворотку, способствует, за счет присутствующих в сточных водах Al, Ca и Fe, поддержанию P-индекса, повышая биодоступность P для растений, а также обеспечивает возможность сбалансированного внесения биологических и химических удобрений для удовлетворения потребности в таких питательных веществах для сельскохозяйственных культур, таких как N, P, K и S [5];

- производство БАДов и спортивного питания на основе сухой молочной сыворотки, полученной методом распылительной сушки [6].

На сегодняшний день существуют варианты восстановления технологической воды из молочной сыворотки. В результате анализа возможных способов переработки молочной сыворотки перспективным является процесс переработки в две стадии (рис.2): 1) методом ультрафильтрации с целью концентрирования высокомолекулярных компонентов; 2) методом обратноосмотического концентрирования пермеата ультрафильтрации с целью извлечения лактозы.

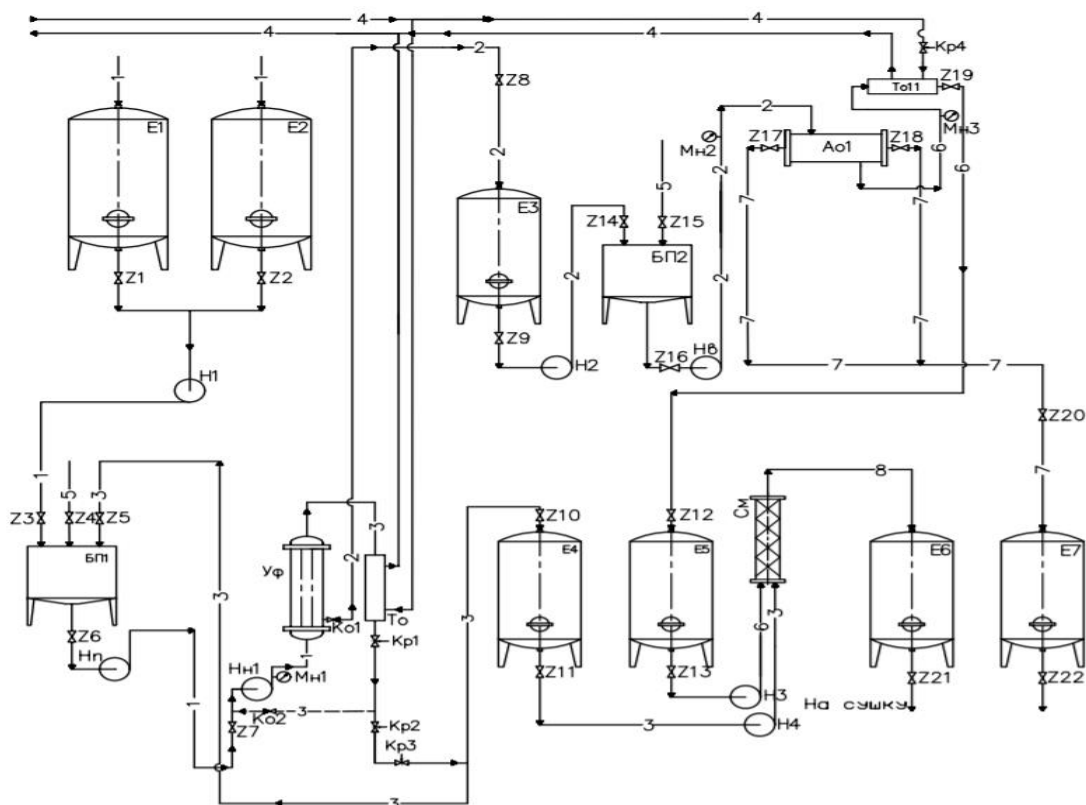


Рис.2. Технологическая схема линии переработки молочной сыворотки: 1 – исходная сыворотка; 2 – раствор лактозы; 3 – белковый концентрат; 4 – холодная вода; 5 – раствор для мойки; 6 – концентрат лактозы; 7 – чистая вода; 8 – концентрированная сыворотка; УФ – установка ультраfiltrации; ОО – установка обратного осмоса; То – теплообменник; См – смеситель [7].

По результатам исследований УФ разделения молочной сыворотки: скорость потока сыворотки над поверхностью мембраны и должна быть не менее 1,5 м/с; рабочее давление должно находиться в пределах  $P = 0,3$  МПа; не требует повышения температуры выше окружающей среды, т. е. его желательно проводить при  $t = 20 \pm 5$  °С; целесообразно осуществлять до концентрации высокомолекулярных веществ  $C = 8$  % ВМВ (пропорция концентрата ВМВ и пермеата составляет 1/10); керамическая мембрана КУФЭ (0,01) может быть рекомендована как наиболее предпочтительная для разделения молочной сыворотки по сравнению с другими УФ мембранами.

Параметры для проведения процесса обратного осмоса: рабочее давление в процессе ОО должно быть в пределах  $P = 2,0$ – $2,4$  МПа для концентрации  $C = 5$ – $15$  % СВ и  $P = 3,8$ – $5,0$  МПа для  $C = 15$ – $22$  % СВ; не требует повышения температуры выше окружающей среды, т. е. процесс желательно проводить при  $t = 20 \pm 5$  °С; эффективно использовать до концентрации сухих растворенных веществ (лактоза)  $C = 20$  % СВ; целесообразно осуществлять с применением мембраны МГА-80П, при этом сыворотка обессоливается примерно на 20 % [7].

Другим решением по ресурсосбережению при водопользовании является увеличение количества оборотных вод за счет эффективной очистки производственных стоков. В работе было проведено исследование коагуляционной очистки производственных сточных вод методом пробного коагулирования в широком диапазоне рН и доз коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$ . Модельная сточная вода готовилась 100 кратным разбавлением молока, коагуляция осуществлялась методом «мгновенного» смешения коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  с водой. рН корректировали введением 0,1N NaOH. Эффективность очистки воды оценивали по величине оптической плотности.

По результатам исследований построили график зависимости эффективности очистки модельной воды от рН растворов  $\Xi = f(\text{pH})$  при разных дозах коагулянта (рис. 3).

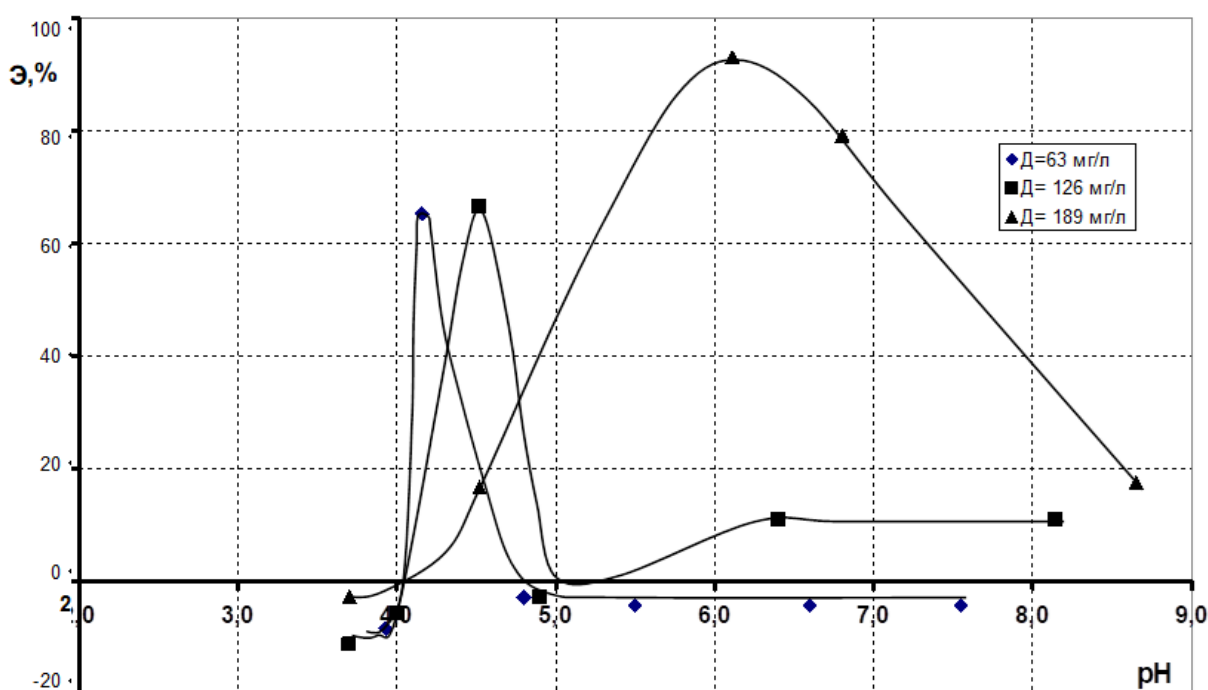


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки воды от рН при разных дозах коагулянта

Из графика видно, что наилучший результат очистки достигается при дозе коагулянта равной  $189 \text{ мг/дм}^3$  при  $\text{pH} = 5,5 - 7$ . В этом случае эффективность очистки составляет Э 80-90 %.

Таким образом, в результате использования на производстве современных реагентов, установки чувствительных приборов АСУТП, реализации экономически обоснованных технологий по утилизации сыворотки, а также выборе оптимальных условий коагуляционной очистки сточных вод, на молокоперерабатывающих предприятиях обеспечиваются наилучшие условия по увеличению количества оборотной воды, сокращению использования свежей питьевой воды.

### Библиографический список

1. Калгонит СН 578. ООО "КАЛВАТИС" [Электронный ресурс] // 1. Калгонит СН 578, URL: <http://www.klitech-m.ru/product/kalgonit-sn-578/> (дата обращения: 28.03.2021).
2. Fabiano Asunisa, Giorgia De Gioannis, Paolo Dessì etc. The dairy biorefinery: Integrating treatment processes for cheese whey valorization. *Journal of Environmental Management*, Volume 276, 15 December 2020, 111240.
3. Payel Choudhury, Rup Narayan Ray etc. Kinetics and performance evaluation of microbial fuel cell supplied with dairy wastewater with simultaneous power generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, Available online 1 September 2020.
4. Nilay Elginöz, Merve Atasoy, Göran Finnveden, Zeynep Cetecioglu. Ex-ante life cycle assessment of volatile fatty acid production from dairy wastewater. *Journal of Cleaner Production*, Volume 269, 1 October 2020, 1222671, 122267.
5. S.M. Ashekuzzaman, Patrick Forrester, Karl G. Richards, Karen Daly, Owen Fenton. Grassland Phosphorus and Nitrogen Fertiliser Replacement value of Dairy Processing Dewatered Sludge. *Sustainable Production and Consumption*, Volume 25, January 2021, Pages 363-373.
6. Л.А. Остроумов, Д.В. Позняковский, А.Г. Храмцов. Разработка технологии продуктов спортивного питания на основе молочной сыворотки. *Ползуновский вестник* №2/2 2012. – 181 с.
7. Тихонов С.Л., Лазарев В.А., Муратов А.А. Безотходная мембранная технология переработки молочной сыворотки// *Индустрия питания* №1, 2017. – 60 с.

### УДК 665.77

## ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Еремин И.С., Гулиева Л.Э., Федоров В.О.

*Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина  
e-mail: eremin.ivan.s@mail.ru*

## TECHNOLOGIES FOR PROCESSING OILY WASTE TO OBTAIN SECONDARY MATERIAL RESOURCES

Eremin I.S., Guliyeva L.E., Fedorov V.O.

*Gubkin Russian State University of oil and gas (national research university)*

На сегодняшний день человечество добывает огромное количество нефти. Этот факт влечёт за собой не только блага в виде нефти и всех её составляющих, но и негативные последствия в виде нефтесодержащих отходов нефтегазовой отрасли. Объёмы отходов все время растут. Основная масса нефтесодержащих отходов образуется в ходе бурения скважин, подготовке и очистки нефти от механических примесей, при очистке стенок танкеров и

резервуаров, в ходе ремонтных работ и обслуживания установок, при разливах нефти.

Основная проблема переработки отходов нефтяной промышленности состоит в сложности создания унифицированного метода для их ликвидации. Поэтому авторами проведена классификация нефтесодержащих отходов, а также предложен комплексный подход по их переработке. Поэтому целью работы авторов стало провести классификации нефтесодержащих отходов, а также предложить комплексный подход по их переработке.

Классифицировать нефтесодержащие отходы достаточно сложно, так как каждый отход обладает уникальным составом и отличается по своим реологическим и физико-химическим характеристикам, поэтому существующий классификатор не полностью отражает информацию о их свойствах.

Нефтесодержащие отходы возможно классифицировать по источникам их образования:

1) При бурении скважин: буровой шлам, отработанные буровые технологические жидкости, буровые сточные воды;

2) Добыча нефти и газа: нефтешлам, жидкие отходы с высоким содержанием нефтепродуктов, отработанные масла, нефтезагрязненные почвы и грунты, сточные воды;

3) Транспортировка и хранение: асфальтосмолопарафиновые отложения, резервуарные и танкерные нефтешламы, нефтесодержащие воды, подземные загрязнения под объектами хранения;

4) Переработка нефти и газа: нефтешлам прудов шламонакопителей, нефтешламы зачистки резервуаров, кубовые остатки процессов нефтепереработки, промывочные жидкости, смазочные материалы, нефтесодержащие осадки из очистных сооружений, водонефтяные эмульсии, кислые гудроны;

5) Ликвидация разливов нефти: нефтезагрязненный грунт, водонефтяные эмульсии, отработанные средства для ликвидации разливов нефти.

Когда проблема накопления нефтесодержащих отходов стала приобретать глобальный характер, было разработано несколько методов их переработки и утилизации. Практически все используемые методы были направлены на уничтожение отходов, а не на их переработку. Но, после уничтожения отходов могут появиться дополнительные отходы в виде газовых выбросов, недогоревших, недомытых или непрореагировавших остатков. Почти все способы переработки нацелены либо на разделении отходов на составляющие фазы, либо на его уничтожение, и только малая доля методов направлена на

переработку до безопасных или коммерческих продуктов, поэтому, существующие методы переработки или утилизации классифицируют на [1-4]:

- Механический метод включает использование механической и вакуумной техники;
- Физический метод включает такие операции, как отстаивание, разделение, фильтрацию и центрифугирование.
- Физико-химические методы включают процессы флотации, флокуляции, коагуляции, сорбции, экстракции, ионного обмена.
- Химический метод подразумевает использование различных реагентов.
- Биологический метод переработки основан на использовании микробиологических культур.

Желаемая цель переработки нефтяных отходов – это получение из них коммерческих материальных ресурсов, которые образуются в результате реализуемого процесса. Предлагаемая авторами технологическая схема переработки нефтесодержащих отходов (рис. 1), включает в себя отходы с разных объектов, которые смешиваются в прудах накопителях. После смешивания отходов с помощью трикантера возможно разделить гомогенизированный нефтесодержащий отход на составные фазы. Потому результатом сепарации является стабильная углеводородная масса (нефть), которую возможно использовать на НПЗ, вода идет в оборот на пруды, а кек (твердая фаза) выводится на площадки, где путем аэрации в нем окисляются остатки углеводов до требуемых параметров.

Производительность схемы непостоянна, так как она зависит от состава и концентраций нефтесодержащих отходов, а также от источников их образования. Отходы поступают на переработку после добычи, переработки, транспортировки, хранения нефти, сбора разливов с почвы или водоемов и т.д.

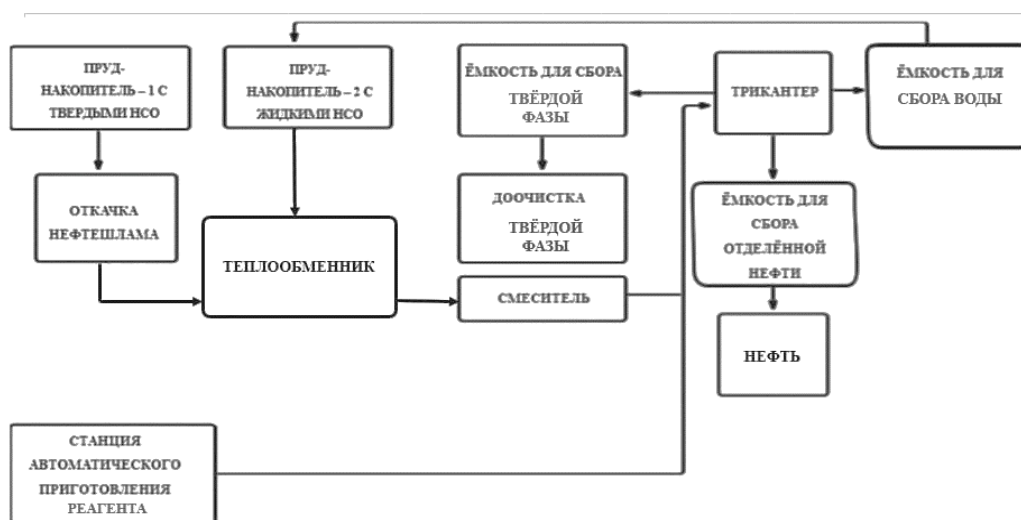


Рис. 1. Схема переработки НСО



К сожалению, на сегодняшний день нет универсальной технологии, которая могла бы эффективно решить все проблемы с нефтесодержащими отходами. Создание новых или более результативных технологий для переработки нефтесодержащих отходов связано с большими научно-исследовательскими работами, инженерными изысканиями, конструкционными проектами и опытно-промышленными испытаниями. Преимущественно, чтобы новые технологии состояли из комплекса современных аппаратов, которые будут работать в единой последовательной технологической цепи и обеспечивать максимальную переработку отходов. Применение комплексного подхода, является по нашему мнению перспективным направлением, которое в будущем позволит эффективно перерабатывать нефтесодержащие подходы.

#### **Библиографический список**

1. Мещеряков, С.В. Нефтесодержащие отходы как полезный ресурс / С.В. Мещеряков, И.С. Еремин // Энергетическая политика. – 2020. - № 6. – С. 88 - 95.
2. Ахметов, А.Ф. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения / А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, И.А. Мустафин// Прикладные и академические исследования. – 2011.- Т.9 - № 3. – С. 98 – 101.
3. Мещеряков, С.В. Реагентно-ультразвуковая интенсификация процесса седиментации поверхностных стоков на нефтеперекачивающих станциях / Мещеряков С.В., Гонопольский А.М., Муллакаев М.С., Половков С.А., Николаева А.В. // Экология и промышленность России. - 2018. - Т. 22. - № 2. С. 8-12.
4. Коваленко, Н. А. Химические методы количественного анализа: учеб.-метод. пособие по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко. – Минск : БГТУ, 2007. – 84 с.

**УДК 628.5+661.183.1**

## **ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В ТЕХНИКЕ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

*Шанова О.А., Жердева Е.В.*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: [elizavetazerdeva473@gmail.com](mailto:elizavetazerdeva473@gmail.com)*

## **THE PROBLEMS OF USING MODERN CARBON SORBENTS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION**

*Shanova O.A., Zherdeva E.V.*

*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design  
Higher School of Technology and Energy*

Одним из направлений развития экозащитных технологий является синтез и модификации эффективных адсорбентов. К числу таких сорбентов можно отнести углеродные нанотрубки, углеродные волокна, углеродные ткани, углеродные молекулярные сита и др.[1]. Однако, наряду с ростом производства и применения композитных углеродных материалов, всё актуальнее стоит проблема обеспечения качества окружающей среды как при производстве углеродных волокон, так и при их эксплуатации, а также обращение с отходами производства и потребления данных материалов

На сегодняшний день группа углеродных сорбентов, представленных волокнами активированного угля (АУВ), которые могут предлагаться на рынке в различных вариантах, например, в виде нитей, тканей, лент, волокон и нетканых материалов, стала очень популярной в практике охраны окружающей среды. Из-за большой удельной поверхности и небольшого диаметра волокна (обычно 10-20 мкм) АУВ нашли широкое применение в адсорбционных и каталитических процессах.

В зависимости от типа прекурсора и активаторов основные характеристики пористой структуры углеродных волокон находятся в следующих диапазонах [2]: удельная поверхность (по БЭТ) –  $599 \div 2797 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер микропор –  $0,5 \div 1,3 \text{ нм}$ , объём микропор –  $0,13 \div 0,86 \text{ см}^3/\text{г}$ , суммарный объём пор –  $0,64 \div 1,74 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Согласно современным исследованиям, более высокая эффективность сорбции АУВ по сравнению с обычными углями связана не только с указанными выше параметрами, но и с особенностями их строения, так как в одной единице их объема содержится большое количество мезопор и микропор. Поскольку микропоры расположены на внешней поверхности и перпендикулярны оси волокна, это дает им преимущество перед гранулированными углеродными сорбентами и обеспечивает повышенную кинетическую активность АУВ [1].

В настоящее время углеродные волокна успешно эксплуатируются в оборонной промышленности, аэрокосмической отрасли, в машиностроении, нефтехимии, энергетике, медицине и других отраслях, причем, по данным МНИАП чётко прослеживается тенденция роста производства АУВ (рис.1).

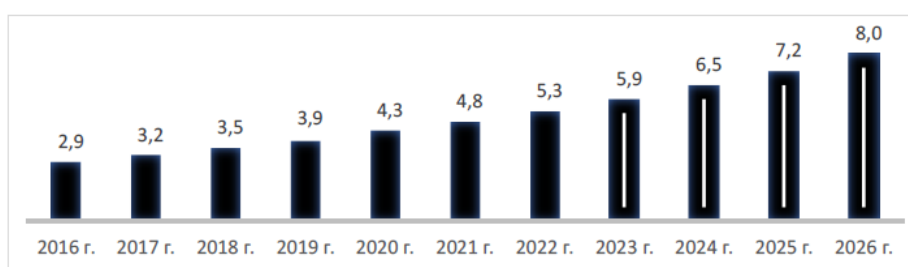


Рис. 1. Прогноз динамики мирового рынка углеродного волокна, \$ млрд.

Среди ведущих российских компаний на рынке производства углеродных волокон можно выделить ООО «Аргон», ООО «Алабуга-Волокно», ООО «ЗУКМ», ООО «Препрег-Дубна», ООО «Балаково Карбон Продакшн».

Механизм получения углеродного волокна напрямую зависит от сырья, которое на сегодняшний день представлено в виде различных типов химических и натуральных волокон. Так на данный момент выбор сырья на рынке достаточно скуден и не имеет большого разнообразия, поэтому наиболее доступными и эффективными являются следующие типы: волокна целлюлозы – которые дали начало производству углеродного волокна и не требуют окисления на стадиях производства; полиакрилонитрильное, которые дают рынку большую часть производимого АУВ с большим спектром свойств; и пековые волокна, из которых могут производить как самые дешевые, так и более дорогие волокна [3].

В зависимости от исходного сырья меняется технология производства углеродных сорбентов. Так, например, целлюлоза изменяет физико-химические свойства волокна, участвуя в карбонизации. В этом случае первой стадией является пиролиз при температурах, не превышающих 350 - 400 °С. Именно во время пиролиза начинается образование углеродного скелета и значительная потеря массы материала. После первой стадии получают от 60 до 70 % углерода. Более поздние стадии термической обработки продолжают обогащение волокна углеродом за счёт процессов, проходящих при более высоких температурах, достигающих от 900 до 1500 °С. Тогда как использование в виде исходного сырья полиакрилонитрила для получения АУВ, необходимо соблюдать последовательность трёх стадий процесса: окисления, карбонизации и графитизации (рис. 2). Первую стадию проводят как начальную стадию пиролиза в присутствии кислорода с нагреванием волокна до 150 – 300 °С, что приводит к увеличению длины или усадке волокна. Во время второй стадии при температурах от 300 до 600 °С выделяются кислородсодержащие вещества, далее с повышением температур до 900 °С - выделяются азотсодержащие соединения, преимущественно в виде HCN и NH<sub>3</sub>. Так с постепенным повышением температурных режимов начинаются изменения связанные с характеристиками волокна, и уже на третьей стадии при 1000 °С волокна приобретают вид графитоподобных структур.

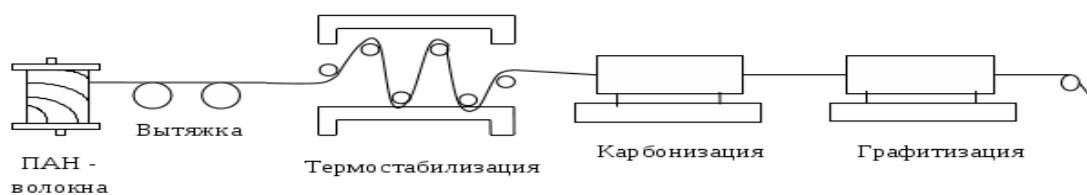


Рис. 2. Технологическая схема получения углеродных волокон из полиакрилонитрильного волокна

В работе [4] рассмотрен процесс извлечения вытянутого углеродного волокна, который состоит из стадий окисление предшественника и его последующую обработку под натяжением при высоких температурах. Ранее полученное волокно-предшественник подвергается обработке СВЧ - излучения. Затем на первом этапе волокна подвергаются окислению в неравновесной низкотемпературной плазме. Второй этап термической обработки проводят в инертной среде под давлением или в вакууме, при этом окисленное волокно нагревают до 450 °С. На третьей стадии волокно нагревают до температуры от 600 до 650 °С. На последней стадии волокно подвержено температурам от 1100 до 4500 °С, за счёт чего приобретает свойства прочности и надёжности. Непрерывное производство волокна позволяет повысить производительность и снизить затраты энергии на его производство.

Как показывает анализ производственного процесса, кроме проблемы энергоёмкости, каждая стадия характеризуется выделением загрязняющих веществ в окружающую среду [5].

Таблица 1.

Загрязняющие вещества, выделяющиеся при изготовлении образцов волокон

Стадия технологического процесса	Выделяющийся токсичный продукт	Класс опасности
Подготовка оправки	Раствор смазки К-21 в бензине (пары)	4
Пропитка углеродной нити	Ацетон	4
	Эпихлоргидрин	2
	Пыль углеволокна	4
Формование микропластика	Ацетон	4
	Эпихлоргидрин	2
Механическая обработка углепластика	Пыль углепластика	3

В области охраны окружающей среды и охраны труда АУВ применяют в качестве адсорбентов для очистки, разделения и кондиционирования газов, в процессах водоподготовки, очистки сточных вод, а также как поглотители в противогазах и респираторах, в производстве защитной спецодежды.

В ближайшее время ожидается бурное развитие мирового рынка углеродных волокон на уровне 11% в год. В результате чего объемы 2019 года (в физическом выражении — 100 тыс. тонн волокон, в денежном — 3 млрд. долларов) должны были практически утроиться. Но более вероятен другой сценарий, когда рынок углеволокна начнет ежегодно прибавлять 20% с 2025 г. Дело в том, что к этому сроку прогнозируется серьезное снижение стоимости волокон — в два раза от нынешней цены [6]. Соответственно, возрастет количество отходов АУВ, а имеющиеся в настоящее время технологии дорогостоящи и малоэффективны [5.7].

Таким образом, даже при устранении проблем, связанных с производством углеродных волокон, таких как оптимизация технологии, достаточно высокая энергоёмкость, высокая стоимость продуктов и небольшие объёмы производства, требуется решить ряд вопросов, связанных с производством и применением АУВ с точки зрения негативного воздействия на окружающую среду:

1. Недостаточный объём информации о технологии производства АУВ, представленный в ИТС НДТ;
2. Проблема загрязнения окружающей среды парами и аэрозолями сырьевых компонентов;
3. Проблема загрязнения окружающей среды микропластиком, а также недостаточное число исследований в области оценки наноматериалов как экотоксикантов, в том числе их воздействие на организм человека;
4. Проблема утилизации отходов производства и потребления АУВ.

#### **Библиографический список**

1. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе / под ред. В.М. Мухина. – М.: Руда и металлы, 2003. – 280 с.
2. Woodhead Publishing Series in Textiles: Volume 189. Activated Carbon Fiber and Textiles. Ed. Jonathan Y.Chen – Elsevier Ltd., 2017. – P. 342
3. Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с.: ил.
4. Патент №2343235 Способ получения высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна / Харитонов А. А.14.08.2007.
5. ГОСТ 57407-2017. Волокна углеродные. Общие технические требования и методы испытаний.
6. Россия не знает, куда пристроить новые материалы [Электронный ресурс] // [URL:https://compositeworld.ru/articles/market/id602577875eeffd2664454c65](https://compositeworld.ru/articles/market/id602577875eeffd2664454c65) (дата обращения: 15.04.2021).
7. Переработка композитов: тенденции и опыт [Электронный ресурс] // [URL: https://compositeworld.ru/articles/tech/id6061aa168b4d69001257df95](https://compositeworld.ru/articles/tech/id6061aa168b4d69001257df95) (дата обращения: 29.03.2021).

**ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ  
ГЛУБОКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ  
ДИОКСИДА СЕРЫ**

Лукинова О.Д.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*New Post International SRL MLD*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа  
технологии и энергетики  
email: [vlad\\_jakovlev@mail.ru](mailto:vlad_jakovlev@mail.ru)*

**STUDY OF EXTENSIVE ABSORPTIVE SULFUR DIOXIDE CLEANING  
FROM FLUE GASES WITH THE USE OF MATHEMATICAL MODEL**

Lukinova O. D.<sup>1</sup>, Yakovlev V.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*New Post International SRL MLD*

<sup>2</sup>*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High school of technology  
and engineering*

Проблема глубокой очистки дымовых газов от вредных примесей актуальна в связи с необходимостью снижения объемов твердых бытовых отходов (ТБО). Сжигание является последней стадией в сложной схеме комплексной сортировки и переработке ТБО, в которой сжигаться должны лишь те отходы, которые не поддаются переработке, и их доля в общей массе ТБО не должна превышать 10%. Особая сложность процессов очистки дымовых газов при сжигании ТБО состоит в том, что мусоросжигательные заводы должны находиться в центральной части города по соображениям экономики и логистики. Очищенные дымовые газы поступают непосредственно в атмосферу города и это предъявляет к их очистке особенно высокие требования. В промышленно развитых странах с этой задачей научились справляться. В столице Австрии Вене уже 50 лет работает мусоросжигательный завод, который расположен в центральной части столицы. Работают такие же заводы и в Копенгагене (Дания), и в Осоке (Япония). В нашей стране также предстоит решать эту проблему.

В нашем исследовании была поставлена задача – оценить возможность осуществления очистки дымовых газов от диоксида серы, причем настолько глубокой очистки, которая обеспечила бы достижение на выходе из очистной установки ПДК жилой зоны. В качестве метода очистки рассматривали абсорбцию раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в качестве абсорбера рассматривали прямоточный распылительный аппарат. Методом исследования являлось математическое моделирование. Были разработаны модели одноступенчатой и

двухступенчатой установок содовой абсорбционной очистки дымовых газов. Принципиальные схемы установок приведены на рисунке.

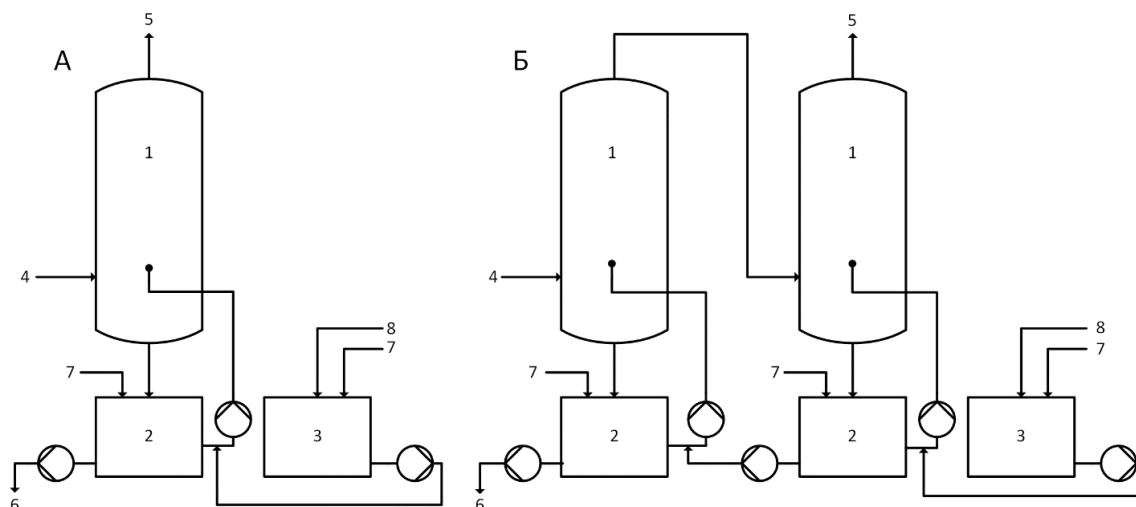


Рис. 1. А- одноступенчатая и Б- двухступенчатая схемы абсорбционной очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub>: 1 – абсорбер; 2- бак абсорбента; 3- бак раствора соды; 4- дымовые газы; 5-очищенные газы; 6- оработанный раствор; 7- подача свежей воды; 8- подача сухой соды

Прямоточный распылительный аппарат показал высокую эффективность очистки дымовых газов при работе промышленных газоочистных установок [1]. Это в частности связано с тем, что в нем реализуется движение газовой фазы, близкая к идеальному вытеснению. Однако прямоточное движение газа и капель жидкости должна приводить к повышенному расходу соды. Если применить двухступенчатую схему очистки, движение фаз в установке становится прямоточно-противоточным, что должно привести к сокращению расхода соды. Сравнить одноступенчатую и двухступенчатую схемы с точки зрения расхода соды было задачей данного исследования.

Мы воспользовались при проведении нашего исследования математическими моделями, приведенными в работе [2]. Мы приняли те же допущения, которые сделаны в этой работе, такие же значения констант равновесия, те же параметры и химический состав дымовых газов, такую же концентрацию раствора соды. Однако, в отличие от работы [2], мы провели расчеты не при одной фиксированной концентрации SO<sub>2</sub> в дымовых газах, а при четырех различных концентрациях. Это объясняется тем, что нам не удалось обнаружить в литературе данных по концентрации SO<sub>2</sub> в дымовых газах мусоросжигательных заводов, и мы решили задать несколько концентраций в широком диапазоне, который охватил бы все возможные в реальных производственных условиях варианты. Нами были выбраны следующие концентрации SO<sub>2</sub> в дымовых газах (кг-моль/м<sup>3</sup>): 0,12\*10<sup>-5</sup>; 0,60\*10<sup>-5</sup>

<sup>5</sup>;  $3,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $15,0 \cdot 10^{-5}$ . Расчеты проводились для каждой из этих концентраций. При этом концентрация  $SO_2$  на выходе из газоочистной установки должна была соответствовать ПДК жилой зоны и составляла  $7,8 \cdot 10^{-10}$  кг-моль/ $m^3$ . Для одноступенчатой установки воспользовались моделью полностью идентичной той, что приведена в работе [2]. Принятые нами обозначения и численные значения переменны и постоянных величин в системе из 12 уравнений идентичны обозначению и значениям в системе уравнений (1-12) статьи [2]. Отличие в расчетах проведенных нами состояло в том, что мы не задавались степенью очистки, а приняли значение концентрации  $SO_2$  на выходе из установки  $[SO_2]_k$  равным ПДК жилой зоны при всех расчетах, и кроме того, мы использовали не одну концентрацию  $SO_2$ , а четыре разных концентраций. Систему уравнений решали численным методом.

Для проведения расчетов двухступенчатой установки за основу математической модели взяли систему уравнений, приведенную в работе [2], в которую внесли значительные изменения. Модель, приведенная в работе [2], не учитывает наличие в абсорбирующем растворе первой ступени карбонатов. Поскольку в работе [3] было показано, что при высоких степенях очистки от  $SO_2$  пренебрежение наличием карбонатов на первой ступени приводит к заметным ошибкам в расчете по математической модели, мы внесли в модель уравнения, которые учитывают влияние карбонатов на первой ступени.

Модифицированная система состоит из 30 уравнений с тридцатью неизвестными. К системе уравнений из работы [2] нами добавлены 8 уравнений, учитывающих влияние карбонатов. К 22 независимым переменным, приведенным в работе [2] мы добавили следующие восемь:  $CO_{2p1}$ ,  $[H_2CO_3]_1$ ,  $[HCO_3^-]_1$ ,  $[CO_3^{2-}]_1$ ,  $\Delta HCO_3^-$ ,  $\Delta CO_3^{2-}$ ,  $CO_2 \uparrow$ ,  $[OH^-]_1$ ,  $\Delta H_2CO_3$ . Система уравнений решалась численными методами. По результатам решений для одноступенчатой и двухступенчатой схем были рассчитаны расходы соды, которые приведены в таблице.

Таблица 1

Расходы соды на очистку  $SO_2$ , рассчитанные по математическим моделям.

		Начальная концентрация $SO_2$ в газах, г-моль/л			
		$0,12 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$
Расход соды на установку, г-моль/с сухого $Na_2CO_3$	Одноступенчатая схема	0,0108	0,0541	0,224	1,49
	Двухступенчатая схема	0,00453	0,0175	0,132	0,842
Оптимальный теоретический расход		0,0033	0,0121	0,087	0,417



сода г-моль/с сухого Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					
Коэффициент полезного использования сода, %	Одноступенчатая схема	30,5	22,3	30,6	29,5
	Двухступенчатая схема	72,8	69,1	63,0	49,5

В таблице приведены расходы соды, пересчитанные на сухую соду Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, необходимые для очистки дымовых газов, содержащих четыре разные концентрации SO<sub>2</sub> до значений ПДК жилой зоны на выходе из установки. Как видно из таблицы, расход соды в двухступенчатой установке примерно в 2 раза ниже, чем в одноступенчатой. Эти расходы полезно сравнить с оптимальным теоретическим расходом для каждой концентрации SO<sub>2</sub>, приведенным в таблице. Он рассчитан по уравнению реакции, которая реализуется в установке. Теоретически расход соды на очистку будет минимальным, если он происходит по реакции:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ . Коэффициент полезного использованного соды, вычисленный как отношение расхода, рассчитанного по математической модели к оптимальному теоретическому, показывает, какой процент соды, поступающий на установку, использован для улавливания SO<sub>2</sub>. Остальная сода уходит с установки неиспользованной с отработанным раствором. Как видно из таблицы, в одноступенчатой установке сода используется примерно на 30%, а в двухступенчатой – на 50-70%.

Проведенные на математических моделях расчеты процесса глубокой очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub> показали, что с точки зрения оптимального использования соды двухступенчатая схема очистки является предпочтительной.

#### Библиографический список

1. Анискин С.В. Теоретические основы моделирования и разработка струйных газопромывателей целлюлозного производства. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. СПб. 2017, -31 с.
2. Яковлев В.А., Нестерова Е.Н. Сравнение эффективностей одно- и двухступенчатой схем абсорбционной очистки дымовых газов от диоксида серы. Вестник Санкт-Петербургского Государственного Университета Технологии и Дизайна. Номер 4, 2017, с. 86.
3. Яковлев В.А., Бикитеева Г.Р. Исследование особенностей математической модели установки очистки дымовых газов от диоксида серы. Сборник трудов XI международной научно практической конференции Повышение эффективности энергетических хозяйств предприятий. СПб. 2019, с 66.

**РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД  
ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ ТОПЛИВНО-  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

Миронова М.В., Морева Ю.Л.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: [mash4531@mail.ru](mailto:mash4531@mail.ru)*

**DEVELOPMENT OF MEASURES FOR THE PURIFICATION OF  
WASTERWATER FROM OIL PRODUCTS FOR THE OBJECTS OF THE  
FUEL AND ENERGY COMPLEX**

Mironova M.V., Moreva Yu.L.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design, High School of technology  
and engineering*

В настоящее время невозможно представить жизнь города без горячего водоснабжения и отопления, и как следствие, без объектов топливно-энергетического комплекса. На ТЭЦ образуются следующие основные потоки нефтесодержащих сточных вод:

- подтоварные воды, которые образуются при прогреве мазута и содержат взвешенные вещества, нефтепродукты;
- поверхностные, талые и поливомоечные воды, загрязненные нефтепродуктами и взвешенными веществами.

На большинстве ТЭЦ основное топливо – газ, но в качестве резервного или аварийного, как правило, используется мазут. Оптимальная температура хранения мазута в резервуарах 60 °С, поэтому емкости хранения постоянно прогревают. При прогреве мазута образуются подтоварные воды. Из-за большей, чем у мазута, плотности, подтоварная вода скапливается в нижней части резервуара, откуда отводится на очистку. Эти сточные воды характеризуются высокой концентрацией нефтепродуктов (100 – 500 мг/дм<sup>3</sup>) [1].

Для снижения концентрации нефтепродуктов в сточной воде, направляемой на очистные сооружения, предлагается установить фильтр на дренажные воды мазутных резервуаров по патенту РФ № 2508150 ООО "Технология" [2]. Изобретение относится к устройствам фильтрации дренажных вод емкостей хранения нефтепродуктов и представлено на рисунке 1. Эффективность очистки у этого фильтра по нефтепродуктам - 99,7%, по взвешенным веществам – 99,5 %.

Принцип действия: подтоварные воды последовательно очищаются от механических загрязнений в центробежном поле, фильтрацией через фильтрматериал в потоке, направленном против действия силы тяжести с одновременной очисткой фильтрматериала от отделенного осадка механических примесей вращающимся потоком очищаемой жидкости, фильтрацией через фильтрматериал в потоке, совпадающем с направлением действия силы тяжести, и фильтрацией через коалесцентный фильтр. Отделенный нефтепродукт возвращается в мазутный бак, а очищенная вода поступает в технологическую схему.

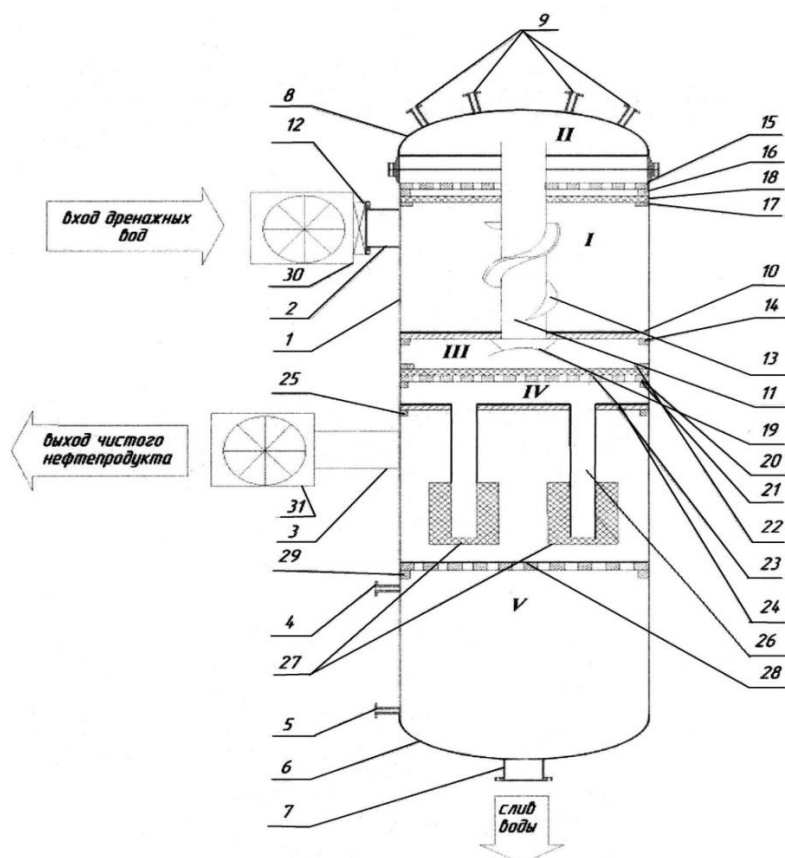


Рис.1. Фильтр подтоварной воды [2]

1- корпус; 2- входной штуцер; 3- штуцер для выхода очищенного нефтепродукта; 4- штуцера для верхнего датчика уровня раздела сред; 5- штуцера для нижнего датчика уровня раздела сред; 6- сферическое днище; 7- штуцер для слива отделенной от нефтепродуктов воды; 8- съемная крышка; 9- штуцера для контрольно-измерительной аппаратуры и подводки инертного газа для проверки герметичности устройства; Первая камера: 10- глухое днище; 11- сливная труба; 12- регулирующий ширину входной щели шибер; 13- завихритель; 14- опорное кольцо; 15- «ложное» днище; 16- опорное кольцо; 17- прижимное кольцо; 18- фильтрующий материал; Вторая камера: 15- «ложное» днище; 18- съемная

крышка; Третья камера: 10- глухое днище; 11- сливная труба; 19- отражатель потока; 20- «ложное» днище; 21- опорное кольцо; 22- прижимное кольцо; 23- фильтрующий материал; Четвертая камера: 20- «ложное» днище; 24- «ложное» днище; 25- опорное кольцо; Пятая камера: 24- «ложное» днище; 26- штуцера; 7- коалесцентные полимерные фильтрэлемнты; 6- сферическое днище; 28- успокоитель; 29- опорное кольцо; 30- напорный насос; 31- подкачивающий насос.

Очищенная подтоварная вода совместно с поверхностным стоком поступает в аккумулирующий резервуар-отстойник (рис.2).

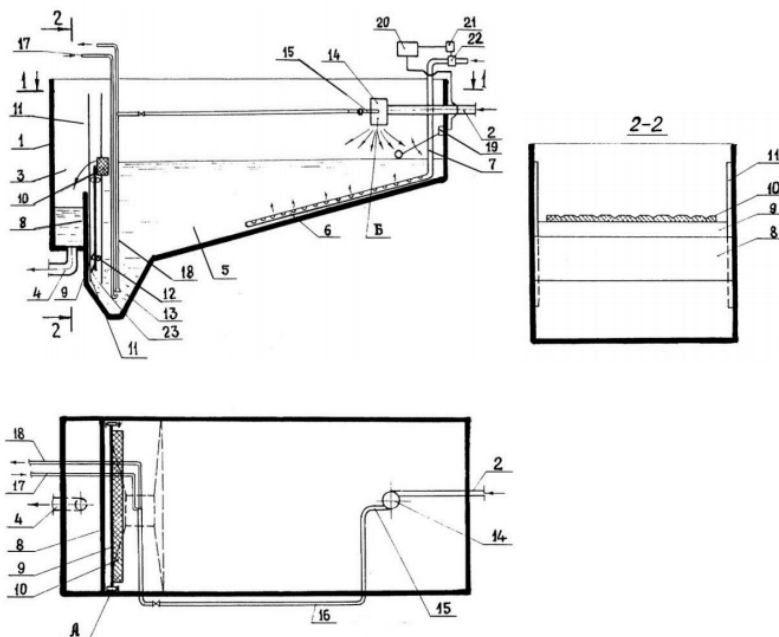


Рис.2. Аккумулирующий резервуар-отстойник [3]

1-корпус; 2-входной патрубков сточной воды; 3- камера для усредненного расхода; 4-выходной патрубков сточной воды; 5-отстойная камера; 6-барботер; 7- трубопровод подачи сжатого воздуха; 8- ограничительная перегородка; 9-выдвижная стенка для регулирования расхода; 10-поплавок; 11-направляющие выдвижной стенки; 12- ролики направляющих; 13-приямок для осадка; 14-циклонная смесительная насадка; 15- входной патрубков подачи осадка; 16-трубопровод подачи осадка из приямка; 17- трубопровод технической воды; 18-гидроэлеватор; 19- датчик уровня воды в отстойной камере; 20-блок управления; 21-привод; 22-вентиль подачи сжатого воздуха в барботер; 23- резиновый уплотнитель.

Камера ограничена перегородкой. В качестве средства регулирования принята переливная выдвижная стенка с поплавком, установленная в направляющих. Нижняя часть стенки размещена в приямке. У входного патрубка размещена циклонная смесительная насадка, тангенциально соединенная с патрубком и патрубком подачи осадка из приямка. При колебаниях уровня воды в камере поплавок регулирует высоту переливной стенки, обеспечивая постоянный расход воды в камеру. В полости отстойной камеры установлена циклонная смесительная насадка, тангенциально

соединенная с выходной частью входного патрубка и патрубком подачи осадка из приемка, сообщенного посредством трубопровода с гидроэлеватором [3].

Сточная вода через патрубок тангенциально подается в циклонную насадку (рис.3), где приобретает вращательное движение, одновременно с этим гидроэлеватором по трубопроводу и тангенциальному патрубку из приемка подается осадок, который закручивается, смешивается со сточной водой, дополнительно закручивается завихрителем и через нижнюю открытую часть насадки веером распределяется по отстойной камере. Через отверстие подсасывается воздух и диспергируется в воде и осадке.

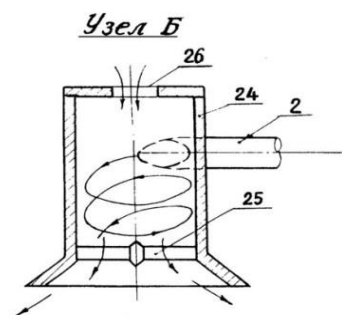


Рис. 3. Циклонная насадка [3]

24-корпус циклонной смесительной насадки; 25-завихритель; 26-отверстие для подсоса воздуха.

Завершающей ступенью очистки является сорбционный фильтр (рис.4) компании «НВК» с загрузкой био-сорбентом, представляющим собой минерал с модифицированной гидрофобизированной поверхностью с внедренными нефтеокисляющими бактериями, С-ВЕРАД. Блок доочистки позволяет довести параметры загрязненной воды до показателей, разрешенных к сбросу воды в водоемы, канализацию, а также для использования в оборотном водоснабжении. Корпус блока изготовлен из стеклопластика в соответствии с СанПиН 2.1.2.729-99 «Строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности», устойчив к воздействию различными температурами и к агрессивной среде.

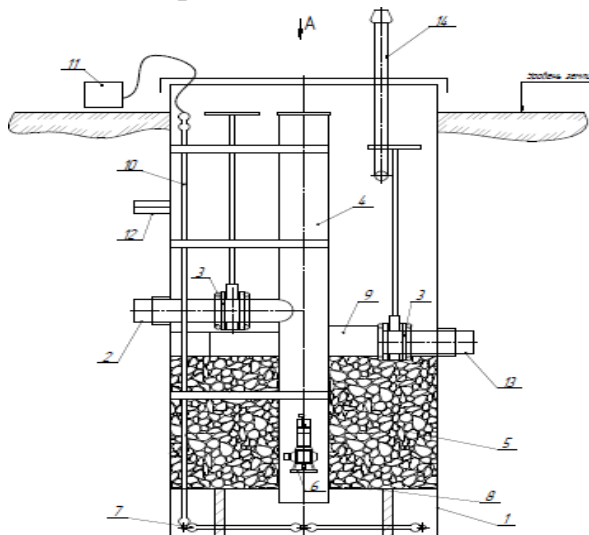


Рис.4. Сорбционный фильтр [4]

1- Корпус фильтра; 2- Подводящий трубопровод; 3- Задвижка шиберная;  
4- Распределительная труба; 5- Сорбент; 6- Насос дренажный; 7- Система аэрации; 8-  
Перфорированное днище; 9- Водосборный лоток; 10- Воздуховод; 11-  
Компрессор; 12- Переливной трубопровод; 13- Отводящий трубопровод; 14-  
Вентиляционный стояк.

Данное технологическое решение по очистке нефтесодержащих сточных вод дает: сокращения количества отходов (осадков) очистных сооружений; мазут, выделяемый на фильтре для подтоварной воды, не требует дополнительной обработки и может сразу направляться в приемную емкость; сорбент, применяемый в сорбционном фильтре, не нуждается в промывках и регенерациях, что позволяет сократить водопотребление, а при его утилизации происходит полная биодеградация нефтепродуктов в течение 3 месяцев.

#### Библиографический список:

1. Указ Президента Российской Федерации от 19.04.2017г. №176 “О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года”. – 2017г. – 17с. – Текст: непосредственный.
2. Патент РФ № 2508150, 28.04.2012. Способ очистки дренажных вод емкостей хранения нефтепродуктов и устройство для его осуществления // Патент России № 2012118516, 28.04.2014. Бюл. № 6. / Барзинский О.В, Бисалиев В.Д., Козырев Д.В.
3. Патент РФ № 2138317, 10.12.1998. Отделение взвешенных твердых частиц от жидкостей путем осаждения // Патент России, 27.09.1999 Бюл. № 6. / Алексеев М.И., Бабкин В.Ф.
4. Рекомендации по расчету систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока с селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты, ФГУП «НИИ ВОДГЕО». – Москва – 2006г.— Текст: непосредственный.

**УДК 67.02**

## **РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОЧИСТКИ ХОЗЯЙСТВЕННО- БЫТОВЫХ СТОКОВ НА МАЛОМЕРНЫХ СУДАХ**

Миронова М.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: [mash4531@mail.ru](mailto:mash4531@mail.ru)*

## **DEVELOPMENT OF MEASURES FOR THE TREATMENT OF DOMESTIC WASTEWATER ON SMALL VESSELS**

Mironova M.V.

Маломерное судно — это судно, длина которого не должна превышать двадцать метров и общее количество людей, на котором не должно превышать двенадцать.

К маломерным судам относятся самоходные и несамоходные суда:

- водные мотоциклы (гидроциклы);
- моторные лодки;
- речные трамваи и метеоры;
- мореходные моторные лодки (боты);
- катера;
- шлюпки;
- яхты;
- гребные лодки;
- байдарки;
- парусные суда.

В соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза для маломерных судов должна быть предусмотрена дренажная система, а для судов с канализацией - система удаления фекальной воды [1].

Фановая вода включает в себя любую воду, загрязненную человеческими фекалиями, а также продуктами жизнедеятельности. Сброс этой воды регулируется санитарными требованиями. Нет особых требований к "серой" воде, например, из раковины или душевой кабины или кухонной раковины, небольшие суда, могут сбрасываться непосредственно за борт. Фановая система предназначена для сбора и удаления сточных вод и фекальной воды с судна [2].

Как правило, маломерные суда работают по 6 часов в день из них 4 часа в движении. На сегодняшний день маршруты движения маломерных судов не ограничиваются и покрывают акватории достаточно равномерно, а сами суда находятся на воде почти весь сезон (суточную неравномерность движения можно игнорировать), можно предположить, что загрязняющие вещества поступают в воду непрерывно и с постоянной скоростью, и равномерно распределяются по всей поверхности воды.

В таблице 1 приведены расчетные данные по расходу фановой воды и концентрации загрязняющих веществ от 1 маломерного судна:

Таблица 1

Расход и концентрации хозяйственно-бытовых сточных вод от 1 маломерного судна

Расчетный (средний за год) суточный расход хозяйственно-бытовых сточных вод:	м <sup>3</sup> /сут	3,6
--	---------------------	-----

Максимальный требуемый расход:	м <sup>3</sup> /сут	4,32
Минимальный требуемый расход:	м <sup>3</sup> /сут	2,88
Концентрация загрязнений бытовых сточных вод:	мг/л	
По взвешенным веществам		183,3
По БПК полному		206,6
По азоту аммонийных солей		26,6
По фосфатам		10,3
По СПАВ		8,3

95 % малых судов транспортируют загрязненную воду на базы, куда вода поступает из канализационных и очистных сооружений Санкт-Петербурга.

*Акватория базы* – водная поверхность в установленных границах, обеспечивающая в своей судоходной части маневрирование и стоянку судов.

В зависимости от установленного проектом количества базирующихся судов, базы делятся на: *базы 1 разряда* – обслуживающие 1000 и более судов; *базы 2 разряда* – от 500 до 1000 судов; *базы 3 разряда* – от 100 до 500 судов; *базы 4 разряда* – от 20 до 100 судов; *базы 5 разряда* – менее 20 судов.

Базы (сооружения) для стоянок маломерных судов, как правило, размещаются за пределами первого и второго поясов зоны санитарной охраны источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, вне судового хода, на участках водоемов с небольшой скоростью течения, защищенных от волнового и ветрового воздействия и ледохода.

Как правило, маломерные суда на стоянках размещаются по 120 штук в каналах длиной 120 м, шириной 20 м и глубиной 2 м. Существующая станция биологической очистки сточных вод на маломерных судах (рис.1.) производительностью 15 м<sup>3</sup>/сут предназначена для биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод [4].



Рис.1. Технологическая схема очистки бытовых сточных вод: МР – механическая решетка, АЕ- аккумулярующая емкость, О – вертикальный отстойник, БФ – биофильтр, О – вторичный отстойник, УФ – блок обеззараживания УФ.

Оборудование станции состоит из блоков: усреднения сточных вод (приемный резервуар-усреднитель), механической и биологической очистки, тонкой очистки, обеззараживания, обработка осадка. После обработки на установке биологической очистки очищенные сточные воды восстановлены для повторного использования в техническом водоснабжении.

В качестве решения фановой системы на малых судах, которые не могут прибывать часто на оборудованные стоянки, лучше использовать переносные



туалеты, оснащенные очистительным баком смыва и опорожнения, объемом 10-25 литров (рис.2.). Устройство выдерживает около 10-20 циклов без подзарядки и должно опорожняться в специальный приемник. В работе были рассмотрены различные переносные туалеты и наиболее оптимальными являются унитазы Vetus. Они имеют эффективные измельчители и мощные насосы, благодаря чему для отвода сточных вод можно использовать шланги диаметром всего 19 мм, и в результате использовать меньше воды. Панели управления унитазами Vetus в эко режиме обеспечивают смыв 1.2 л воды, а в нормальном режиме - 2.2 л [3].



Рис.2. Переносимый туалет

Кнопочное автоматизированное управление позволяет произвести смыв или откачку, выбрать эко смыв (1.2 л) или полный (2.2 л), наполнить или опорожнить унитаз.

Была проведена оценка экономической составляющей данного решения, которая приведена таблице 2.

Таблица 2

Калькуляция себестоимости технического обслуживания и ремонта технологического оборудования

Статья затрат	Стоимость, тыс. руб
Установка судового туалета Vetus	127
Запасные части и ремонтные материалы	30,4
Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования	48,6
Годовые затраты на содержание и эксплуатацию оборудования	83,2
Стоимость капитального ремонта оборудования	28,4
Срок окупаемости предлагаемого внедрения (лет)	5,5
Годовой экономический ущерб	55,7

Исходя из характеристик сточных вод и экономической составляющей следует, что портативные туалеты лучшее решение для небольших судов, устраняющее необходимость установки сложной фановой системы с трубопроводами. В качестве решения был выбран судовой электрический унитаз Vetus WCP24-24-B-12,5-A с панелью управления и электрическим насосом/мацератором, который измельчает содержимое и удаляет его из унитаза.

#### **Библиографический список**

1. Правила Пользования маломерными судами и Правила Плавания по внутренним водным Путиям российской федерации.
2. Приложение N 2 к техническому регламенту Таможенного союза "О безопасности маломерных судов".
3. Технический регламент о безопасности маломерных судов (флота).
4. Г. Б. Либефорта «Судовые двигатели и окружающая среда» — Л., «Судостроение», 1979. —179 с.
5. ГОСТ Р 56022-2014. Внутренний водный транспорт. Система управления безопасностью судов. Требования по предотвращению загрязнения окружающей среды (Переиздание).

**УДК 681.5**

## **РАЗРАБОТКА МОБИЛЬНОЙ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ВОДНОЙ СРЕДЫ**

Слюта М.О., Бахтин А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: marina\_slyuta@mail.ru*

## **DEVELOPMENT OF A MOBILE AUTOMATED SYSTEM FOR MONITORING THE STATE OF NATURAL OBJECTS OF THE WATER ENVIRONMENT**

Slyuta M.O., Bahtin A.V.

По мере увеличения количества котельных и ТЭЦ, выросла необходимость следить за влиянием этих объектов на экологическое состояние окружающей среды. Помимо котельных и ТЭЦ, существуют и другие источники загрязняющих веществ, такие как бытовые сточные воды, гидростанции, биологические организмы и другие. Из-за различных причин, в водоёмы попадают такие загрязняющие вещества, как: хлориды, сульфаты, нефтепродукты, железо, взвешенные вещества, ионы аммония и др. Они могут оказать существенное негативное влияние как на экологию области, так и на её обитателей, в том числе на человека [1].

Для эффективного, и в то же время бюджетного средства мониторинга экологического состояния водных акваторий предлагается разработать мобильную систему, способную собирать данные о параметрах водного объекта при помощи установленных на ней датчиков.

Данная система имеет возможность записи собираемых данных на карту памяти, а также передачи этих данных на станцию оператора, где в режиме реального времени будет отображаться получаемая информация.

В результате обработки собираемых данных, будет получена карта качества поверхностных вод исследуемого водного объекта, что максимально наглядно позволит производить мониторинг экологического состояния водоёма.

Предлагаемая мобильная система сочетает в себе простоту, удобное использование, надёжность и одновременно с этим бюджетность.

Данная мобильная система позволит исследовать экологическое состояние водных акваторий на соответствие их требованиям предельно допустимым концентрациям (ПДК). Это будет достигаться с помощью современных технологий управления, позволяющих доставить мобильную систему в нужную точку, произвести замер, и отправиться в следующую точку, сохраняя собранные данные и привязывая их к координатам местности. Задачей мобильной системы является диагностика параметров состояния водных акваторий. Её прототип должен использоваться на водных объектах с достаточно спокойным течением.

Основные требования для данной системы:

- мобильность;
- управление оператором;
- наличие датчиков: температуры, растворенного кислорода, электропроводности, мутности;

- архивирование полученных данных;
- передача данных оператору;
- общая стоимость системы не более 50 000 руб.

При постановке задачи были оглашены требования, согласно которым система, управляемая оператором, должна быть способна прибыть в назначенную точку, опустить датчики на небольшую глубину, сделать замер необходимых параметров, передать их по беспроводной связи оператору, покинуть точку замера и отправиться на новую точку, либо направиться к оператору.

Данная мобильная система будет приспособлена производить работу в небольших озёрах, реках с незначительным течением. Главная задача разрабатываемой системы – сбор и архивирование различных показателей качества воды в требуемой точке. Управляемая при помощи пульта управления, система доставляется в требуемую точку, затем производит необходимые измерения. Комплекс состоит из трёх систем, связанных друг с другом посредством беспроводной связи: радиоуправляемый катер с оборудованием на борту, береговая станция, смартфон/ноутбук (рис. 1).

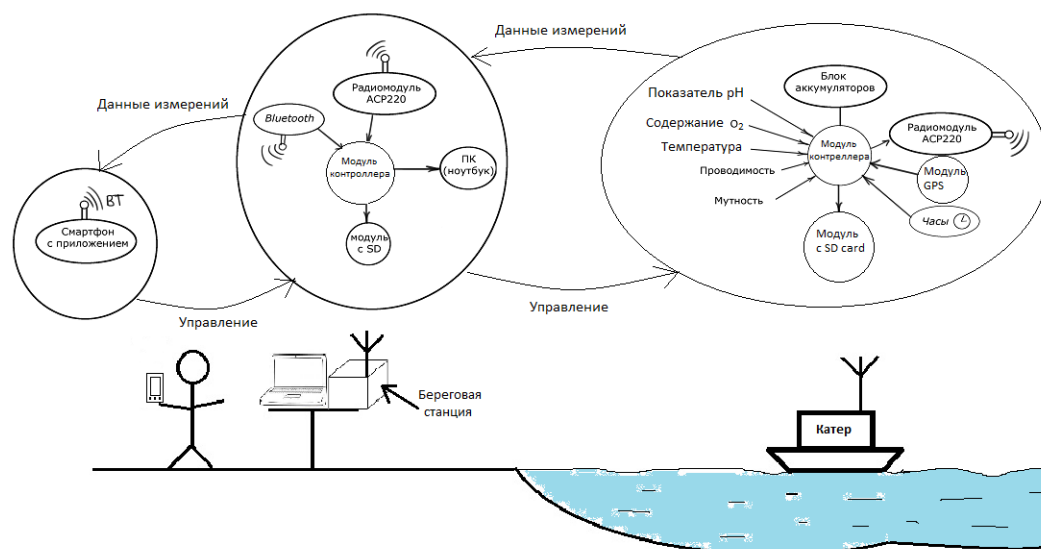


Рис. 1. Структурная схема разрабатываемой мобильной системы

Система, расположенная на катере, архивирует данные с привязкой к координатам местоположения и дате/времени, и затем перенаправляет эти данные оператору, на береговую станцию. Береговая станция передаёт принятые данные при помощи технологии Bluetooth на смартфон, либо на другое устройство с технологией Bluetooth. Таким образом, оператор может в

реальном времени на экране смартфона/ноутбука видеть показатели качества воды в установленных точках.

Система предназначена для эксплуатации на свободной от льда водной поверхности при отсутствии сильного волнения. В процессе эксплуатации необходима периодическая калибровка датчиков и их очистка от загрязнений (водоросли, илистые отложения).

В разрабатываемой мобильной системе используются следующие модули: контроллер Arduino UNO R3; датчики температуры, мутности, кислотности жидкости (pH), содержания кислорода (O<sub>2</sub>), проводимости воды; модули для архивирования данных карта SD и адаптер для неё; модули для беспроводной передачи данных, часы [2].

Контроллер Arduino UNO R3 программируется из интегрированной среды программного обеспечения Ардуино (IDE). Программирование происходит под управлением резидентного загрузчика по протоколу STK500.

Все необходимое оборудование было подобрано и рассчитано. Общая стоимость 36 650 руб., что соответствует требованиям.

Главное достоинство разрабатываемой системы – мобильность. В отличие от стационарно размещённых датчиков, данная система способна исследовать большую площадь водного объекта, и на основании полученных данных построить карту качества поверхностных вод.

Однако данная мобильная система также имеет ряд недостатков:

- Работа от аккумулятора накладывает ограничения по времени использования данной системы;
- Система может быть подвержена влиянию высоких волн и ветра;
- Вследствие недостаточно профессиональной сборки, могут возникнуть проблемы с герметичностью оборудования: попавшая на электронные платы вода способна полностью вывести их из строя, что влечёт за собой потерю оборудования.

Внедрение данной мобильной системы в организации, занимающиеся осуществлением экологического мониторинга водных объектов, позволит более технологично и с меньшими затратами производить исследование состояния водных объектов. Разработка такой системы даст значительный толчок развитию мониторинга за состоянием окружающей среды. Дальнейшее сотрудничество с организациями по отслеживанию экологической обстановки позволит раскрыть потенциал использования данной технологии, что в перспективе позволит на принципиально новом уровне производить наблюдение за состоянием окружающей среды. Это позволит предупреждать, и впоследствии предотвращать возможные экологические проблемы.

Данная разработка была подана на конкурс грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга и заняла призовое место.

#### **Библиографический список**

1. Сточные воды в котельных и их очистка. Мастерская своего дела [Электронный ресурс] // URL: <https://msd.com.ua/teplotexnicheskoe-oborudovanie/stochnye-vody-v-kotelnyh-i-ix-ochistka/> (дата обращения 28.04.2021)
2. Интегральные показатели в экологической диагностике. Международный научно-исследовательский журнал [Электронный ресурс] // URL: <https://research-journal.org/earth/integralnye-pokazateli-v-ekologicheskoy-diagnostike/> (дата обращения 28.04.2021)

**УДК 66.081.4**

### **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА РАВНОВЕСИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ С АБСОРБЕНТОМ ПРИ АБСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ SO<sub>2</sub>.**

Тимофеева Л.А.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Группа компаний «Алкор Био»

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики

e-mail: [timofeeva\\_liubov@mail.ru](mailto:timofeeva_liubov@mail.ru)

### **ESTIMATION OF SOLUTION IONIC STRENGTH EFFECT ON SULFUR DIOXIDE – ABSORBENT EQUILIBRIUM AT ABSORPTIVE SO<sub>2</sub> CLEANING FROM FLUE GASES**

Timofeeva L.A.<sup>1</sup>, Yakovlev V.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Group of Companies «Alkor Bio»

<sup>2</sup>Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering

При расчётах межфазных и химических равновесий, имеющих место при абсорбции SO<sub>2</sub> из дымовых газов щелочными растворами, используются

константы равновесия. Это константы диссоциации первой и второй ступеней сернистой и угольной кислот, ионное произведение воды.

Известно, что константы равновесия зависят от концентрации ионов в растворе. Как правило, в расчётах абсорбции пользуются константами равновесия, приводимыми в литературе, которые справедливы, строго говоря, для разбавленных растворов. При промышленной абсорбционной очистке имеет смысл в качестве абсорбента использовать концентрированные растворы для облегчения задачи утилизации отработанных в газоочистной установке растворов. Поэтому возникает вопрос: нужно ли учитывать влияние высоких концентраций солей на равновесия при расчётах абсорбционных промышленных установок? Именно такая задача и была поставлена в данном исследовании.

Из теории растворов электролитов известно, что влияние концентрации ионов в растворе на константы равновесия описывается уравнением Васильева:

$$pK = pK^0 - \frac{A \cdot \Delta Z^2 \cdot J^{0,5}}{1 + 1,6 \cdot J^{0,5}} + b \cdot J$$

где  $pK$  – отрицательный логарифм константы равновесия;

$K^0$  – значение константы равновесия при нулевой ионной силе;

$\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов ионов в правой и левой частях уравнения равновесия;

$A$  – параметр уравнения Дебая-Хюккеля, значение которого 0,5695 (для 75 °C). [1]

$J$  – ионная сила раствора. Формула ионной силы выглядит следующим образом:

$$J = \frac{1}{2} \cdot \sum Z_i^2 \cdot C_i,$$

где  $Z$  – заряд ионов;

$C$  – концентрация ионов в растворе.

Авторы статьи [1] определили параметры уравнения Васильева для констант диссоциации сернистой и угольной кислот и для ионного произведения воды, что позволяет рассчитывать значения констант равновесия для растворов с высокой ионной силой. Это, в свою очередь, делает возможным изучение влияния высокой ионной силы на работу газоочистных установок, использующих высококонцентрированные абсорбирующие растворы.

Такое изучение было проведено нами с помощью методов математического моделирования. Мы составили математическую модель установки очистки дымовых газов от  $SO_2$  абсорбционным методом, где в качестве абсорбера рассматривали прямоточный распылительный аппарат, а в качестве абсорбента – раствор  $Na_2CO_3$ . За основу модели взяли математическую модель одноступенчатой газоочистной установки, описанную

в работе [2]. Мы приняли все те допущения, систему обозначений и значения известных величин, которые приняты в работе [2]. Математическая модель представляет собой систему из 12 уравнений с 13 неизвестными. Задав концентрацию  $SO_2$  на выходе из установки  $[SO_2]_к$ , уменьшили число неизвестных в системе до 12. Таким образом, система стала решаемой. Константы равновесия были рассчитаны нами для высоких значений ионной силы по уравнению Васильева. Для этого вначале математическая модель из 12 уравнений была решена для пяти разных степеней очистки: 80%; 90%; 95%; 99,0%; 99,9%. Решение проводилось численным методом, при этом пользовались значениями констант равновесия для разбавленных растворов, приведёнными в работе [2]. Были рассчитаны составы абсорбирующего раствора при всех пяти степенях очистки. По этим составам были вычислены значения ионной силы раствора абсорбента и затем значения всех констант равновесия по уравнению Васильева. Эти значения констант равновесия приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения ионных сил абсорбента и констант равновесия для разных степеней очистки

Степень очистки, %	-	80.0	90.0	95.0	99.0	99.9
Ионная сила	0	5,21	5,43	5,62	5,90	6,00
$K_{г/ж}$	0,257	0,196	0,184	0,175	0,162	0,158
$K_1 H_2SO_3$	0,00257	0,01456	0,01421	0,01391	0,01347	0,01331
$K_2 H_2SO_3$	$0,40 \cdot 10^{-7}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$	$2,08 \cdot 10^{-7}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$
$K_2 H_2CO_3$	$0,87 \cdot 10^{-10}$	$6,27 \cdot 10^{-10}$	$6,15 \cdot 10^{-10}$	$6,11 \cdot 10^{-10}$	$5,99 \cdot 10^{-10}$	$5,95 \cdot 10^{-10}$
$K_v$	$2,00 \cdot 10^{-13}$	$1,33 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-13}$	$1,19 \cdot 10^{-13}$	$1,10 \cdot 10^{-13}$	$1,07 \cdot 10^{-13}$

Используя эти значения констант равновесия, вновь провели расчёты по математической модели для всех пяти степеней очистки от  $SO_2$ . Из полученных данных рассчитали расход соды в пересчёте на сухой  $Na_2CO_3$  для вариантов без учёта ионной силы и с учётом ионной силы. Эти результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение расхода сухой соды в одноступенчатой установке с учётом и без учёта ионной силы



Эффективность очистки, %	80.0	90.0	95.0	99.0	99.9
Расход соды без учёта ионной силы, г/с	9,86	11.97	13.60	16.21	18.83
Расход соды с учётом высокой ионной силы, г/с	12.01	14.26	15.71	17.49	18.92
Процентное изменение, %	21,8	19,1	15,5	8,0	0,5

Из таблицы видно, что учёт влияния ионной силы приводит к увеличению расчётного расхода соды от 0,5 до 20 процентов.

Показано, что ионная сила абсорбирующих растворов может заметно влиять на результаты расчётов параметров работы абсорбционных газоочистных установок. Для абсорбции SO<sub>2</sub> из дымовых газов содовым раствором это влияние может приводить к ошибкам до 20% в оценке расхода соды.

#### Библиографический список

1. Яковлев В.А., Изучение равновесий, имеющих место при абсорбции серосодержащих соединений из газовых выбросов ЦБП [Текст]/ Яковлев В.А. , [и др]. // Известия ВУЗ., Лесной журнал.- 1991- №2 - с. 91-93
2. Яковлев В. А., Нестерова Е. Н. Сравнение эффективностей одно- и двухступенчатой схем абсорбционной очистки дымовых газов от диоксида серы // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2017. №4. С. 86-91.

# **3. Техносферная безопасность**

## АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОБНАРУЖЕНИЯ УТЕЧЕК ИЗ ТРУБОПРОВОДОВ

Игнатьева Л.И., Шарафутдинова Г.М.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет*

*e-mail: [ignatyevaliana@gmail.com](mailto:ignatyevaliana@gmail.com)*

### ANALYSIS OF METHODS FOR DETECTING LEAKS FROM PIPELINES

Ignatyeva L.I., Sharafutdinova G.M.

*Ufa State Petroleum Technological University*

В настоящий момент не существует универсального единого метода, способного достаточно точно определить местоположение утечки и при этом не требующего больших затрат на реализацию и эксплуатацию, поэтому повышение эффективности систем обнаружения утечек из нефтепродуктопроводов является актуальной научно-технической проблемой.

Целью данной работы является изучение существующих методов обнаружения утечек трубопроводов и анализ перспектив внедрения и использования метода на основе измерения звуковых импульсов в качестве основного средства обнаружения утечек в установках трубопроводного транспорта.

Основные требования, которые предъявляются к методам обнаружения утечек, являются: точность определения места утечки, высокая чувствительность, высокая степень надёжности и автоматизации и безопасность эксплуатации, достоверность информации, помехозащищенность, обеспечение контроля состояния трубопроводов большой протяжённости, экономичность, работоспособность при плохих климатических и погодных условиях [1]. Проанализируем существующие методы обнаружения утечек с учетом требований.

Визуальный осмотр относится к периодическому контролю состояния трубопровода. Визуальная инспекция позволяет обнаружить утечку нефтепродукта на поверхности земли. При помощи внутритрубных дефектоскопов можно выявить с большей вероятностью все дефекты в трубе, но этот метод обладает существенной дороговизной. К тому же у периодического контроля состояния труб есть серьезный недостаток – это отсутствие оперативности.

Ультразвуковой метод обладает высокой чувствительностью при обнаружении малых утечек и высокой точностью определения локализации утечек нефтепродукта. Однако данный метод не исключает ложные срабатывания и не является оперативным методом обнаружения утечек.

Ко второму типу относят методы непрерывного контроля над состоянием трубы в режиме реального времени, чаще всего с помощью средств автоматики и телемеханики.

Метод акустической эмиссии основан на регистрации высокочувствительными пьезоэлектрическими датчиками сигналов акустической эмиссии о микротрещинах в стенке трубопровода и об утечках жидкости. Этот метод эффективен для обнаружения малых утечек, обеспечивает достоверность результатов контроля и достаточно экономичен.

Для определения места утечек в трубопроводах очень удобно и эффективно использовать информацию о распределении температур по оптическому волокну, расположенному на контролируемом объекте. Когда в нефтепроводе происходит утечка, температура почвы вокруг нее изменяется. В этом заключается суть волоконно-оптического метода. К преимуществам данного метода можно отнести его оперативность и высокую точность определения местоположения утечки, но метод требует больших капиталовложений.

Непрерывный контроль во времени, оперативное обнаружение утечек, возможность применения независимо от погодных условий – это достоинства метода по волне давления. Недостатки тоже имеют место быть: низкая чувствительность к величине утечки, сложность фиксации появления утечки при наличии колебаний давления, вызванных работой насосных агрегатов.

Современные технологии позволяют развивать новые технологии обнаружения утечек, в частности, метод на основе измерения звуковых импульсов. Этот метод состоит из следующих операций:

1. Исследование трубопроводной системы звуковыми импульсами и их прием, отраженных от места неоднородности и конца трубопровода.
2. Анализ полученных звуковых импульсов. Определение ложных срабатываний и помех.
3. Определение координаты утечки по временной задержке отраженных звуковых импульсов относительно эталона [2].

Данный метод обладает целым рядом весомых преимуществ по сравнению с другими методами. Во-первых, метод не требует больших капиталовложений. Для контроля достаточно одного генератора импульсов напряжения и акустического пьезодатчика – приемника. Трубопровод является отличным проводником, поэтому не требуются большие затраты энергии на формирование звуковых импульсов, и материальных затрат на обслуживание и ремонт. Во-вторых, данный метод обеспечивает высокую точность, надежность и достоверность измеряемых параметров. Качество передачи зависит лишь от трубопровода, что способствует повышению

качества управления в процессе эксплуатации. В-третьих, скорость каждого измерения гораздо выше, чем при методах материального баланса и «волн давления», что обеспечивает высокую эффективность обнаружения нарушений трубопровода.

В таблице 1 приведена сравнительная характеристика наиболее часто используемых методов обнаружения утечек. Каждый из существующих методов не лишен недостатков [3,4]. Однако способ определения утечек на основе измерения звуковых импульсов обладает рядом преимуществ по сравнению с остальными.

Таблица 1

Сравнительная характеристика методов обнаружения утечек из трубопроводов

Метод контроля	Точность локализации места утечки	Чувствительность к малым объемам утечки	Достоверность информации	Помехоустойчивость	Работоспособность при плохих климатических условиях	Оперативность обнаружения	Экономичность
Визуальный осмотр	✓	-	✓	✓	-	-	✓
Внутритрувные дефектоскопы	✓	✓	-	-	✓	-	-
Метод по волне давления	✓	-	-	-	✓	✓	✓
Акустически-эмиссионный метод	✓	✓	✓	-	✓	-	✓
Волокно-оптический метод	✓	✓	-	-	-	✓	-
Ультразвуковой метод	✓	✓	-	-	✓	-	✓
Метод на основе измерения звуковых импульсов	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Примечание: ✓-соответствует характеристике, - - не соответствует характеристике.

Основными недостатками большинства существующих методов является их ограниченная применимость, значительные капитальные и эксплуатационные затраты, низкая помехозащищенность и неоперативность обнаружения утечек. Эти методы нуждаются в совершенствовании, а вопросы обнаружения утечек в трубопроводе необходимо исследовать и дальше.

В настоящее время не существует универсального метода обнаружения утечек, но одним из наиболее перспективных направлений является обнаружение утечек с помощью исследования трубопроводной системы

звуковыми импульсами. Данный метод, позволяющий оперативно обнаружить факт утечки и установить место её образования, значительно сокращает время реакции аварийных служб и, как следствие значительно уменьшает экологический ущерб от разлива перекачиваемых продуктов, и время вынужденного простоя трубопровода сокращается.

#### **Библиографический список**

1. Вайншток С.М. Трубопроводный транспорт нефти: Учеб. Для вузов: В 2 т. / С.М. Вайншток, В.В. Новоселов, А.Д. Прохоров, А.М. Шаммазов и др. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. Т. 1.

2. Пат.2688903 Российская Федерация, МПК G01N 29/04. Способ определения утечек в трубопроводах и устройство для его осуществления/Богданов Х.У.; заявитель и патентообладатель Альметьевский государственный нефтяной университет. – №2018118484; заяв. 18.05.2018; опубл. 22.05.2019, Бюл.№15– 14 с.

3. Мазур И.И. Безопасность трубопроводных систем / И.И. Мазур, О.М. Иванцов. — М.: НК «Елима», 2004. — 104 с

4. Иванов В.И. Техническое диагностирование и оценка риска в нефтегазовой отрасли / В.И. Иванов, В.Н. Панчиков // Безопасность труда в промышленности. — 2012. — № 1. — С. 68–71.

#### **УДК 66.022.1**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ УГЛЕЙ ПРИ МЕХАНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, ПРОВОДИМОЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОРБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ**

Коростылева Е.Е., Пономарева А.А.

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики*

*e-mail: [eekorostyleva@niuitmo.ru](mailto:eekorostyleva@niuitmo.ru)*

### **INVESTIGATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHANGES IN COALS DURING MECHANICAL AND THERMAL ACTIVATION, CARRIED OUT TO IMPROVE THE SORPTION PROPERTIES**

Korostyleva E.E., Ponomareva A.A.

*Saint-Petersburg national research university of information technologies, mechanics and optics*

В решении проблемы очистки воды, которая является актуальной на сегодняшний день, успешное применение нашли природные сорбенты, одним из которых может быть активированный уголь, выступающий в роли адсорбента [1].

На поглонительную способность адсорбентов влияют изначальные структурные, физические и химические характеристики природного сырья [2].

Сущность процесса активации угля состоит во вскрытии недоступных пор, за счет разрушения которых повышается удельная поверхность угля и его реакционная способность [3].

Одним из методов, который значительно влияет на реакционную способность углей, является измельчение [4]. В процессе измельчения происходят физические процессы, которые заключаются в создании подвижных активных центров, свободных радикалов, определенной ориентации разрушенных молекул угля.

Исследования [5-7] показывают, что благодаря измельчению повышается реакционная способность угля, но и образуются новые фрагменты в структуре органической массы угля, что в дальнейшей переработке увеличивает выход углеродного остатка. Это позволяет применять более низкие температуры для получения сорбентов, и, следовательно, снижает энергозатраты процесса.

Как правило, для улучшения свойств адсорбентов следующим шагом является их температурная активация, которую условно можно разделить на два процесса – пиролиз (термообработка без доступа окислителя при температуре 550–1000 °С) и высокотемпературная активация (термообработка в присутствии окислителя, CO<sub>2</sub> или водяного пара при 700–1000 °С) [8].

В нашей работе была исследована структура углей на начальной стадии активации при низких температурах.

Для низкотемпературной термоактивации использовались следующие объекты исследования: бурый и каменный угли Павловского месторождения Приморского края.

Предварительно угли измельчали на универсальной мельнице ИКА М 20. После проводилось фракционирование с помощью вибрационного грохота. Для проведения экспериментов отбирались фракции каждого угля с размерами частиц менее 0,05 мм.

Далее образцы каждого вида угля массой 0,5 граммов помещались в эксикатор на трое суток для удаления первоначальной влаги. Термическая обработка происходила в интервале температур 150–350 °С. Изменения массы образцов представлены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1

## Изменение массы бурого угля после термоактивации

Образец	Масса образца, г	Масса образца после сушки в эксикаторе, г	Температура активации, °С	Масса образца после термоактивации, °С	Потеря массы после термоактивации, г
Б1	0,5002	0,4905	150	0,4618	5,9
Б2	0,5001	0,4940	200	0,4727	4,3
Б3	0,5000	0,4907	250	0,1137	76,8
Б4	0,5001	0,4897	300	0,0890	81,8
Б5	0,5001	0,4903	350	0,0597	87,8

Таблица 2

## Изменение массы каменного угля после термоактивации

Образец	Масса образца, г	Масса образца после сушки в эксикаторе, г	Температура активации, °С	Масса образца после термоактивации, °С	Потеря массы после термоактивации, г
К1	0,5004	0,4909	150	0,4774	2,8
К2	0,5004	0,4906	200	0,4774	2,7
К3	0,5002	0,4909	250	0,4737	3,5
К4	0,5001	0,4906	300	0,1360	72,3
К5	0,5003	0,4909	350	0,0781	84,1

По данным таблиц видно, что значительная потеря массы у бурого угля начинается с образца Б3 при температуре обжига 250 °С, в то время как у каменного угля потеря массы начинается с температуры 300 °С у образца К4.

Полученные данные свидетельствуют о природном происхождении углей. Каменный уголь, по сравнению с бурым, из-за более глубокой стадии метаморфизма имеет более плотное химическое строение [9]. В нем находится меньше свободных ветвей, которые легко отделяются от общей структуры углеродного остатка, поэтому его термическое разложение идет при более высоких температурах, что видно по данным таблицы.

С помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии были получены спектры для каждого образца с целью определения химико-структурных изменений, происходящих во время термической обработки. Результаты представлены на рисунке 1 и рисунке 2.



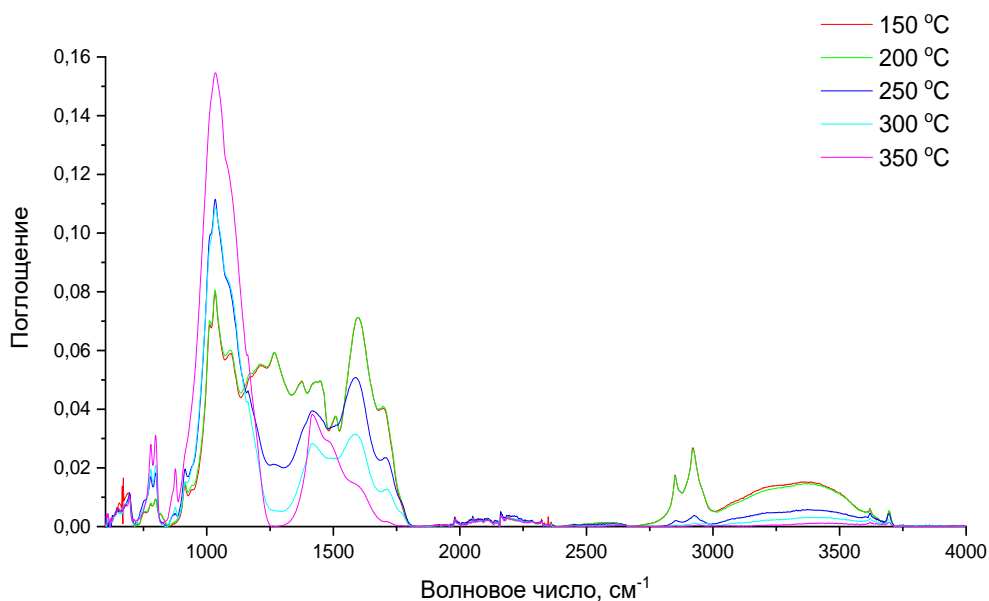


Рис. 1. ИК-спектры образцов бурого угля

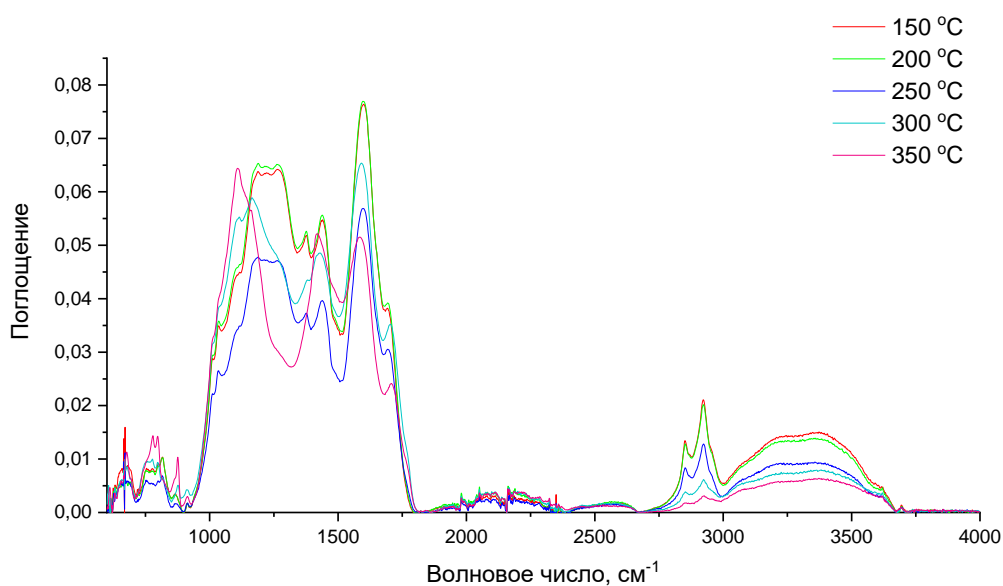


Рис. 2. ИК-спектры образцов каменного угля

По полученным ИК-спектрам видно, что в образцах каменного угля находится большее количество двойных связей ( $1507-1706\text{ см}^{-1}$  [10]) и меньшее количество одинарных, поэтому термически активированное изменение происходит при более высоких температурах. Для того, чтобы разорвать двойные связи требуется больше энергии активации.

Из-за того, что у каменного угля более химически плотная структура, сильное изменение в ИК-спектрах не происходит, хотя общая тенденция изменения химического состава от температуры обжига наблюдается.

Если посмотреть на значения пиков поглощения  $2928\text{ см}^{-1}$  и  $2850\text{ см}^{-1}$ , соответствующих связям С-Н алифатических соединений [11], можно увидеть, что количество таких связей в зависимости от температуры обжига сильно изменяется.

Можно предположить, что происходит перераспределение С-С связей в коксовом остатке после обжига при более высоких температурах.

Обобщая всю вышеизложенную информацию, можно сделать вывод о том, что механическая обработка способствует ускорению термической активации, позволяя применять более низкие температуры для получения углеродных сорбентов. У природных углей в процессе низкотемпературной термоактивации происходит перераспределение связей, удаляются легкие летучие вещества и разрушаются водородные связи, что позволяет в дальнейшем поглощать токсичные молекулы загрязненных сред, соответствующие размерам очищенных и свободных пор углей.

#### Библиографический список

1. Домрачева, В. А. Получение и исследование сорбентов на основе ископаемых углей монгольских месторождений / В. А. Домрачева, Ш. Гандандорж // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2011. – № 7 (54). – С. 73-79.
2. Жанабергенова, Д. Р. Определение поглотительной способности наиболее известных адсорбентов / Д. Р. Жанабергенова, Ю. О. Мещанинова // Молодой ученый. – 2015. – № 11 (91). – С. 492-497.
3. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А. П. Козлов, И. Ю. Зыков, Ю. Н. Дудникова, В. Э. Цветков, Н. И. Федорова, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 3. – С. 93-100.
4. Использование механоактивированных углей микропомола в энергетике / А. П. Бурдуков, В. И. Попов, В. А. Фалеев, Т. С. Юсупов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 1. – С. 93-98.
5. Кузнецов А. В. Исследование влияния механической активации на горение угольного топлива / А. В. Кузнецов, Е. Б. Бутаков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. № 6. – С. 37-44.
6. Сорокина О. В. Термическое растворение механоактивированных смесей бурого угля и резины / О. В. Сорокина, Н. И. Федорова, Ю. Ф. Патраков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2004. – № 6-1 (43). – С. 127-130.
7. Федорова Н. И. Термогравиметрическое исследование механоактивированного барзасского угля / Н. И. Федорова, Ю. Ф. Патраков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2003. – № 2 (33). – С. 76-79.
8. Щипко М. Л. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края / М. Л. Щипко, А. О. Еремина, В. В. Головина // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия. – 2008. – Т. 1. – № 2. – С. 166-180.
9. Миронов К. В. Справочник геолога-угольщика. Москва: Недра, 1991. – 363 с.

10. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений, 2012 г. – 54 с.

11. Бяков А. Г. Катализ в химической технологии, 2014 г. – 72 с.

**УДК 504.03, 615.099**

**ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ КАЛЬЯННОЙ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ  
БИОТЕСТИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТЕСТ-ОБЪЕКТА - ИНФУЗОРИЙ  
PARAMESCIUM CAUDATUM**

Лебединская В.С., Антонов И.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*E-mail: [varya.lebedinskaya@mail.ru](mailto:varya.lebedinskaya@mail.ru)*

**EVALUATION OF THE TOXICITY OF CALAMINE LIQUID BY  
BIOTESTHETIC METHOD USING A TEST OBJECT - PARAMESCIUM  
CAUDATUM PARAMESCIUM**

Lebedinskaya V.S., Antonov I.V.

*Saint Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Higher School of  
Technology and Energy*

Обширное распространение кальянных, а также продажи аксессуаров для них, агитация безвредности кальянокурения, приводит к тому, что у молодых людей формируется нейтральный или даже положительный образ этого процесса. При оценке воздействия кальянов нужно учитывать: влияние аэрозоля на организм человека и негативное воздействие на окружающую среду жидкости, участвующей в процессе кальянокурения. Исследование токсичности кальянной жидкости методом биотестирования и влияния воды из кальянов на живые организмы является актуальной и может в дальнейшем учитываться при выборе предложений по методам утилизации данных жидкостей.

Оценка токсичности осуществляется двумя методами. Первый метод основан на морфофизиологической реакции, оценивающий универсальные реакции инфузорий в анализируемой пробе (скорость, траектория движения, цвет, смертность) относительно контрольной пробы. Вторым методом основан на хемотаксической реакции, оценивающий способность тест-объектов реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций этих веществ, избегая их вредного воздействия [1].

При оценке общей токсичности [2] была выявлена высокая степень токсичности образцов жидкости. Параллельно была подтверждена гипотеза наличия в этой жидкости компонентов: формальдегид, ацетальдегид. Результаты оценки количественного состава приведены в таблице 1. Анализ проводился на анализаторе жидкости Флюорат-02-3М и жидкостном хроматографе Agilent 1200.

Таблица 1

Результаты измерений (формальдегид, ацетальдегид)

№ п/п	Наименование компонента	Метод измерений	Результат измерений, мг/дм <sup>3</sup> (Погрешность измерений)	
			№ 1	№ 2
1	Формальдегид	Флуориметрический	0,7 (±0,2)	-
2	Ацетальдегид	ВЭЖХ	-	0,22 (±0,06)

В ГОСТ Р 57166-2016 [3] отмечено, помимо смертности следует оценивать состояние тест-объектов: двигательную активность, динамику развития.

На данном этапе работы исследована морфофизиологическая реакция инфузорий *Paramecium caudatum* двумя способами.

Порядок проведения анализа морфофизиологического метода первым способом: в ёмкость (25 см<sup>3</sup>) вносят по 10 см<sup>3</sup> анализируемой (или контрольной) пробы, помещают по 10 штук инфузорий *Paramecium caudatum* и через 6 часов тестирования под микроскопом подсчитывают количество выживших тест-организмов в каждой емкости (включая контрольную) [3]. Для разбавленных анализируемых проб (1:5, 1:9) проводят аналогичный порядок проведения анализа. Контролируют водородный показатель анализируемых проб.

Порядок проведения анализа морфофизиологического метода вторым способом: в чашке Петри распределяют каплями (1 см<sup>3</sup>) анализируемую (контрольную) пробу и взвесь инфузорий. Через 10-15 минут осуществляется первый подсчёт инфузорий, второй подсчёт делается через 5 часов (определение острой токсичности) и третий через 24 часа (определение хронической токсичности). Определяется количество погибших клеток инфузорий в пробах и соотносится с первоначальным количеством инфузорий.

Результаты измерений морфофизиологическим методом первым способом приведены в таблице 2.

Таблица 2

## Результаты измерений

№ пробы	Уровень разбавления, разы	pH	$\bar{x}_{ан}$ , штук	$\bar{x}_{к}$ , штук	T, %	Степень токсичности
1	1	4,351	15	1	93,34	V. Выс. токс.
2	1	4,351	15	0	100	V. Выс. токс.
3	1	4,351	15	0	100	V. Выс. токс.
4	1:5	5,896	15	9	40	IV. Сред. токс.
5	1:5	5,896	15	6	60	V. Выс. токс.
6	1:5	5,896	15	8	46,67	IV. Сред. токс.
7	1:9	6,362	15	7	53,34	V. Выс. токс.
8	1:9	6,362	15	7	53,34	V. Выс. токс.
9	1:9	6,362	15	8	46,67	IV. Сред. токс.

Результаты измерений морфофизиологическим методом вторым способом приведены в таблице 3.

Таблица 3

## Результаты измерений (острая токсичность)

№ пробы	Уровень разбавления, разы	pH	$n_{и}$ , штук	$n_{п}$ , штук	T, %	Степень токсичности	Двигательная активность
1	1	4,351	48	42	87,5	IV. Сил. токс.	Замедление, изменение траектории движения – вокруг своей оси
2	1	4,351	32	32	100	IV. Сил. токс.	Замедление, изменение траектории движения – вокруг своей оси
3	1	4,351	63	44	69,84	IV. Сил. токс.	Замедление, изменение траектории движения – вокруг своей оси
4	1:5	5,896	23	1	4,35	II. Слабо токс.	Изменений нет
5	1:5	5,896	31	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет
6	1:5	5,896	12	2	16,67	II. Слабо токс.	Изменений нет
7	1:9	6,362	100	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет
8	1:9	6,362	62	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет
9	1:9	6,362	78	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет
Контр.	1	-	58	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет

Результаты измерений морфофизиологическим методом вторым способом приведены в таблице 4.

Результаты измерений (хроническая токсичность)

№ пробы	Уровень разбавления, разы	pH	n <sub>и</sub> , штук	n <sub>п</sub> , штук	T, %	Степень токсичности	Двигательная активность
1	1	4,351	48	48	100	IV. Сил. токс.	Замедление, изменение траектории движения – вокруг своей оси
2	1	4,351	32	-	-	-	-
3	1	4,351	63	46	73,01	IV. Сил. токс.	Замедление, изменение траектории движения – вокруг своей оси
4	1:5	5,896	23	1	4,35	II. Слабо токс.	Изменений нет
5	1:5	5,896	31	2	6,45	II. Слабо токс.	Изменений нет
6	1:5	5,896	12	1	8,34	II. Слабо токс.	Изменений нет
7	1:9	6,362	100	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет
8	1:9	6,362	62	1	1,61	II. Слабо токс.	Изменений нет
9	1:9	6,362	78	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет
Контр.	1	-	58	0	0	I. Нетоксична	Изменений нет

Оценка токсичности кальянной жидкости показала, что в её составе содержатся вещества – формальдегид, ацетальдегид, вызывающие сильное токсическое действие на тест-объекты – инфузории *Paramecium caudatum*. Выявлены изменения двигательной активности в неразбавленной пробе (кислая среда): изменение траектории движения инфузорий (вращение вокруг своей оси), цикличное замедление движения на 10-30 секунд и после, резко-выраженная активность на непродолжительное время. Установлено, что степень токсичности в разбавленных пробах (1:5, 1:9) снижается, соответственно, изменения двигательной активности инфузорий не обнаружены.

#### Библиографический список

1. Измайлова Н.Л., Ляшенко О.А., Антонов И.В. Биотестирование и биоиндикация состояния водных объектов: учебно-методическое пособие к лабораторным работам по прохождению учебной (ознакомительной) практики/ СПбГТУРП. - СПб., 2014. – 52 с.
2. Лебединская В.С., Антонов И.В. Исследование токсичности воды из кальянов методом биоиндикации // Сборник материалов XXV Международного Биос-форума и Молодежной Биосолимпиады 2020. Книга 2/ Составители: А.И. Шишкин, В.С. Куров, И.В. Антонов, А.И. Кушнеров, Ю.Н. Бубличенко, Н.Ю. Быстрова – СПб.: СПбНЦ РАН, Изд-во «Любавич». – 2020. – С. 300-304.
3. ГОСТ Р 57166-2016. Вода. Определение токсичности по выживаемости пресноводных инфузорий [Электронный ресурс] // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200140393> (дата обращения: 19.05.2021)

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА В ДОЧЕРНЕМ ОБЩЕСТВЕ  
ПАО «ГАЗПРОМ» НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ МЕЖЛИЧНОСТНЫХ  
ОТНОШЕНИЙ СОТРУДНИКОВ**

Пронина Д.Э.

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

*e-mail: proninadasha99@mail.ru*

**ENSURING OCCUPATIONAL SAFETY IN A SUBSIDIARY OF PJSC  
GAZPROM BASED ON THE ASSESSMENT OF INTERPERSONAL  
RELATIONSHIPS OF EMPLOYEES**

Pronina D. E.

*National University of Oil and Gas «Gubkin University»*

В данной работе проведён анализ причин производственного травматизма в дочерних обществах ПАО «Газпром» и в компаниях-членах Международной Ассоциации производителей нефти и газа (IOGP) за 2019 год, установлены коренные причины несчастных случаев, связанные с неадекватной оценкой рисков, отсутствием лидерства в вопросах безопасности, наличием стрессовых ситуаций при проведении работ.

Данные причины обусловлены в том числе отсутствием психологической совместимости сотрудников, работающих в одну смену. Поэтому в данном исследовании предложен новый метод обеспечения безопасности труда в ООО «Газпром трансгаз Югорск» на основе оценки межличностных отношений работников, который позволяет оптимально скомплектовать смены на основе применения процедуры социометрического исследования.

Данная работа посвящена внедрению метода обеспечения безопасности труда в ООО «Газпром трансгаз Югорск» на основе оценки межличностных отношений работников исходя из проведённого сравнительного анализа причин несчастных случаев в дочерних обществах ПАО «Газпром» и в компаниях-членах Международной Ассоциации производителей нефти и газа (IOGP) за 2019 год.

Актуальность темы заключается в том, что для обеспечения безопасного труда работников необходимо постоянно анализировать причины травматизма, ведь производственный травматизм - одна из главных проблем на нефтегазовых предприятиях. Компания ПАО «Газпром» в отчёте за 2019 год представила причины несчастных случаев в дочерних обществах, из которых доминирующими являются нарушение правил дорожного движения (43,45%) и непринятие мер личной безопасности (27,29%) [1].

В компаниях-членах IOGP принят другой подход при анализе причин травматизма, устанавливающий коренные причины, связанные с влиянием человеческого фактора, то есть приводится объяснение, чем может быть обусловлена та или иная причина. Анализ отчёта IOGP за 2019 год показал, что наиболее значимыми являются причины несчастных случаев, связанные с неадекватной оценкой риска (20,31%), стрессом (17,78%) и плохим лидерством (13,46%) [2].

Можно предположить, что первопричиной непринятия мер личной безопасности, включающей в себя спешку и растерянность, может послужить недостаток внимания, стресс или же плохое лидерство, которые могут быть обусловлены конфликтными ситуациями в смене. Поэтому важно при комплектовании смены учитывать межличностные отношения, чтобы повлиять на эти причины.

Для решения указанной задачи в данном исследовании был использован метод построения социометрической матрицы и производился расчёт индивидуальных и групповых индексов, необходимых для оценки социального микроклимата смен, на основе опроса 56 работников 2-х цехов газокompрессорной службы «Ужгородской» промплощадки ГКС-11, принадлежащей Дочернему Обществу ПАО «Газпром», путём использования социометрической карточки, позволяющей выразить свое желание/нежелание работать с тем или иным сотрудником.

На основании полученных результатов была составлена социометрическая матрица, приведенная в таблице 1. С помощью данной социометрической таблицы были оптимально сформированы 8 смен работников.

Новый вариант для оценки межличностных отношений и оптимального комплектования смен позволит улучшить социальный микроклимат между работниками внутри смены, тем самым обеспечит снижение травматизма на производстве, а также надёжную и безопасную работу персонала.



Таблица 1

## Социометрическая матрица оценки межличностных отношений

№ п/п	Кто выбирает (j)	Кого выбирают (i)												Сделанные выборы		
		1	2	3	4	5	...	51	52	53	54	55	56	+	-	Всего
1	Работник 1			+	+		...			-	-		+	3	2	5
2	Работник 2	-		+			...	+		-		+	-	3	3	6
3	Работник 3	+					...	+		-		-	-	3	3	6
4	Работник 4	+	-				...				+			2	1	3
5	Работник 5	-	+				...				-	+	+	3	3	6
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
51	Работник 51	+	+		-		...		-			-		3	3	6
52	Работник 52			+			...					-		1	2	3
53	Работник 53	-	+			-	...					+		2	2	4
54	Работник 54	-	+		+	+	...					-	-	3	3	6
55	Работник 55	+		-		-	...		+				+	3	3	6
56	Работник 56	+			+		...					+		3	0	3
Полученные выборы		+	29	19	33	23	21	...	26	25	20	28	19	31	320	
		-	5	5	7	3	1	...	0	2	0	4	1	3		221
		всего	24	14	26	20	20	...	26	23	20	24	18	28		99
Кол-во взаимных выборов		+	10	12	17	7	4	...	16	12	13	11	13	8		343
Кол-во взаимных отклонений		-	2	1	1	0	1	...	0	0	1	1	2	0		50

## Библиографический список

1. СТО Газпром 18000.4-008-2019 «Анализ коренных причин происшествий. Порядок их установления и разработки мероприятий по предупреждению».
2. Международная ассоциация производителей нефти и газа (IOGP) «Показатели безопасности труда за 2019 год». Отчет – 2019.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ДЕГАЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ РАЗМЕЩЕНИЯ ТКО

Семёнова А.В.<sup>1</sup>, Васильева Е.А.<sup>2</sup>

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

<sup>1</sup>*e-mail: kiko.black.neko@gmail.com*

<sup>2</sup>*e-mail: [namts459@mail.ru](mailto:namts459@mail.ru)*

## OPTIMIZATION OF DEGASSING OF OBJECTS OF DISTRIBUTION OF SMW

*Semenova A.V.<sup>1</sup>, Vasilieva E.A.<sup>2</sup>*

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

<sup>1</sup>*e-mail: kiko.black.neko@gmail.com*

<sup>2</sup>*e-mail: [namts459@mail.ru](mailto:namts459@mail.ru)*

Отвод из тела полигона газообразных продуктов деструкции отходов – биогаза (свалочного газа) – важнейшая задача, которую необходимо решать как в процессе эксплуатации объекта размещения твердых коммунальных отходов (ОР ТКО), так и в рамках его технической рекультивации (санирования).

Дегазация ОР ТКО может быть проведена в двух режимах: активном либо пассивном. Пассивная дегазация представляет собой перемещение биогаза в толще отходов благодаря возникающему в теле полигона давлению. Выделение биогаза в атмосферу может происходить через всю площадь поверхности ТКО (неорганизованный) или через систему скважин газового дренажа (организованный). Подобный режим можно наблюдать на старых полигонах и на некоторых ОР ТКО малой вместимости. Пассивные методы дегазации не применяются для современных полигонов с внутренними изолирующими слоями.

Активные (принудительные) системы включают вертикальные или горизонтальные скважины, или траншеи, магистральные и промежуточные воздухопроводы, компрессоры, вентиляторы, устройства по очистке и осушке биогаза, энергетическое и другое вспомогательное оборудование. С помощью такой системы биогаз собирается в единый сборник с целью дальнейшего использования [1].

Среди недостатков практикуемых технологий дегазации можно выделить недоизвлечение ценного топливного ресурса; «отравление» заглублённых инженерных коммуникаций при техническом обслуживании полигона; асфиксию корневой системы растений на стадии рекультивации полигона (удаление метана только в уплотнённой части полигона – приводит

к его скоплению в замкнутых пространствах и в порах почвенного покрова); замедленная ассимиляция (при отсутствии отвода фильтрата из дренажного колодца) и другие.

Для того чтобы принять решения по оптимизации дегазации ОРО ТКО был проведен сравнительный анализ эффективности дегазации активной и пассивной систем, который показал, что активная дегазация увеличивает газовую производительность и снижает избыточное давление внутри полигона с перераспределением объема биогаза через скважины на поверхность [2].

Эффективность пассивного метода дегазации всегда уступает активному. Она зависит от наличия и качества защитных экранов, эффективности системы удаления фильтрата, расстояния между скважинами и других конструктивных параметров ОР ТКО.

На рисунке показана эффективность дегазации в зависимости от шага скважин,  $L_c$  (м) при наличии водозащитного покрытия.

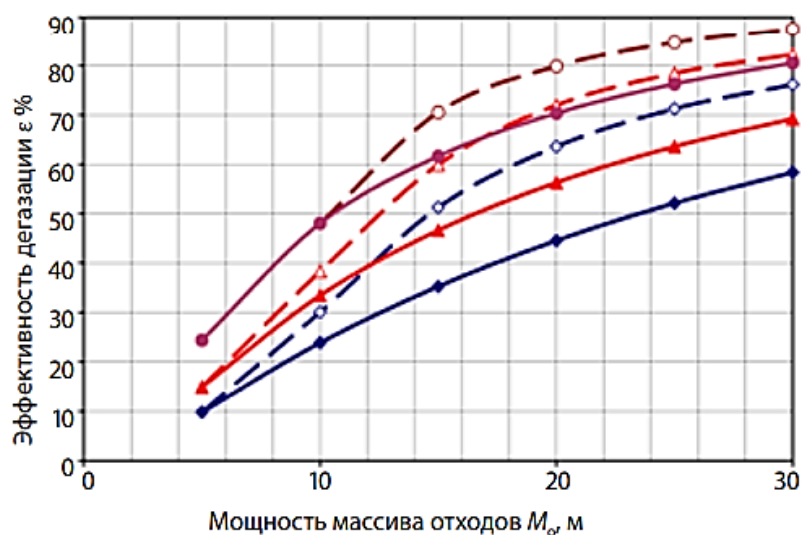
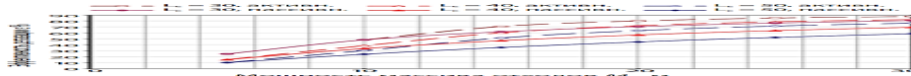


Рис. 1. Эффективность дегазации активной и пассивной систем:



Как видно из рисунка, наибольшая эффективность дегазации ОР ТКО как для активных, так и для пассивных систем достигается при максимально близком расположении газосборных скважин.

Поскольку на эффективность дегазации значительно влияет толщина слоя отходов, которая, в свою очередь, зависит от возраста полигона, целесообразно разделить процесс дегазации на два этапа: 1) защитная пассивная дегазация для сбора биогаза с повышенным содержанием воздуха на первых этапах жизненного цикла полигона (до высоты насыпи 20-25 м); 2) активная дегазация полезного действия (на завершающих этапах

эксплуатации полигона и на стадии рекультивации). Это позволит одновременно оптимизировать обработку и обогащение биогаза, предотвратить возможные пожары и взрывы в теле полигона и снизить нагрузку на атмосферный воздух.

Для ускорения дегазации ОР ТКО и повышения ее эффективности система активной дегазации в регионах с холодным климатом может быть снабжена устройствами обогрева, позволяющими поддерживать мезофильный режим анаэробного сбраживания на втором этапе дегазации.

По различным оценкам влажность ТКО в теле полигона варьируется от 20 до 40 %. Влажность, оптимальная для метаногенеза, составляет 55-80 %, поэтому при осуществлении активной дегазации на ОР ТКО необходимо предусмотреть оборудование для распределения влаги в толще отходов. Для увлажнения отходов чаще всего используется рециркулируемый фильтрат. Одновременно с этим при проектировании систем отвода фильтрата следует установить датчики, которые могли бы реагировать на показатель влажности отходов в различных областях полигона.

Для решения проблемы недоизвлечения биогаза перфорированные трубы для дегазации необходимо удлинять одновременно с повышением защитных свойств финишных экранов, так как элементы сбора биогаза создают дополнительную нагрузку.

Несомненно, что решения по оптимизации извлечения биогаза для эксплуатируемых, выводимых из эксплуатации ОРО и для новых проектируемых полигонов должны отличаться. Для эксплуатируемых и выводимых из эксплуатации ОР ТКО решаются, в первую очередь, проблемы эффективной герметизации и ускоренной принудительной дегазации. А для новых ОР ТКО оптимизация дегазации должна начинаться с моделирования газового цикла полигона с учетом изменчивости состава отходов, климатических условий, экономической и экологической обстановки в регионе. С экологической точки зрения наилучшим решением проблемы образования свалочного газа является создание экотехнопарков, в которых генерация биогаза могла бы протекать в полностью регулируемых условиях.

#### **Библиографический список**

1. Нормативные базы ГОСТ/СП/СНиП. – Текст : электронный – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data1/11/11605/index.htm#i375639> (дата обращения 14.04.21).

2. Вострецов С.П. Расчётное обоснование дегазации полигона ТКО / С.П. Вострецов. – Текст : непосредственный // Твёрдые бытовые отходы. – 2018. – № 3. – С. 11-15.

**УДК 622.807**

**РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО СНИЖЕНИЮ  
АЭРОТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ОТ СКЛАДОВ НА ПЕРСОНАЛ  
УГОЛЬНЫХ РАЗРЕЗОВ ЮГА СИБИРИ**

Куликова Ю.А.

*Санкт-Петербургский горный университет*

*e-mail: [yuliyakulikova1997@mail.ru](mailto:yuliyakulikova1997@mail.ru)*

**DEVELOPMENT OF EVENTS TO REDUCE AEROTECHNOGENIC  
INFLUENCE FROM WAREHOUSES ON COAL MINE PERSONNEL IN  
SOUTH SIBERIA**

Kulikova Y.A.

*Saint-Petersburg mining university*

Угледобывающие предприятия являются мощными источниками выбросов угольной пыли в атмосферу. Материалы исследований [1] позволяют дать оценку масштабам ущерба от воздействия пылевых выбросов в районах размещения горных предприятий на окружающую среду, на персонал, а также людей, проживающих в близлежащих районах. Неблагоприятная обстановка имеет тенденцию к дальнейшему ухудшению вследствие увеличения производства и отсутствия эффективных мер предотвращения выбросов пыли.

На складах хранения полезных ископаемых выделяются следующие участки пылеобразования: разгрузка вагонов, пересыпка груза с ленты на ленту, эрозия угля с открытых площадок, дробильно-сортировочные станции [2].

Целью исследования является разработка мероприятий по снижению аэротехногенной нагрузки от складов на персонал угольных разрезов юга Сибири.

Для предотвращения вредного воздействия угольной пыли от складов возможно применение следующих методов снижения концентрации пыли [3]: изменение расположения штабелей угля с учетом розы ветров, орошение водой, орошение раствором воды и поверхностно-активного вещества (далее – ПАВ).

Изменение расположения штабелей с учетом розы ветров для упрощения логистики процесса применяется на этапе проектирования.

Уменьшение количества пыли путем распыления жидкости – самая популярная технология пылеподавления в промышленном производстве [4].

Применение метода подавления пыли водой является экономически выгодным при её доступности, например, при наличии сточных вод. Зачастую для их использования необходима их предварительная очистка. Поэтому все большее внимание уделяется исследованиям, связанным с технологией подавления угольной пыли раствором воды и ПАВ [5]. С экономической точки зрения данный метод является менее затратным.

Различные типы ПАВ по-разному влияют на характеристики водного раствора. Был проанализирован широкий спектр ПАВ для определения наиболее эффективных с точки зрения подавления пыли и его стоимости. SDS (анионный), СТАВ (катионный) и Triton X-100 (неионогенный) являются наиболее изученными в отношении смачиваемости угля [6].

Анализируя физико-химические свойства основных ПАВ каждой категории (табл.1), сделан вывод о невозможности использования неионогенного ПАВ из-за его низкой температуры плавления с учетом климатических особенностей исследуемых регионов. Для дальнейшего анализа применяется анионное ПАВ – додецилсульфат натрия.

Таблица 1

Физико-химические свойства ПАВ

Показатель	SDS	СТАВ	Triton X100
Формула	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$C_{19}H_{42}BrN$	$C_{34}H_{62}O_{11}$
Температура плавления	206 °С	250 °С	6 °С
Растворимость в воде	Растворимый 250 г/л	Растворимый 3 г/л	Растворимый

Отрицательной стороной применения додецилсульфата натрия является его высокая стоимость в готовом виде в нужной для пылеподавления концентрации [7]. Решением данного вопроса может послужить приготовление данного ПАВ на самом производстве.

Для мелкодисперсного распыления раствора целесообразно применение форсунки [8]. Основная задача форсунок – уменьшить поверхностное натяжение капель и увеличить их количество в поле орошения.

Для исследования была выбрана полноконусная распылительная форсунка, факел распыла которой представляет собой заполненный внутри конус (рис. 1), а именно полноконусная форсунка IS-GG, IS-SPRAY [9].



Рис. 1 Факел распыла полноконусной форсунки

Полноконусную форсунку IS-GG планируется применять вместе с вентилятором местного проветривания (далее – ВМП), что поможет увеличить дальность распыла. Экономически выгодно использовать ВМП, который использовался в шахте, но по своему сроку использования должен быть списан.

Для расчета количества форсунок представлен упрощенный вариант распыления, когда вентилятор установлен горизонтально (рис. 2).

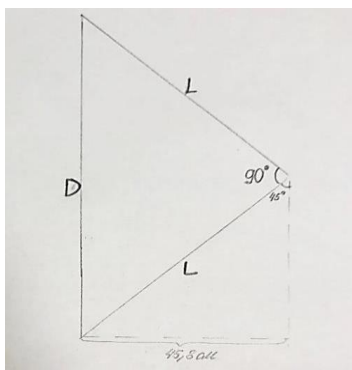


Рис. 2.Схематичное изображение распыления форсунки

Диаметр ВМЭ-6 равен 63,0 см. Рассчитана длина окружности С (1), по которой будут устанавливаться форсунки:

$$C = \pi D_{\text{ВМП}} \quad (1)$$

$$C = 3,14 \cdot 63,0 = 197,82 \text{ см}$$

Далее рассчитан диаметр основания конуса распыла D (2), так как угол распыла равен 90°, то расчет сведется к уравнению Пифагора:

$$D = L\sqrt{2} \quad (2)$$

Значение параметра  $L$  возможно найти из синуса угла  $45^\circ$  и длины распыла (3) при условии постоянства угла распыла:

$$L = \frac{45,8}{\sin 45^\circ} \quad (3)$$

$$L = \frac{45,8}{0,851} = 53,82 \text{ см}$$

По формуле (2)  $D$  равно:

$$D = 53,82\sqrt{2} = 76,11 \text{ см}$$

Упрощенный расчет количества форсунок представлен в уравнении (4):

$$N = \frac{C}{D} \quad (4)$$

$$N = \frac{197,8}{76,11} = 2,6 \approx 3 \text{ форсунки}$$

Схематично показана площадь покрытия перед вентилятором при условии постоянства угла распыла и без подачи воздуха ВМП при использовании двух и трех форсунок (рис. 3).

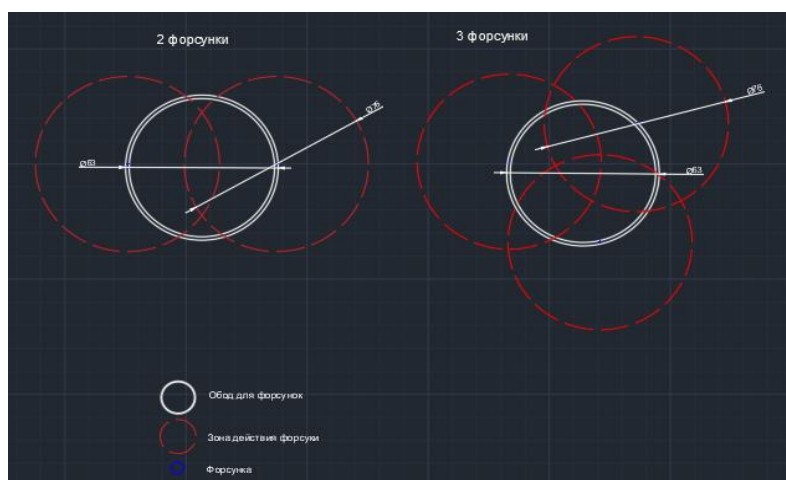


Рис. 3. Схематическое изображение зон распыления двух и трех форсунок

В ходе исследования был проведен анализ научных статей и патентов по теме пылеподавления при транспортировке, перегрузке и складировании сыпучего материала, определено рациональное ПАВ для пылеподавления на угольных складах применительно к условиям Южной Сибири - додецилсульфат натрия, подобран наиболее подходящий вариант распыления раствора ПАВ на основе применения полноконусной форсунки IS-GG, определены



геометрические параметры зоны распыления, установлено количество форсунок, необходимое для создания необходимой зоны покрытия.

Данные расчеты позволят снизить аэротехногенную нагрузку и предотвратить развитие у персонала профессионального заболевания.

### **Библиографический список**

1. Никитина Е. Н. Защита окружающей среды от техногенных воздействий: учеб. пособие. - Самара: Самарский государственный технический университет, 2017. – С. 128-157.
2. Герасимов П. Отдельные аспекты пылеподавления на открытых угольных складах // Добывающая промышленность. 2017. №3 (07). С. 104-107.
3. Костюничев Д. Н. Анализ способов и технических средств защиты окружающей среды при хранении пылящих грузов на открытых складах // Научные проблемы водного транспорта. - 2008. - №25. – С. 74-76.
4. Ковшов С. В., Гридина Е. Б., Иванов В. В. Установка для моделирования процесса пылеподавления на карьерах открытого типа путем орошения // Вода и экология: проблемы и решения. – 2018. - №3. – С.68-75.
5. Эпштейн С. А., Гаврилова Д. И., Зевелев И. Г., Шамшин С. А., Юрин Е. Ю. Опыт применения полимерной эмульсии для снижения пыления углей при их перемещении // ГИАБ. – 2019. – №10. – С. 5-15.
6. Гуан Сюй, Иньпин Чен, Жак Экстин, Цзялинь Сюй. Подавление угольной пыли с помощью поверхностно-активных веществ: обзор методов оценки и влияющих факторов // Наука об окружающей среде в целом. – 2018. - №639. – С. 1060-1076.
7. Семенов А. П., Савин А. В., Викторов А. С., Гущина Ю. Ф., Иванов Е. В. Влияние додецилсульфата натрия на количественные параметры газогидратного выделения пропан-бутановой фракции из углеводородной газовой смеси // Баш. хим. ж.. 2012. №4. – С. 95-100.
8. Хайминь Ю., Вэйминь Чэн, Уитянь Пэн, Яо Се. Исследование правил подавления пыли распылением из форсунки в полностью механизированной выемке грунта на основе модели трехфазного взаимодействия воздушный поток-капля-пыль // Передовая порошковая технология. – 2018. - № 356. – С. 1-16.
9. Форсунка полный конус IS-GG // Каталог IS-SPRAY. URL: <https://is-spray.ru/catalog/nozzles/forsunka-polnokonushnaya/forsunka-polnyij-konus-is-gg.html> (дата обращения: 23.04.2021).

## **4 . Альтернативные источники энергии**

## **ТОПЛИВНЫЕ БРИКЕТЫ ИЗ ЛЕСОСЫРЬЕВЫХ ОТХОДОВ**

Артамонов И.С., Александрова Т.Н.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [peet.777@mail.ru](mailto:peet.777@mail.ru)*

## **FUEL BRIQUETTES FROM WOOD WASTE.**

Artamonov I.S., Aleksandrova T.N.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

В современном мире одной из ведущих и актуальных задач рационального природопользования выступает необходимость утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Среди них – кора, технический гидролизный лигнин (ТГЛ), а также отходы лесозаготовок и деревопереработки.

Так, 30% заготовленной в Ленинградской области древесины идет на экспорт, 50% на предприятия целлюлозно-бумажной промышленности и 20% применяется на лесопильных заводах в регионе. При лесопилении образуется порядка 40% отходов, имеющих высокие энергетические показатели, и могут использоваться для получения энергии. Объем отходов лесопильного производства в Ленинградской области составляет около 640 тысяч пл. м<sup>3</sup>/год, что равно 164 тысячам тонн угля или 114 тысячам тонн мазута [1].

При этом, лесосырьевые отходы могут брикетироваться без связующих, поскольку содержат в составе лигнин. Он в свою очередь переходит в вязкопластическое состояние при воздействии высокого давления, порядка 100 МПа [2-4]. Именно это обстоятельство способствовало развитию одного из актуальных и перспективных направлений переработки лесосырьевых отходов – брикетированию.

Цель работы – исследование свойств компонентов биотопливных брикетов на основе интерпретации данных термогравиметрических исследований для прогнозирования их качества.

Объекты исследования – отходы лесоперерабатывающих производств (опилки сосны и березы), технический гидролизный лигнин. Элементный состав (табл.1) минеральной части сырья проводился на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX 8000, компании Shimadzu. Механоактивация ТГЛ производилась на высокоскоростной планетарной мельнице Emax.

Термогравиметрические исследования проводились на анализаторе SDT Q-600, фирмы TA Instruments (США), позволяющем одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Корректное нахождение значений кинетических параметров может быть выполнено, при наличии не менее трех термических измерений с различными скоростями нагрева. Термическое исследование проводилось в воздушной среде с шагами нагрева 5,10,20 °С/мин. Методики обработки экспериментальных данных приведены в работах [5-6]. Наиболее популярными методами кинетического анализа являются: дифференциальный анализ Фридмана [7], интегрально-кинетический анализ Озавы-Флина-Уолла [8, 9], метод Киссинджера [10]. В данной работе использован дифференциальный метод Фридмана [11]. Расчет производился с использованием специально разработанной программы [12].

Элементный состав сырья минеральной части компонентов брикета приведен в таблице 1. Содержание углерода в опилках сосны, березы и ТГЛ составляет соответственно: 49,6 %; 48,6 % и 62,5 %.

Таблица 1

Элементный состав сырья минеральной части

	Оксидные содержания, %												
	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Cl	CuO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O
Береза	36,837	26,329	18,179	8,853	4,618	2,566	1,836	0,782	-	-	-	-	-
Сосна	42,359	26,665	14,967	1,648	6,481	0,719	-	0,785	6,377	-	-	-	-
Лигнин	11,430	32,848	8,134	0,339	34,955	-	-	0,363	6,776	4,288	0,296	0,107	0,263

Ранее работой [13] ряда авторов было выявлено, что кинетика термического разложения ТГЛ определяется на основе анализа экспериментально полученных данных термоаналитических кривых, термоаналитический сигнал которых может быть выражен суммарной энтальпией для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), и суммарной потерей массы для термогравиметрии (ТГА).

Графическая визуализация термограмм ТГЛ до и после механоактивации приведена на рисунках 1, 2.

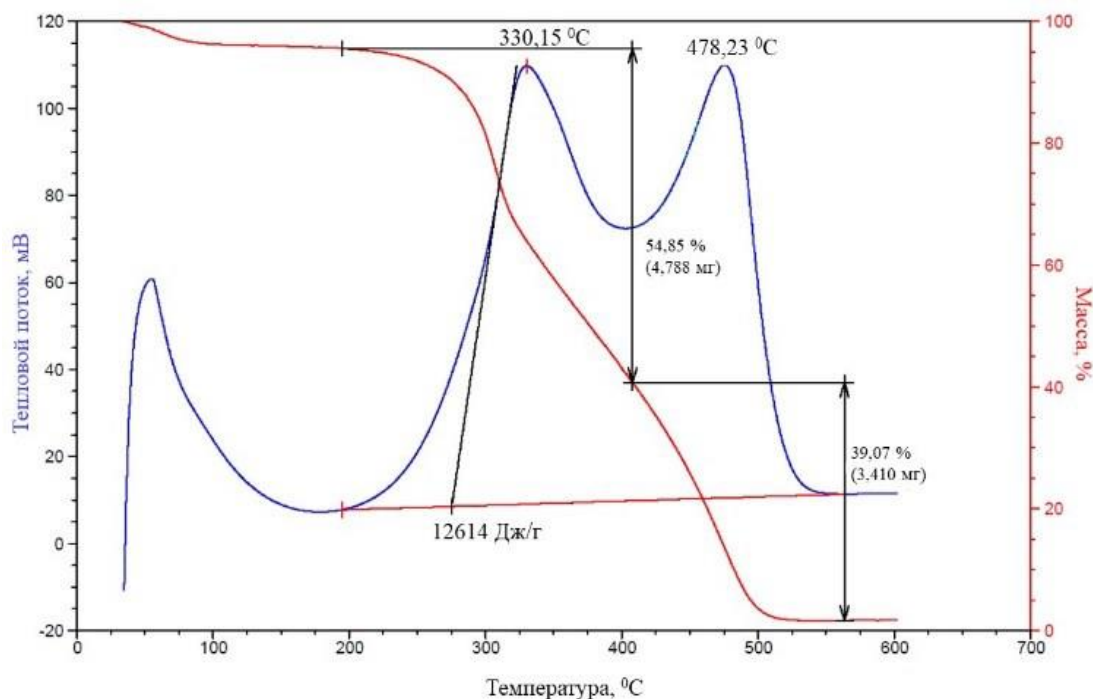


Рис.1. Результаты ТГА и ДСК исходного ТГЛ в воздушной среде при скорости нагрева 10 °С/мин

Анализ данных показывает, что после механоактивации потенциальная теплотворная способность увеличилась с 12614 Дж/г до 13613 Дж/г.

Результаты программного расчета для брикетов из березы (табл.2), аналогичные расчеты выполнены для других компонентов брикетов.

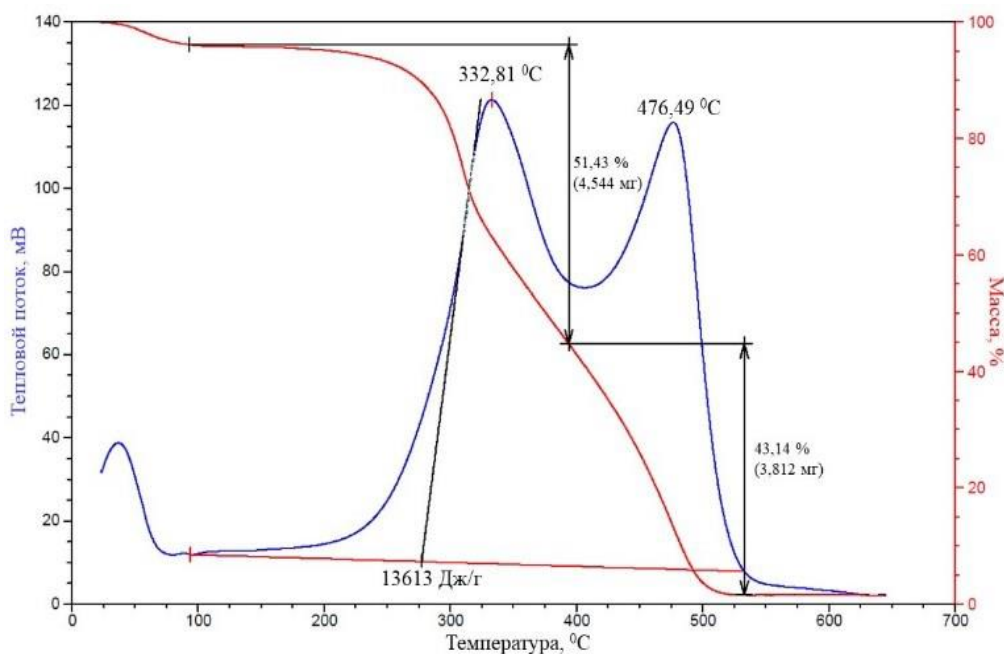


Рис.2. Результаты ТГА и ДСК механоактивированного в шаровой мельнице (20 мин) ТГЛ в воздушной среде при скорости нагрева 10 °С/мин

Таблица 2

Результаты программного расчета энергии активации для брикета из березы

Расчет энергии активации по Фридману				
№ п/п	x	tg угла наклона	Ea	ln A
1	0,02	-9,109	75,73	17,132
2	0,1	-15,396	128,00	21,921
3	0,18	-16,341	135,86	23,446
4	0,26	-16,736	139,14	23,859
5	0,34	-16,522	137,36	23,125
6	0,42	-15,925	132,40	21,932
7	0,5	-15,251	126,80	20,727
8	0,58	-15,015	124,83	20,207
9	0,66	-17,378	144,48	23,532
10	0,74	-12,64	105,09	14,685
11	0,82	-11,242	93,47	11,444
12	0,9	-10,074	83,76	9,143
13	0,98	-7,774	64,63	5,714
			114,74	

Средняя энергия активации для березы составила 114,74 кДж/моль, также с помощью программы был выполнен расчет энергии активации по методу Фридмана для исходного ТГЛ, средняя энергия которого равна 149,47 кДж/моль и механоактивированного ТГЛ 173,00 кДж/моль.

Таким образом, разработанные алгоритм и методы оценки результатов анализа термографических исследований позволяют прогнозировать теплотворную способность топливных брикетов в зависимости от доли в компонента в брикете. Активированный лигнин обладает наибольшей теплотворной способностью и способствуют повышению эксплуатационных качеств брикета. Варьируя композиционным составом и технологическими параметрами брикетирования, можно прогнозировать получение из древесных отходов топливных брикетов требуемого качества.

#### Библиографический список

1. Александров А.В., Петров В.А., Руденко А.П. Влияние фракционного состава и влажности на технологические свойства при брикетировании древесных отходов. // Хвойные бореальные зоны. 2017. Том XXXV. № 3-4. С.74-78.
2. Groom M.J., Gray E.M., Townsend P.A. Biofuels and biodiversity: Principles for creating better policies for biofuel production // Conservation Biology. 2008. DOI: 10.1111/j.1523-1739.2007.00879.x
3. Godin B., Lamaudiere S., Agneessens R., Schmit T., Goffart J.P. Chemical composition and biofuel potentials of a wide diversity of plant biomasses // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. Pp. 2588–2598. DOI: 10.1021/ef3019244.
4. Iye E.L., Bilsborrow P.E. Assessment of the availability of agricultural residues on a zonal basis from medium – to largescale bioenergy production in Nigeria // Biomass and Bioenergy. 2013. Vol. 48. Pp. 66–74.
5. Opfermann J., Wilke G., Ludwig W. et al. Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung // VI. Herbstschule Meisdorf. Jena, 1991. Pp. 51–79.

6. ASTM 698-05 Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials // Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, PA., 2005. Vol. 14.02. Pp. 226.
7. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data// Journal of Polymer Science: Polymer Letters. 1969. Vol. 7, no. 1. Pp. 41–46.
8. Koga N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. Vol. 113. Pp. 1527–1541. DOI: 10.1007/s10973-012-2882-5.
9. Ozawa T. Non-isothermal kinetics of consecutive reactions // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. Vol. 60. Pp. 887–894
10. Flynn J.H. Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // Polymer Letters. 1966. Vol. 4, no. 5. Pp. 323–328.
11. Techniques and Applications // Handbook of thermal analysis and calorimetry. Ed. S. Vyazovkin. Amsterdam, 2008. Pp. 503–538
12. Патент РФ № 2019666779 Александрова Т. Н., Афанасова А.В., Иванов Е.А. Программа для расчета энергии механоактивации сырья интерпретацией термограмм. бюллетень программ для ЭМВ. №12. 29.11.2019.
13. Александров А.В., Афанасова А.В., Руденко А.П. Исследование механоактивации технического гидролизного лигнина как компонента топливного брикета // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 355– 363. DOI: 10.14258/jcprm.2020016678.

**УДК 624.548**

## **ВЕТРЯНЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ РОССИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ОТРАСЛИ**

*Кудрявцева Е.И., Васильева Е.А.*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [elizaveta4502@mail.ru](mailto:elizaveta4502@mail.ru)*

## **RUSSIAN WIND POWER PLANTS AND INDUSTRY DEVELOPMENT PROSPECTS**

*Kudryavtseva E.I., Vasileva E.A.*

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design*

*High School of technology and engineering*

Парадоксально, но одним из наиболее древних и одновременно актуальных и перспективных способов получения энергии для хозяйственных нужд человека является преобразование кинетической энергии воздушных масс. Археологи утверждают, что первые ветроэнергетические установки (ВЭУ) были построены на территории Ближнего Востока ещё в IX веке. Они производили механическую энергию, потребляемую в процессах

водоснабжения и измельчения зерна. В XVIII–XIX веках на Руси на каждое крупное поселение приходилось по две-три ветряные мельницы «голландского» типа. Но прогресс не стоит на месте и некоторые современные ВЭУ даже отдаленно не напоминают средневековые конструкции, да и продуктом их работы является уже не механическая, а электрическая энергия. По сравнению с прошлыми веками современные ВЭУ располагаются систематизировано, с учётом ветровых зон, в соответствии с планируемой максимальной выработкой. Энергетически значимые ветровые зоны России расположены, в основном, на побережье и островах Северного Ледовитого океана от Кольского полуострова до Камчатки, в районах Каспийского моря, нижней и средней Волги, на побережье Охотского, Баренцева, Черного и Азовского морей (Краснодарский край) и составляют почти 5 млн км<sup>2</sup>. Средняя скорость ветра в этих районах составляет 7 - 9 м/с, а технический ветровой потенциал оценивается в  $6,2 \cdot 10^{15}$  кВт·ч/год, экономический — в  $31 \cdot 10^{12}$  кВт·ч/год. При этом длительность действия энергетического потока ветра составляет от 2000 до 5000 ч/год.

Значения скоростей ветра в субъектах средней и европейской части России значительно ниже. По данным, полученным на метеорологических станциях РФ на высоте 10 м, средние скорости ветра составляют:

1. Москва и Московская область – 1-3 м/с;
2. Санкт-Петербург и Ленинградская область – 2-3 м/с;
3. Свердловская область – 1-2 м/с;
4. Архангельская область – 2-4 м/с;
5. Республика Коми – 2-5 м/с;
6. Пермский край – 2-3 м/с [1].

Несмотря на низкий энергетический потенциал, «зеленая» ветровая энергетика применима и актуальна даже в вышеперечисленных регионах. Такая тенденция обусловлена тем, что потенциал развития ветроэнергетики основывается не только на валовой природной мощности ветрового потока, но и на таких важных факторах, как:

1. существующая установочная мощность на рынке электроэнергии;
2. наличие потребителей и перспективы увеличения потребления энергии в ближайшем будущем;
3. присутствие в регионе мощностей по производству оборудования и комплектующих для ВЭС;
4. наличие учебных заведений, осуществляющих подготовку специалистов-ветроэнергетиков;
5. наличие региональных программ государственной поддержки альтернативной энергетики;



6. техническая возможность размещения крупных ветроэнергетических сооружений без ущерба для хозяйственной и иной деятельности в регионе.

На основании этих критериев Российской ассоциацией ветроиндустрии (РАВИ) был составлен рейтинг регионов. Лидерами рейтинга стали Ульяновская область, Ростовская область, Республика Крым и Краснодарский край. Остальные регионы набрали менее 20 баллов по шкале РАВИ, и были отнесены к регионам со средней степенью вовлечённости и потенциалом развития на ветроэнергетическом рынке (рис. 1).



Рис. 1. Регионы со средней степенью вовлечённости и потенциалом развития на ветроэнергетическом рынке [2]

По данным за 2020 год в России эксплуатируется 568 ветроэнергетических станции (ВЭС) промышленного масштаба, мощность которых сопоставима по электрической производительности со средней ТЭЦ, и не поддающееся исчислению количество малых ВЭС, обеспечивающих энергией небольшие объекты и частные владения. Наибольшая концентрация ВЭС наблюдается в Краснодарском край и республике Крым. К крупным российским ВЭС относятся, в частности, Адыгейская ВЭС (150 МВт); Сулинская ВЭС (100 МВт); Ульяновские ВЭС-1 («ПАО Фортум», 35 МВт) и ВЭС-2 («Первый Ветропарк ФРВ», 50 МВт); Останинская ВЭС (25 МВт) и другие [3].

Помимо уже действующих установок планируется и осуществляется строительство большого количества новых ВЭС, задачей которых является снижение нагрузки на территориально производственный комплекс в наиболее загруженных районах нашей страны. К ним относятся такие масштабные станции как [4]: Таманская ВЭС (Южный федеральный округ, г. Тамань, 102

МВт); Казачья ВЭС (Ростовская область, 100 МВт); Щербиновская ВЭС (Южный федеральный округ, г. Николаевка, 100 МВт); Береговая ВЭС (Темрюкский район Краснодарского края, 90 МВт); Азовская ВЭС (Ростовская область, 90 МВт); ВЭС Свирица (Волховский район Ленинградской области, 68,5 МВт); Геленджикская ВЭС (г. Геленджик, 60 МВт); ВЭС Беглиця (Ростовская область, 16 МВт) и др.

На сегодняшний день основными поставщиками оборудования для ветровых комплексов являются китайские компании DongFeng и Zonhan (более 50 %), американские и европейские компании BRAUN GmbH Windturbinen, Nothern Power и др. Доля же российского оборудования составляет всего 28%. Причем европейские установки способны эффективно работать даже при малых скоростях ветра (2,5 - 3,5 м/с), что особенно ценится в малой ветроэнергетике.

На действующих в России ВЭС в промышленных масштабах используются преимущественно роторные горизонтальные ветрогенераторы. Вертикальные роторные и безроторные модели применяются в основном для удовлетворения небольших потребностей в энергии и снижения энергозатрат – микрогенерации энергии.

Помимо обычных ВЭУ существуют также гибридные установки, которые не отстают по распространенности и производительности. Гибридные ветроэнергетические системы объединяют ветровые турбины с другими источниками накопления или генерации. К ним относятся, например, ветродизельные комплексы (ВДК), совмещающие ветрогенератор и дизель-генератор; гидро-ветровые системы (ГВЕС), объединяющие ветряной генератор и гидроаккумулятор; ветро-солнечные электростанции (ВСЭ), включающие ветроагрегат, солнечный модуль и кабинет-термошкаф. Эти установки разрабатываются для сокращения расхода топлива на электростанциях удаленных районов, электросети которых не подключены к энергосистеме. ВСЭ также могут найти применение в районах, в которых приход солнечной радиации и наличие ветра находятся в противофазе [5 - 7].

Россия обладает богатым потенциалом и большими резервными возможностями, которые позволят ей получить развитие в ветроэнергетической области, в случае выполнения ею некоторых рекомендаций:

1. создание собственных мощностей по производству оборудования ВЭС;
2. расширение образовательной платформы ветроэнергетики, выделение дополнительных бюджетных мест в вузах страны для обучения специалистов-ветроэнергетиков;
3. использование ВЭС для компенсации энергозатрат офисных зданий, складов, сельхозобъектов, жилых домов, в частности в децентрализованных

районах и регионах, где наблюдаются перебои в подаче централизованной электроэнергии;

#### 4. экспорт оборудования и комплектующих ВЭС.

Несмотря на то, что согласно опубликованной в 2020 году стратегии развития Российской энергетики, государством введено субсидирование альтернативной энергетики в случае локализации производства в России, отставание России по количеству ветропарков от Европы по-прежнему велико. Это связано с экономическими, социальными и техническими аспектами энергетики РФ. В нашей стране существует сложная инфраструктура, которая обслуживает газовую и атомную отрасли энергетики. В этой области заняты тысячи людей. В связи с этим практически невозможно быстро заменить или даже дополнить привычные и налаженные механизмы генерации энергии иными, даже более доступными и экологически чистыми. Как показывает статистика, капитальные затраты на 1 кВт установочной мощности постепенно снижаются, что дает надежду на интенсификацию развития отрасли в ближайшей перспективе [8,9].

#### Библиографический список

1. Исляев Т. Р., Карта ветров в России [Электронный ресурс]: Т.Р. Исляев – режим доступа: <http://energywind.ru/recomendacii/karta-rossii>. – 15.04.21
2. Брызгунов И. М., Обзор российского ветроэнергетического рынка и рейтинг регионов за 2020 год [Электронный ресурс]: И. М. Брызгунов – режим доступа: <https://rawi.ru/windpower/market-report/obzor-ryinka-za-2020-god/>. – 03.05.21
3. Чуваев А. А., Развитие ветроэнергетики в России [Электронный ресурс]: А. А. Чуваев – режим доступа: <https://www.fortum.ru/razvitie-vetroenergetiki-v-rossii>. -19.04.2021
4. Брызгунов И. М., Карта ветропарков [Электронный ресурс]: И. М. Брызгунов – режим доступа: <https://rawi.ru/windpower/projects-map/>. – 14.04.21
5. Свинцов Е. А., Строительство ветродизельных комплексов [Электронный ресурс]: Е. А. Свинцов – режим доступа: <https://www.energybalance.ru/stroitelstvo-vetrodizelnych-kompleksov/vse-stranitsi.html>. – 13.04.21
6. Рогожкин И. Г., Гидравлические ветряки [Электронный ресурс]: И. Г. Рогожкин – режим доступа: <https://zen.yandex.ru/media/energovector/gidravlicheskie-vetriaki-5c8ae8944c5e42046d1523bf>. – 20.04.21
7. ООО «Ваш Солнечный Дом», Ветро-солнечная электростанция [Электронный ресурс]: ООО «Ваш Солнечный Дом» - режим доступа: <https://www.solarhome.ru/basics/autonom/windsolar.htm>. – 09.04.2021
8. Распоряжение Правительства РФ от 9 июня 2020 г. № 1523-р Об Энергетической стратегии РФ на период до 2035 г. [Электронный ресурс]: Гарант Плюс – режим доступа: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/74148810/>. – 18.04.21
9. Фронин В. А., Ветер бьёт рекорды [Электронный ресурс]: В. А. Фронин – режим доступа: <https://rg.ru/2020/04/29/alternativnye-istochniki-energii-v-rossii-obreli-novye-polnomochiia.html>. – 17.04.21

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА

Костина Т.С., Антонов И.В.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: tanya.kostina.2002@bk.ru

## OBTAINING AND USING HYDROGEN AS AN ALTERNATIVE FUEL

Kostina T.S., Antonov I.V.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design  
Higher School of Technology and Energy

Выхлопные газы в атмосфере представляют серьёзную опасность для здоровья людей и являются одним из факторов глобального потепления. Одним из наиболее опасных компонентов автомобильных выхлопных газов является угарный газ. Среднестатистический автомобиль выбрасывает в год около 135 килограммов угарного газа и много других вредных соединений, которые загрязняют окружающую среду. У водородного топлива таких недостатков нет, так как, сгорая в кислороде, он превращается в воду и с точки зрения сохранения окружающей среды водород является идеальным топливом.

### Основные методы получения водорода для топлива:

Щелочной электролиз: процесс прохождения электрического тока через раствор электролита от анода к катоду, вследствие чего на них образуются газы - соответственно, водород и кислород:

1. на катоде:  $2\text{OH}^- \rightarrow 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$  (выделение кислорода);
2. на аноде:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  (выделение водорода);
3. суммарная реакция:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ .

Электролизёры с твердо-полимерным электролитом (ТПЭ): они в 6 раз дороже водно-щелочных, имеют значительно меньшие массо-габаритные характеристики и энергозатраты, повышенный уровень безопасности, возможность работы в нестационарных режимах, простое обслуживание.

Основной элемент ТПЭ – беспористая полимерная мембрана перфторированного углерода (рис. 1). Переносчиком заряда в таких мембранах является гидратированный протон:

1. на анод:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ;
2. на катод:  $4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2$ .

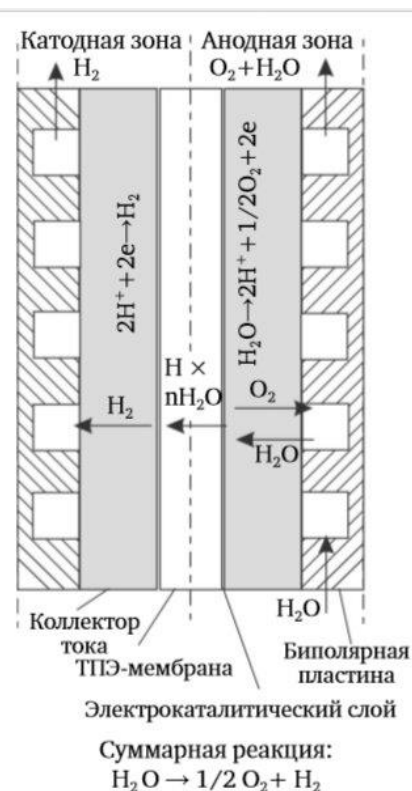


Рис. 1. структура беспористой полимерной мембраны перфторированного углерода

Высокотемпературный электролиз водяного пара: проводится в ячейках с твёрдым электролитом на основе оксидов циркония, оксидов некоторых элементов (оксиды кальция, иттрия, иттербия, селена, ванадия) для увеличения его электропроводности. Подобный электролит обладает униполярной проводимостью – ток через него переносится ионами кислорода, образующимися при диссоциации воды и выделении водорода на катоде. Следовательно, вывод водорода осуществляется из катодного пространства вместе с непрореагировавшим паром [1].

По сравнительным характеристикам, приведённым в таблице, видно, что у ТПЭ самый высокий КПД и средние энергозатраты. Следовательно, это один из наилучших способов получения водорода.

Один из наилучших способов получения водорода являются ТПЭ-электролизёры, так как по сравнительным характеристикам (табл. 1) у него самый высокий КПД и средние энергозатраты.

Таблица 1

Сравнение характеристик трёх видов электролизёров

Тип электролизёра	Энергозатраты, $\text{H}_2 \text{ м}^3/\text{кВт} \cdot \text{ч}$	Температура, К	Производительность, $\text{H}_2 \text{ м}^3/\text{ч}$	Давление, МПа	КПД, %
щелочной	4,5–5,5	320–370	до 500	0,1–5	50–70
с твердым полимерным электролитом (ТПЭ)	3,5–4,5	350–370	до 100	0,1–15	80–90
с твердым оксидным электролитом	2,5–4	1070–1270	—	0,1–3	$\geq 85$

Таблица 2

Сравнение водородного двигателя и ДВС

Характеристики	Двигатель на водороде	ДВС
КПД	90%	50%
Выход	Вода. Водородный двигатель не приносит никакого вреда окружающей среде.	Угарный газ, оксиды азота, углеводороды. Выхлопные газы приводят к загрязнению атмосферы, появлению смога, кислотным дождям и парниковому эффекту.
Занимаемый объём	3,8 литров	1,6 литров
Взрывоопасность	При любой искре водород начинает взрываться, но как утверждают специалисты, водород находится в специальном отсеке, куда возможность попасть искре мала.	Достаточно быстро и легко взрывается.
Стоимость топлива	Одной заправки хватит на 650 километров, и обойдется она на наши деньги в 4 рубля 15 копеек.	650 километров обойдется в 2470 рубля.

#### Водородные топливные элементы:

Водородный топливный элемент, с конструктивной точки зрения, является своеобразной аккумуляторной «батарежкой» с высокими показателями коэффициента полезного действия (порядка 50%). Внутри корпуса протекают физико-химические процессы с участием специальной мембраны, отвечающей за проведение протонов. Посредством такого мембранного элемента происходит деление корпуса на пару частей – резервуар с анодом и камеру с катодом.

Камера с анодом заполняется водородом, а в катодную часть поступает атмосферный кислород. В качестве покрытия электродов используются дорогостоящие редкоземельные металлы, включая платину. Особенности поверхности обеспечивают взаимодействие с водородными молекулами, в результате чего происходит потеря электронов. Одновременно с этим

процессом выполняется прохождение протонов сквозь мембрану к катоду. Благодаря такому воздействию катализатора протоны соединяются с поступившими извне электронами.

Результат произошедшей реакции – образование воды и поступление электронов из анодной камеры в электрическую цепь, подключённую к силовому агрегату. Таким образом, двигатель приводится в движение водородным топливным элементом и может проработать порядка 200-250 км. Тормозит применение такой технологии и серийный выпуск автомобилей с водородными двигателями необходимость использовать в конструкции элементы платину, палладий и другие дорогостоящие металлы [2].

#### Пример автомобиля на водородном топливе:

Успешным примером использования водорода для выработки электроэнергии на борту автомобиля является Toyota Mirai. Используя водород в качестве топлива для выработки электроэнергии, Mirai достигает превосходных экологических характеристик в совокупности с удобством и удовольствием от вождения, ожидаемым от любого автомобиля. Mirai оснащен двумя баками, в которых водород находится под давлением 700 бар, что достаточно для пробега до 500 км. Это первый серийно выпускаемый седан на топливных элементах, он обладает низким центром тяжести и мощностью 113 кВт, что обеспечивает отличные эксплуатационные характеристики [3].

В подмосковной Черноголовке открылась первая в России водородная автозаправочная станция. На данный момент в Калифорнии насчитывается 35 водородных заправочных станций. Большинство находится в Лос-Анджелесе. Этот факт так же можно отнести к недостаткам водородного топлива, так как очень мало автозаправочных станций.

Эксперты прогнозируют, что к 2040-50 годам примерно 25% всех автомобилей будет двигаться на водородном топливе, годовой рынок этого топлива может достигнуть примерно в \$1,8-2 трлн, что практически равно объёму традиционного нефтегазового рынка. Пока ещё раскрутка этого процесса в мире находится на начальном этапе, что даёт России серьёзный шанс стать мировым лидером в производстве водорода и водородных двигателей.

Таким образом, переход автомобилей на водородное топливо станет решением проблемы загрязнения окружающей среды. Следовательно, все недостатки при использовании традиционного топлива, которое ухудшает экологию планеты, ликвидируются.

### Библиографический список

1. Водородная энергетика. [Электронный ресурс] Методы получения водорода. URL: <https://zen.yandex.ru/media/dbk/vodorodnaia-energetika-metody-polucheniia-vodoroda-5e7b530441521e01e08bd7f9> (дата обращения 19.05.21)
2. Водородный двигатель принцип работы. [Электронный ресурс] Водородные двигатель: типы, устройство, принцип работы. URL: <https://principraboty.ru/vodorodnyy-dvigatel-princip-raboty/> (дата обращения 19.05.21)
3. АБС Авто. [Электронный ресурс] Водород на транспорте. URL: <https://abs-magazine.ru/article/vodorod-na-transporte> (дата обращения 19.05.21)

УДК 544.6.018

## СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ АЛКИЛАММОНИЯ В СОСТАВЕ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Пунтусова Л.А.<sup>1</sup>, Стаханова С.В.<sup>2</sup>, Лисицын А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО «Научно-Производственное Объединение «Графеника»;

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И Менделеева,

<sup>3</sup>ООО «ТЭЭМП»

e-mail: [lyusya0912@gmail.com](mailto:lyusya0912@gmail.com)

## COMPARISON OF THE ELECTROCHEMICAL STABILITY OF ALKYLAMMONIUM TETRAFLUOROBORATES IN THE NON-AQUEOUS ELECTROLYTES FOR THE OPERATION OF SUPERCAPACITORS AT ELEVATED TEMPERATURES.

Puntusova L.A.<sup>1</sup>, Stakhanova S.V.<sup>2</sup>, Lisitsyn A.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО "Scientific and Production Association" Grafenika";

<sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

<sup>3</sup>ООО "TEEMP"

Суперконденсатор (СК) представляет собой импульсное электрохимическое устройство, предназначенное для компенсации быстрых переходных процессов в различных электрических схемах. Принцип работы СК основан на эффекте двойного электрического слоя. Двойнослойный суперконденсатор (ДСК) состоит из двух пористых электропроводящих электродов, разделенных заполненным электролитом сепаратором. Процесс запасания энергии в ДСК осуществляется за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними [1]. Энергоемкость СК существенным образом зависит от свойств электролита, поскольку напряжение СК определяется его электрохимическим окном. Одним



из важных компонентов, входящих в состав электролита, является соль-ионоген, характеристики которой могут существенно влиять на электрохимическое окно и, как следствие, на функциональные характеристики СК [2]. В качестве солей-ионогенов для СК чаще всего используют тетрафторбораты алкиламмония, являющиеся по химической природе солями четвертичных аммониевых оснований. Данные соли способны растворяться в используемых растворителях в более высоких концентрациях, что позволяет достичь высокой электропроводности электролитов на их основе. В качестве растворителей для создания неводных электролитов используют, как правило, апротонные растворители - ацетонитрил (AN) и пропиленкарбонат (PC). СК с электролитами на основе AN имеют ограниченный верхний предел рабочих температур – не выше 65 °С, что связано с высоким давлением паров AN при повышенных температурах. Актуальной задачей является разработка электролитов для эксплуатации СК при более высоких температурах – до 90 °С и выше. В этом случае в качестве растворителя следует использовать PC, температура кипения которого составляет 242 °С.

Целью настоящей работы является выбор соли-ионогена, обладающей оптимальной совокупностью электрохимических характеристик в составе неводных электролитов для эксплуатации СК при повышенных температурах. В качестве ионогена использовали три вида соли: триэтилметиламмония тетрафторборат (TEA TFB), спиро-(1,1')-бипирролидиния тетрафторборат (SBP TFB) и N,N-диметилпирролидиния тетрафторборат (DMP TFB). В первую очередь была изучена удельная электропроводность электролитов с исследуемыми солями в широком интервале концентраций ионогена. Затем проводили исследования электрохимических характеристик электролитов с данными солями в симметричных СК. В качестве электродов для симметричных СК использовали коммерческую электродную ленту GMCC – 61255, разделенную слоем бумажного сепаратора марки TF (пр-во Япония), и впаянную в корпус из ламинированной фольги марки OKURA (пр-во Япония). Ячейки СК с исследуемыми электролитами тестировали методами циклической вольтамперметрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда.

Зависимость удельной электропроводности растворов солей SBP·TFB, TEA·TFB и DMP·TFB в PC от концентрации приведена на рис.1а.

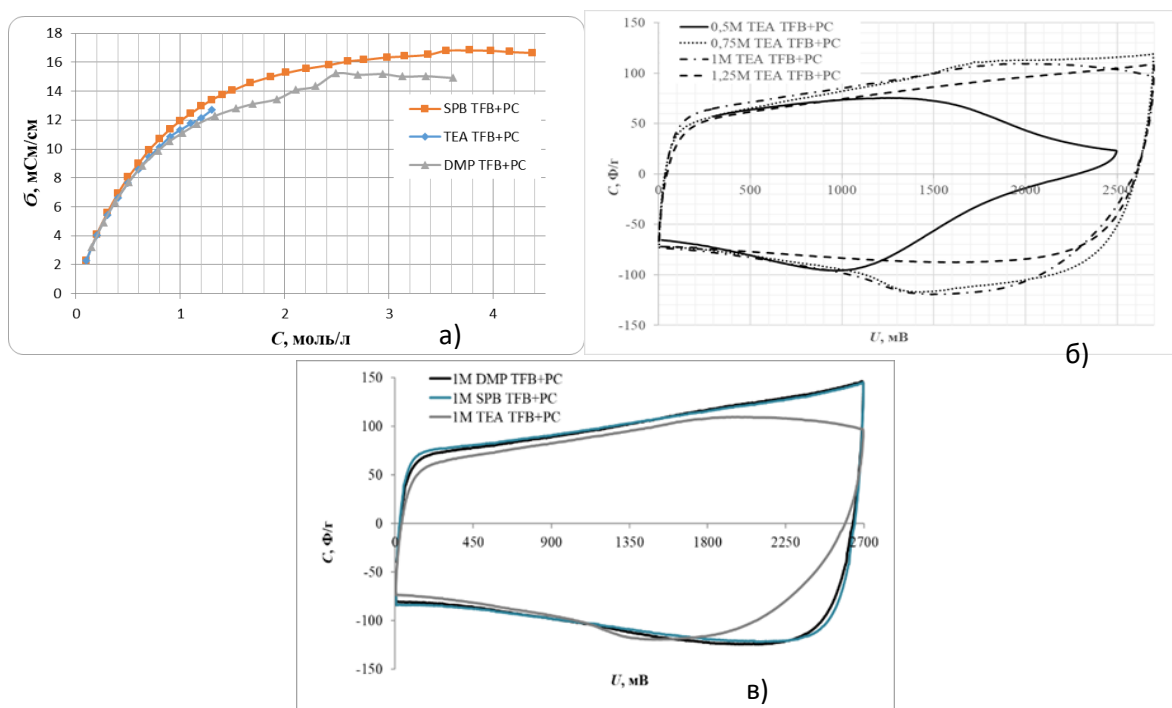


Рис.1. Сравнение характеристик электролитов с различными солями-ионогенами в РС. а) зависимость удельной электропроводности от концентрации солей при комнатной температуре, б, в) кривые ЦВА, полученные со скоростью развертки 10 мВ/с

Соль  $\text{TEA} \cdot \text{TFB}$  является классическим ионогеном для создания неводных электролитов. Она наиболее доступна по цене, однако имеет ограниченную растворимость в РС, не превышающую 1,5 моль/л, и не обеспечивает при растворении в РС достаточной удельной электропроводности электролита. В качестве альтернативы возможно использование в качестве ионогенов солей с циклическими катионами -  $\text{SBP} \cdot \text{TFB}$  и  $\text{DMP} \cdot \text{TFB}$  – которые намного лучше растворяются в РС, а максимальное значение электропроводности их растворов 15-17 мСм/см. Исходя из полученных данных (рис. 1б) минимальной необходимой концентрацией соли в РС является 0,75 моль/л, ячейки СК с этим электролитом обладают высокой ёмкостью и низким сопротивлением. Характер кривых ЦВА (рис.1б) говорит о том, что ёмкость ДСК с электролитом на основе соли  $\text{TEA TFB}$  меньше, чем для двух других электролитов, а СК с таким электролитом обладает более высоким внутренним сопротивлением.

Далее было проведено изучение ресурсной стабильности ячеек с электролитами с концентрацией соли  $\text{TEA} \cdot \text{TFB}$ ,  $\text{DMP TFB}$ ,  $\text{SBP TFB}$  в РС 1 моль/л при температурах 50-95 °С. На рисунке 2а и 2б представлены зависимости ёмкости количества пройденных циклов при температурах 60 и 80 °С для электролита 1М  $\text{TEA TFB} + \text{PC}$ . При наиболее высокой температуре (80 °С) работа СК оказывается нестабильной: ёмкость снижается более чем на 20 % от исходной, наблюдаются характерные «пилообразные» скачки на кривой зависимости ёмкости от количества циклов, что, по-видимому,

свидетельствует о газовыделении. А также оказывается, что наиболее стабильно сохраняют характеристики электролиты с концентрацией соли от 1 моль/л, что и обуславливает выбор концентрации соли в остальных электролитах.

На рисунке 2в приведены обобщенные графики зависимости ёмкости ячеек от количества пройденных циклов во всем интервале температур (по 10000 циклов при 50 °С, 60 °С, 70 °С, 80 °С, 85 °С, 90 °С, 95 °С) для электролитов с солями SBP·TFB и DMP·TFB.

Электролиты с солью DMP·TFB демонстрируют достаточно стабильную работу при высоких температурах: после 70000 циклов заряда-разряда снижение ёмкости составило только 17 % от первоначального значения. Однако при температурах выше 80 °С наблюдается некоторое снижение электрохимической стабильности. Для электролитов с солью SBP·TFB наблюдаются характерные «пилообразные» кривые, свидетельствующие о более низкой электрохимической стабильности электролита и о процессах, связанных с газовыделением. Однако в целом ячейки с данным электролитом также сохраняли работоспособность вплоть до температуры 95 °С.

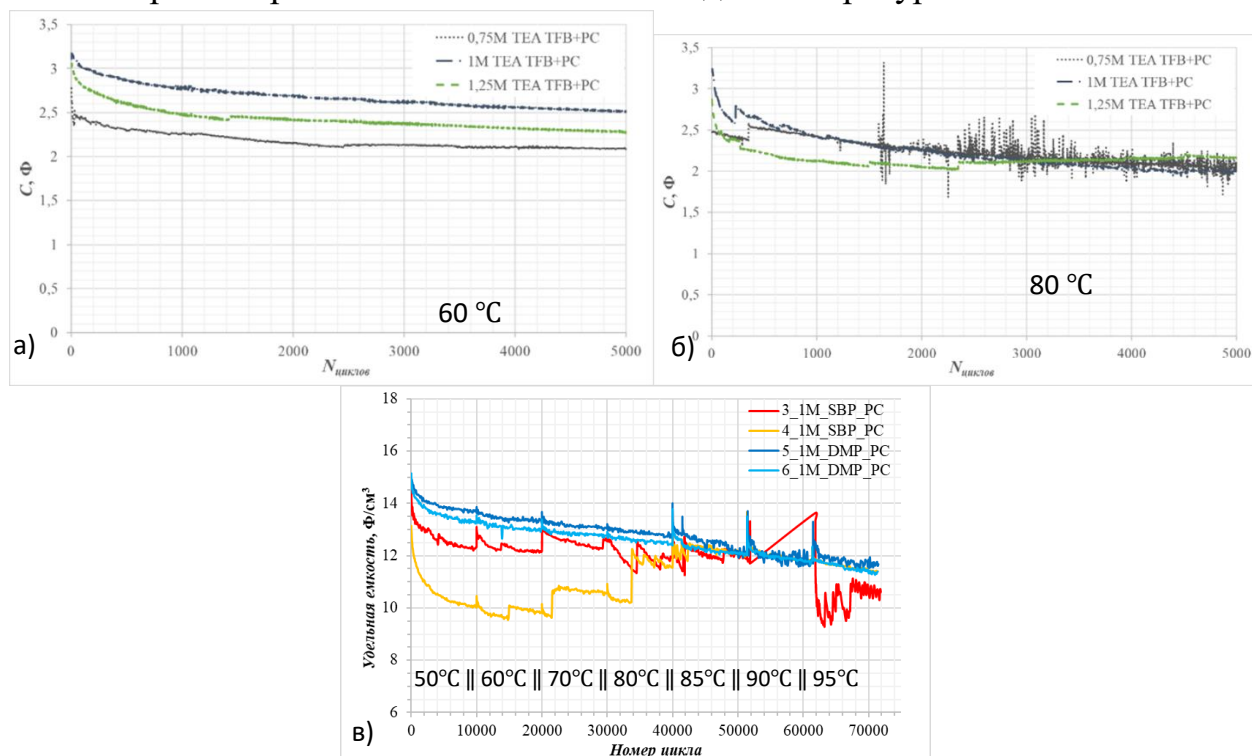


Рис.2. Зависимость удельной емкости от количества пройденных циклов при длительном циклировании электрохимических ячеек с электролитами на основе солей TEA TFB, SBP TFB и DMP TFB

На основе исследования электропроводности, электрохимических характеристик электролитов и ресурсной стабильности СК с разработанными

электролитами показано, что по совокупности характеристик оптимальной солью-ионогеном для эксплуатации СК при повышенных температурах является соль DMP TFB.

#### **Библиографический список**

1. Стаханова С.В., Астахов М.В., Пунтусова Л.А., Галимзянов Р.Р., Кречетов И.С., Лисицин А.В., Свириденкова Н.В.//Бутлеровские сообщения. 2020. Т.61. №1. С. 67-75.
2. Zhong, Y. Deng, W. Hu. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. Chemical Society Reviews. 2015. Vol.44. No.21. P.7484-7539.

**УДК 620.95**

### **ОБОГАЩЕНИЕ БИОГАЗА, ПОЛУЧАЕМОГО ПУТЁМ КОНТРОЛИРУЕМОГО АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ**

Семёнова А.В.<sup>1</sup>, Васильева Е.А.<sup>2</sup>

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

<sup>1</sup>*e-mail: kiko.black.neko@gmail.com*

<sup>2</sup>*e-mail: namts459@mail.ru*

### **ENRICHMENT OF BIOGAS OBTAINED BY CONTROLLED ANAEROBIC FERMENTATION**

Semenova A.V., Vasilieva E.A.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of  
technology and engineering*

Одной из перспективных отраслей в промышленности на сегодняшний день можно считать биоэнергетику. С её применением решаются проблемы утилизации ТКО, отходов животноводства и птицеводства, санитарной обработки сточных вод.

Известно, что биогаз вне зависимости от вида сырья содержит  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Состав прочих примесей биогаза, в свою очередь, может различаться в зависимости от вида сырья и условий сбраживания. Например, при использовании в качестве субстрата пищевых отходов выделяются  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ . А при использовании отходов животноводства в составе биогаза содержатся  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ .

Энергетическая ценность биогаза обусловлена высоким содержанием в нём метана. Но немалое количество углекислого газа, водяного пара и других токсичных и негорючих примесей препятствуют получению качественного газообразного топлива, способного конкурировать с природными аналогами.

Именно поэтому неотъемлемой стадией коммерческого использования биогаза является его обогащение.

Наибольшую эффективность по наиболее значимым показателям качества биогаза демонстрируют абсорбционные, адсорбционные, мембранные и криогенные методы очистки и обезвоживания. В первую очередь, из биогаза необходимо удалить доминирующую нежелательную примесь – диоксид углерода.

Эффективность очистки биогаза от  $\text{CO}_2$  мокрыми способами составляет до 99,9 %. В качестве сорбента используют воду, МЭА, МДЭА, ДЭА, ДГА, растворы щелочей, метагидроксид железа, раствор поташа, раствор кальцинированной соды.

При использовании мембранных методов примеси условно делятся на «быстрые» и «медленные» газы. К «быстрым» относят: пары воды, гелий, водород, аммиак, двуокись углерода и кислород. К «медленным»: угарный газ, аргон, азот, метан, этан, пропан. Эффективность очистки мембранными методами по некоторым из перечисленных примесей достигает 99,9 %, степень извлечения метана до 504754,74 мг/м<sup>3</sup>.

Мембраны разделяют на «сухие» и «мокрые». В случае «мокрых» мембран используют абсорбенты (амины), поглощающие  $\text{CO}_2$ , который диффундирует сквозь мембрану. Процесс проходит при низком избыточном давлении, близком к атмосферному. Перед обогащением биогаз компримируют и осушают. После разделения требуется доочистка от  $\text{H}_2\text{S}$  [1]. Принцип «сухих» мембран основан на создании разности давлений по обе стороны мембраны [2].

Эффективность вымораживания диоксида углерода достигает 100 %. При этом очищаемая среда охлаждается до температуры замерзания  $\text{CO}_2$ , то есть до  $(-80)^\circ\text{C}$ , после чего сухой лёд отделяется от метана. После очистки метан выводится из аппарата [3].

При адсорбционном обогащении биогаза в качестве поглотителей используют активированные угли, ферроокисные фильтры. Эффективность очистки от диоксида углерода достигает 99 %.

Эффективность технологий обогащения биогаза по основным нежелательным примесям представлена в таблице 1.

Таблица 1

Степень извлечения  $\text{CH}_4$  различными методами и сорбентами

Технология	Степень извлечения $\text{CH}_4$	Удаляемые вещества	Десорбция/регенерация сорбента	Преимущества	Недостатки
<b>сорбент - вода</b>					
Абсорбция	до 80 %	$\text{CO}_2$ , $\text{NH}_3$	-щелочные растворы; -кипячение для выделения $\text{NH}_3$	не требует дополнительных реагентов при очистке, простота	-потери метана; -для больших объёмов биогаза
<b>сорбент – раствор кальцинированной соды</b>					
Абсорбция	~ 85 %	$\text{H}_2\text{S}$	продувка воздухом	рентабельность в больших масштабах	не удаляет инертные газы
<b>сорбент – раствор моноэтаноламина (МЭА)</b>					
Абсорбция	96 - 98 %	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_2$	нагревание раствора до $105^\circ\text{C}$ / $125^\circ\text{C}$	-для небольших объёмов биогаза	энергозатратно для больших объёмов биогаза
<b>сорбент – раствор метилдиэаноламина (МДЭА)</b>					
Абсорбция	99,5 %	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	нет	-выборочное удаление $\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{CO}_2$	при удалении двух компонентов сразу возможен ввод катализатора
<b>сорбент – раствор дигликольамина (ДГА)</b>					
Абсорбция		$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , (летучие органические соединения)	нет	альтернативный вариант, если присутствует летучая органика	концентрация в растворе требуется больше, чем среди других аминов
<b>сорбент – растворы щелочей</b>					
Абсорбция	98 %	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	новый раствор	простота процесса	нужен отстойник
<b>сорбент – суспензия метагидроксида железа</b>					
Абсорбция	85 %	$\text{H}_2\text{S}$	новый раствор	-для биогаза с высоким содержанием $\text{H}_2\text{S}$ ; -получение $\text{S}$ и $\text{FeS}$	нужен отстойник
<b>сорбент – горячий раствор <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math></b>					
Абсорбция	до 98 %	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	снижение давления до 112 ... 167 кПа и отдувка водяным паром, охлаждение раствора до $107^\circ\text{C}$	снижение капитальных затрат за счёт отсутствия теплообменников	давление реакции 2...6 МПа
«Сухие» мембраны	97 %	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2$	нет	выборочное разделение газов на «медленные» и «быстрые»	качество разделения газов зависит от свойств мембраны
Метод адсорбции переменным давлением АПД	от 95 %	$\text{CO}_2$	снижение давления до 101,3 кПа	простота	-предварительная очистка от $\text{H}_2\text{S}$ ; -опасность самовозгорания материала во время регенерации
Криогенная сепарация	100 %	$\text{CO}_2$	удаление сухого льда из аппарата	простота	-предварительная осушка газа, удаление серы; -крайне высокое энергопотребление

Из таблицы видно, что для комплексной очистки наибольшую ценность представляют мембранные технологии обогащения биогаза, но наибольшую эффективность по основным загрязнителям демонстрируют криогенные и абсорбционные методы. Адсорбционные методы очистки чаще используют для тонкой очистки газа от остаточных концентраций кислых компонентов после предварительной очистки методом абсорбции.

Однако применение всех перечисленных методов сопряжено с рядом технических и экономических сложностей, и их применение может привести к значительному удорожанию конечного продукта.

Удельные затраты на очистку биогаза при применении различных способов обогащения показаны в таблице 2.

Таблица 2

Удельные затраты на очистку 1 м<sup>3</sup> биогаза

		Физическая абсорбция водой	Хемосорбция	Мембранная сепарация	Криогенная сепарация	Адсорбция переменным давлением	Адсорбция
Потребность в электроэнергии	кВт·ч/нм <sup>3</sup> БГ	0,2	0,06	0,18	0,18	0,2	0,15
		–	–	–	–	–	–
Потребность в тепле	кВт·ч/нм <sup>3</sup> БГ	0,3	0,15	0,25	0,33	0,25	0,2
		0	0,5	0	0	0	0
Температура теплоносителя	°С	-	110	-	-	-	-
			–				
Необходимое давление в системе	кПа	500	10	500	нет	400	101,325
		–	–	–		–	–
		1 МПа	400	1 Мпа		700	400
Потери метана	%	0,5–2	0,1	2–8	нет	1–5	-
Тонкая доочистка от сероводорода		нет	да	реком.	да	да	нет
Потребность в воде		да	да	нет	нет	нет	не всегда
Потребность в химических реагентах		нет	да	нет	нет	нет	не всегда

Исходя из данных табл. 1 и 2, можно сделать вывод, что при обогащении биогаза целесообразно применять несколько ступеней очистки в зависимости

от состава, объемов образовавшегося биогаза и его конечного назначения. Например, к криогенной и мембранной сепарации имеет смысл прибегать лишь при больших объемах биогаза. Среди достоинств хемосорбции можно отметить практически полное удаление сероводорода, рентабельность при больших объемных расходах, высокая энергоэффективность. Однако применение хемосорбции сопряжено с возникновением больших экологических рисков, оценка которых сегодня является неотъемлемым этапом при выборе технических решений.

При выборе комплектации системы обогащения биогаза также важно учитывать, что в процессе обогащения биогаза можно получить вторичные продукты, имеющие самостоятельную коммерческую ценность (угольную кислоту, элементарную серу и сульфид железа) [4].

#### **Библиографический список**

1. Гелетуа, Г.Г. Перспективы производства и использования биометана в Украине : аналитическая записка БАУ № 11 / Г.Г. Гелетуа, П.П. Кучерук, Ю.Б. Матвеев. – Биоэнергетическая ассоциация Украины. – Киев, 2014. – 44 с. – Текст : непосредственный.

2. Мембранное разделение газов. – Текст : электронный // Официальный сайт «Грасис». – 2004-2021. – URL: <https://www.grasys.ru/tehnologii/membrannoe-razdelenie-gazov/> (дата обращения 26. 01. 21)

3. Российская федерация. ИТС 50-2017 Переработка природного и попутного газа // Москва : Бюро НДТ, 2017. – 213 с. – Текст : непосредственный.

4. Дроздов, П.Н. Глубокая очистка газов методом мембранного газоразделения : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук : 02.00.04 : защищена 11.11.05 : утверждена 11.07.05 / Дроздов Павел Николаевич. – Нижний Новгород, 2005. – 320 с. – Текст : непосредственный.



# **5.Целлюлозно-бумажная промышленность**

## РАЗМОЛ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ

Батракевич Е.М., Шумарина Н.Е., Шуркина В.И., Марченко Р.А.

*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф.*

*Решетнева*

*e-mail: [cool.cronchtad@yandex.ru](mailto:cool.cronchtad@yandex.ru)*

## GRINDING OF BULK PULP USING A HEADSET WITH CURVED BLADES

Batrakevich E.M., Shumarina N.E., Shurkina V.I., Marchenko R.A.

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*

Во многом благодаря механическим свойствам бумага, картон и изделия из них получили широкое применение во многих отраслях промышленности. Основными явлениями, определяющими механическое поведение материалов являются деформация и разрушение материалов под действием приложенных сил.

Испытание на растяжение является важным эквивалентным испытанием при оценке качества целлюлозно-бумажных материалов. Государственный стандарт устанавливает определение прочности по трём основным характеристикам: разрывной длине  $L$ , разрушающему усилию  $P$  и пределу прочности при растяжении (точнее, разрушающему напряжению)  $\sigma_p$  [1].

Исследования проводились с использованием размалывающей ножевой гарнитуры с криволинейной формой ножей [2], при зазоре между ротором и статором дисковой мельницы 0,1 мм.

В качестве материала использовалась беленая сульфатная целлюлоза - полуфабрикат ОАО «Братский ЛПК» концентрацией массы 1 %; 1,75 %; 2,44 %.

Рассмотрим зависимость разрывной длины образцов от степени помола (рис 1.). В результате воздействия растягивающей нагрузки в бумажном образце возникают несколько стадий развития деформаций, предшествующих окончательному разрушению: упругая, замедленно-упругая и деформация в области предразрушения, происходящая в условиях усиления процессов разрушения и заканчивающаяся разрывом образца на части [3]. Как видно из рисунка 1, показатель разрывной длины увеличивается до 50 °ШР, а потом идет спад этого показателя. Это обусловлено тем, что в волокне, после 50 °ШР, содержится большое количество мелкой фракции, что снижает качественный показатель готовой отливки. Использование зависимости разрывная длина - степень помола даёт возможность качественной оценки деформации в

испытуемом образце. Исследование соотношения данных значений является важным для изучения закономерностей деформирования, а также для оптимизации технологий производства материалов с заданной деформативностью, что внесет большой вклад в получение новых материалов с улучшенными свойствами [4].

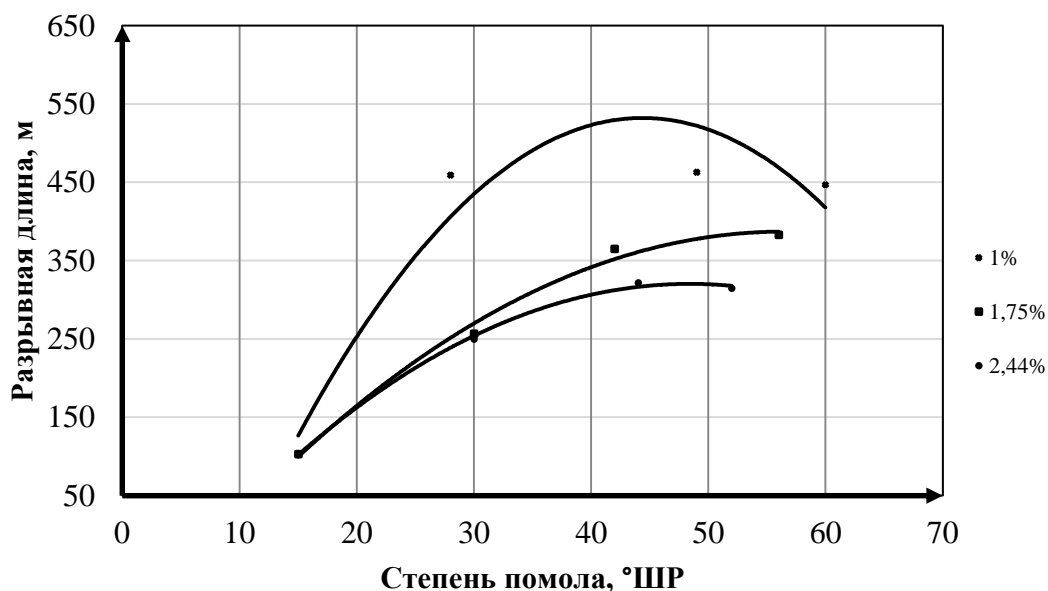


Рис. 1. Зависимость разрывной длины от степени помола

Далее рассмотрим зависимость сопротивления продавливания от степени помола (рис 2.). Сопротивление продавливанию – сложная функция сопротивления разрыву и удлинению бумаги до разрыва. Экспериментально доказано, что данный показатель прочности бумаги увеличивается с повышением значений разрывной длины, эти показатели напрямую связаны друг с другом [5]. Как видно из рисунка 2, сопротивление продавливанию в бумажном образце растет с увеличением степени помола сырья, при этом силы связи между волокнами также растут. Однако если у сырья чрезмерно высокая степень помола, то сопротивление продавливанию значительно снижается, это связано со значительным укорачиванием волокон снижением степени удлинения бумаги до разрыва.

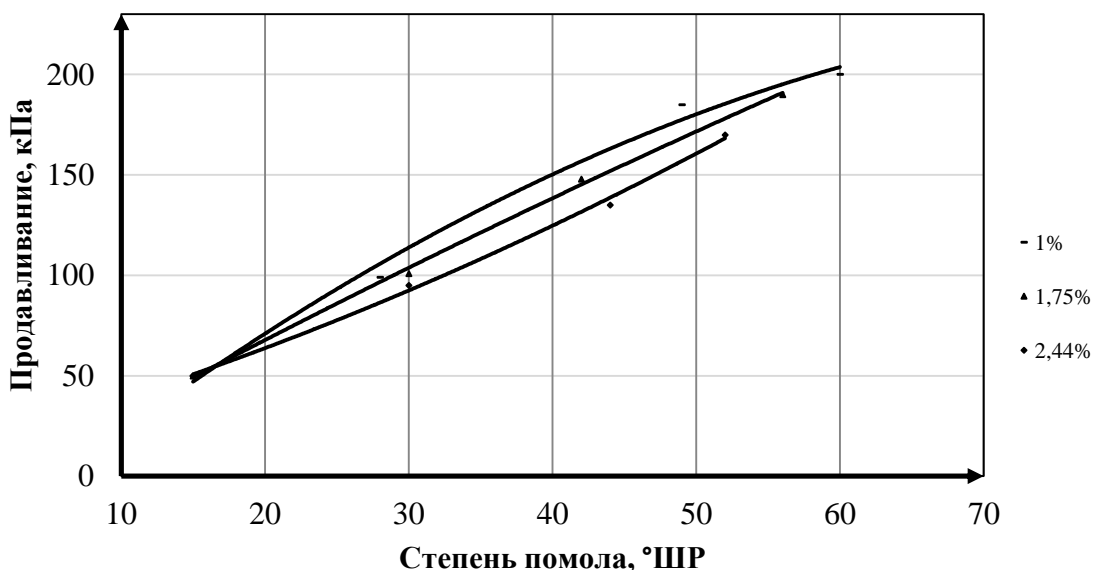


Рис. 2. Зависимость сопротивления продавливания от степени помола

#### Выводы:

1. Сопротивление продавливанию и разрывная длина две взаимосвязанные и важные характеристики целлюлозно-бумажной продукции.

2. Исследование соотношений разрывная длина – степень помола, сопротивление продавливания – степень помола является важным для изучения закономерностей деформирования, помогает дать оценку качества целлюлозно-бумажной продукции, а также способствует получению новой продукции с лучшими физическими свойствами.

3. Как видно из графиков, представленных на рисунке 1 и 2, наилучший показатель разрывной длины и продавливания наблюдается при использовании массы концентрацией 1%.

#### Библиографический список

1. ГОСТ 135525.1-79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. Взамен ГОСТ 13525.1-68. Введ. 01.01.80 – М.: 1986.

2. Батракевич Е.М., Шумарина Н.Е., Шуркина В.И. Ножевая гарнитура с криволинейной формой ножей // Научное сообщество студентов XXI столетия. ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ: сб. ст. по мат. ХСIV междунар. студ. науч.-практ. конф. № 10(93). -С. 33-37.

3. Комаров В.И. Анализ зависимости напряжение-деформация при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов // ИВУЗ. Лесн. журн. — 1993. — № 2-3. -С. 123-131.

4. Комаров В.И. Механизм разрушения целлюлозно-бумажных материалов // ИВУЗ. Лесн. журн. — 1999. -№4.-С.96-103.

5. Мусина Л.Р. Условия достижения высоких показателей механической прочности целлюлозно-бумажных материалов / ЛР. Мусина, М.Ф. Галиханов // Вестник Каз. технол. ун-та. — 2011.- № 5. - С. 44-46.

## **ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Зырянов Д.Е., Васильева Д.Ю., Каплёв Е.В., Юртаева Л.В., Решетова Н.С.,  
Алашкевич Ю.Д.

*ФГБОУ ВО Сибирский государственный университет науки и технологий  
имени академика М.Ф. Решетнева  
E-mail: 2052727@mail.ru*

## **EFFECT OF THE FIBER MASS GRINDING PROCESS ON THE PRODUCTION OF POWDERED CELLULOSE**

Zyryanov D. E., Vasilyeva D. Yu., Kaplyov E. V., Yurtayeva L. V., Reshetova N. S.,  
Alashkevich Yu. D.

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*

Рост производства бумаги и картона сопровождается разработками новейших технологий, основанных на снижении капиталовложений, расходов энергоресурсов, материалов, воды, воздуха, а также, не оказывающих негативного влияния на окружающую среду. Одной из основных задач, стоящих на сегодняшний день перед исследователями, наряду со снижением энергозатрат и уменьшением загрязнения окружающей среды, является повышение качественных показателей готовой продукции.

В целлюлозно-бумажном производстве значительную роль в обеспечении качества готовой продукции играет размол волокнистых полуфабрикатов, в ходе которого происходит развитие в природном волокне комплекса свойств (гибкости, пластичности, удельной поверхности и др.) для повышения способности волокон связываться между собой в прочный бумажный лист, а также для придания готовой продукции других необходимых качеств.

В массовом производстве бумаги различных сортов для осуществления размол волоконных полуфабрикатов применяются ножевые размалывающие машины – конические и более производительные дисковые мельницы. В последние годы в связи с ухудшением сырьевой базы в производство все больше вовлекается низкокачественное волокнистое сырье и полуфабрикаты, которые, для поддержания требуемого уровня качества готовой продукции должны подвергаться более щадящей обработке, чем та, которая обычно осуществляется ножевыми размалывающими машинами.

Неоспоримые преимущества перед ножевыми машинами по качеству помола имеют аппараты, основанные на безножевых способах размол. Также безножевая обработка позволит более эффективно использовать для производства бумаги и картона вторичное волокнистое сырье (макулатуру и

оборотный брак), что может привести к расширению сырьевой базы производства, уменьшению зависимости промышленных предприятий от обеспечения первичным волокнистым сырьем и, что особенно важно, к решению экологических проблем.

Поэтому включение в композицию волокнистой массы порошковых целлюлоз приведет к повышению не только прочностных связей между волокнами, но и окажет дополнительное армирующее действие на бумажные материалы и выступит дополнительным барьером для жиронепроницаемой бумаги [1-3]. Проблемой при получении порошковых целлюлозных материалов химическим способом является утилизация отработанного раствора кислоты после процесса гидролиза [4].

На кафедре машин и аппаратов промышленных технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева проводятся исследования в области размола волокнистых полуфабрикатов с использованием как ножевого, так и безножевого способов размола. Целью данной работы являлось изучение влияния разных способов размола волокнистой массы на процесс получения порошковой целлюлозы. Объектом исследования выступала продукция ОАО «Группа «Илим» в г. Братске: беленая сульфатная хвойная целлюлоза (БСХЦ) и беленая сульфатная лиственная целлюлоза (БСЛЦ).

На данном этапе исследований была проведена обработка волокнистой массы механическим (ножевым) и гидродинамическим (безножевым) способами; определены бумагообразующие свойства волокнистой суспензии, физико-механические характеристики готовой продукции и степень полимеризации порошковой целлюлозы.

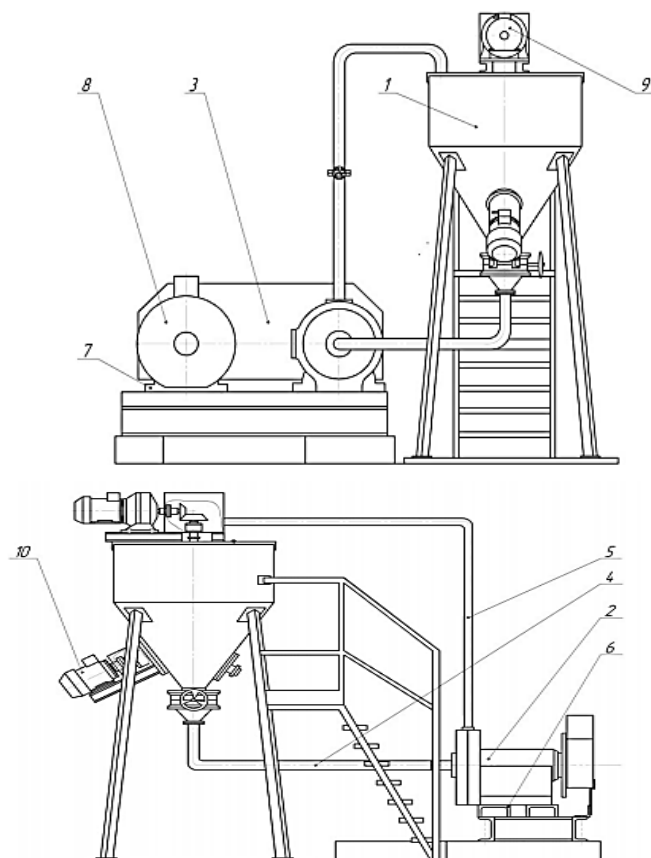


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ножевого размола: 1 – гидроразбиватель; 2 – дисковая мельница; 3 – ременная передача; 4 – труба нагнетательная; 5 – труба циркуляционная; 6 – рама; 7 – крепление; 8, 9, 10 – электродвигатель

Размол волокнистой суспензии концентрацией 2 % осуществлялся в полупромышленной дисковой мельнице (рис.1) и на безножевой размольной установке типа «струя-преграда» (рис.2) с 15 °ШР до 65 °ШР при параметрах, выбранных, на основании ранее проведенных на кафедре МАПТ исследований:

- дисковой мельницы: частота вращения ротора - 1500 об/мин и межножевой зазор - 0,1 мм,

- установки типа «струя-преграда»: рабочее давление 13 МПа, расстояние от насадки до преграды 0,2 м, угол конусности насадки 45°.

В результате размола волокнистой массы разработка волокна осуществляется, как в продольном (фибриллирование), так и в поперечном (рубка) направлениях, при этом повышаются степень помола и водоудерживающая способность волокнистой массы, снижается средне-арифметическое значение длины волокна, более интенсивно при преимущественном рубящем воздействии гарнитуры дисковой мельницы и менее интенсивно при фибрилляции в безножевой установке типа «струя-преграда».

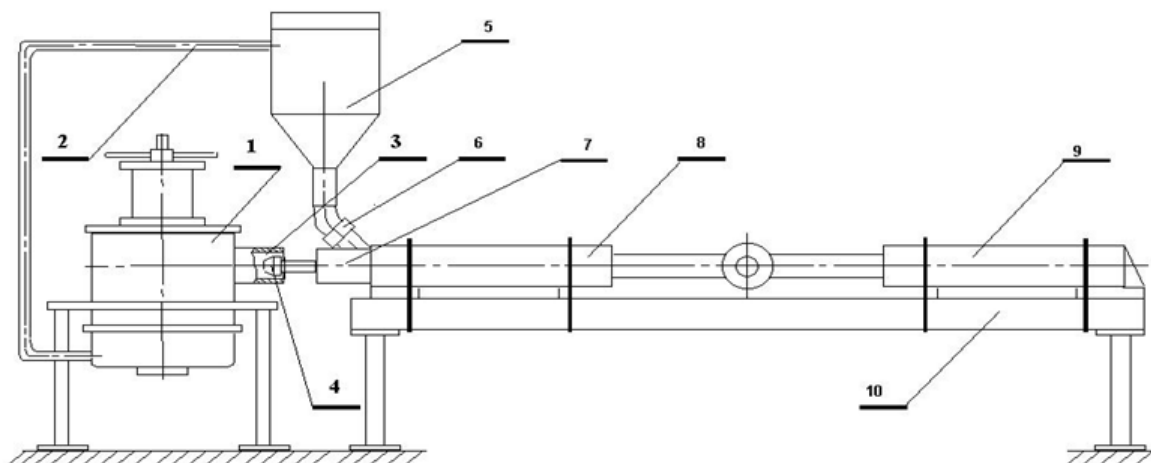


Рис. 2. Схема экспериментальной безножевой установки типа «струя-преграда»: 1 – камера гидродинамического размола; 2 – трубопровод возврата; 3 – раструб; 4 – насадка; 5 – емкость; 6 – всасывающий клапан; 7 – выпускной клапан; 8 – рабочий цилиндр; 9 – приводной цилиндр; 10 – рама

Разработка волокна на дисковой мельнице происходит интенсивнее, чем на установке типа «струя-преграда». Однако рост степени помола в промежутке от 30 до 60 °ШР значительно интенсивнее происходил у хвойной целлюлозы, что объясняется различием в строении волокон хвойной и лиственной древесины. Что же касается бумагообразующих свойств, то они изменились следующим образом: длина волокна уменьшилась при ножевом способе соответственно на 20 % и 30%, при безножевом на 15 % и 20%, водоудерживающая способность в среднем увеличилась в 2 раза для рассмотренных видов целлюлозы. Наибольшее значение показателя водоудерживающей способности наблюдается у БСХЦ размолотой на дисковой мельнице.

После размола волокнистую массу подвергали гидролизу, с целью усиления разрушения структуры целлюлозы. Порошковую целлюлозу получали методом кислотного гетерогенного гидролиза по схеме, включающей приготовление гидролизующего раствора, гидролиз целлюлозы, промывку, сушку, диспергирование и сортирование полученного целлюлозного порошка [5].

Анализ полученных данных показал, что в результате кислотного гидролиза СП порошковой целлюлозы не зависимо от способа размола волокнистой массы, с увеличением степени помола снижается. Причем после размола волокнистой массы в дисковой мельнице СП при 30°ШР составила 173, а при 70°ШР – 115, в установке типа струя преграда она составила 260 до 92 соответственно.

На основании проведенного исследования показана возможность использования предварительного ножевого и безножевого способов размола волокнистых материалов при получении порошковой целлюлозы.



Сравнение СП порошковой целлюлозы полученной в результате размола с использованием установок разного вида подтвердило предположение о необходимости учета процессов происходящих в размольном оборудовании для получения продукции с требуемыми свойствами.

Использование более обработанной волокнистой суспензии в процессе получения порошковой целлюлозы позволяет сократить время проведения дальнейшей химической обработки и количество кислоты.

#### **Библиографический список**

1. Nanocellulose Producers, Products, and Applications: A Guide for End Users /J. Miller // TAPPI, 2017. – 160 pp.
2. González, I., Alcalà, M., Chinga-Carrasco, G. et al. From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose* 21, 2599–2609 (2014).
3. Cellulose nanocrystal-based liquid crystal structures and the unique optical characteristics of cellulose nanocrystal films. Wei X., Lin T., Duan M, Du H., .*Bioresources* 16(1), 2116-2137/
4. Сунайт В. Н. Получение порошковой целлюлозы из древесной массы. Дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Сунайт Виктория Николаевна. - Санкт-Петербург, 2019. - 134 с.
5. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы // А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др.- М.: Лесн. пром-ть, 1985 - 412 с.

#### **УДК 676.2**

### **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПАВ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА**

*Диева А. Д., Баринова Е.И., Якубова О.С., Демьянцева Е.Ю.*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail:alinaustuyg@gmail.com*

### **THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ADDITION ON COLLOIDAL CHEMICAL CHARACTERISTICS OF LIGNIN**

*Dieva A.D., Barinova E. I., Yakubova O.S., Demyantseva E.Yu.*

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of  
technology and engineering*

В процессе делигнификации древесины образуется черный щелок, из которого выделяют сульфатное мыло. Сульфатное мыло – это сложная система, в которой помимо основных компонентов (натриевых солей жирных кислот) содержится значительное количество веществ, некогда растворенных в отработанном растворе, например, сульфатный лигнин. Растворенный сульфатный лигнин обладает поверхностно-активными свойствами, что оказывает влияние на мицеллообразующую способность сульфатного мыла [1].

На кафедре физической и коллоидной химии ВШТЭ была разработана технология извлечения сульфатного мыла при введении поверхностно-активных веществ [2-3], однако не было изучено влияние этих добавок на коллоидно-химические свойства сульфатного лигнина.

В связи с этим целью данной работы является изучение влияния добавок ПАВ на мицеллообразующие свойства сульфатного лигнина. Методом отрыва кольца дю Нуи изучены коллоидно-химические свойства сульфатного лигнина. В качестве объектов исследования выбраны лиственный сульфатный лигнин, поверхностно-активные вещества катамин АБ и неол АФ 9-6 катионного и неионогенного типов соответственно. Выбор данных веществ обоснован технологией извлечения сульфатного мыла лиственных пород древесины заявленной в [4]. Результаты представлены на рис. 1.

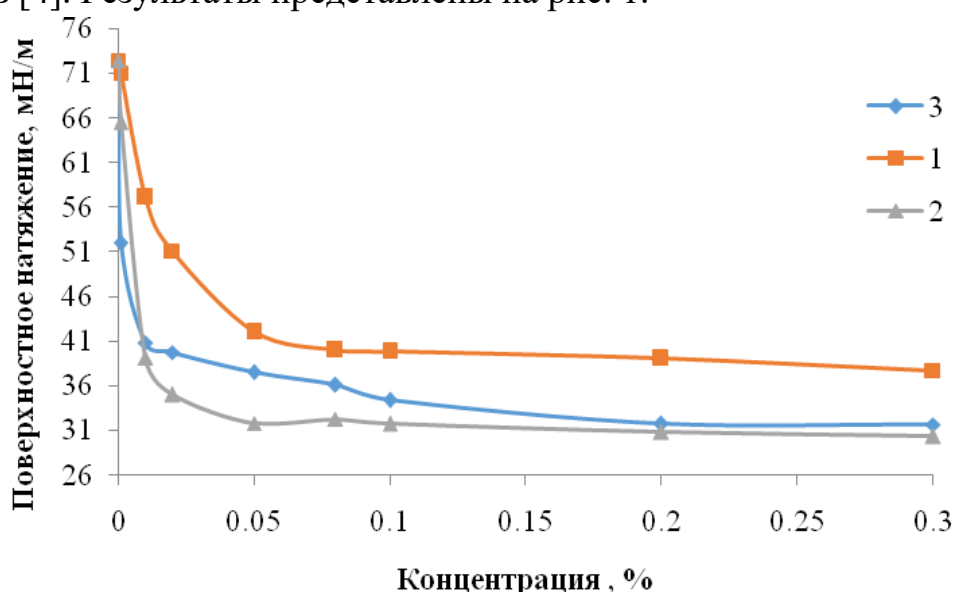


Рис.1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации лиственного сульфатного лигнина (1), сульфатного лигнина при введении добавки неолола АФ 9-6 (2) и катамина АБ (3) в количестве 20 %

Сравнительный анализ полученных данных показал, что поверхностное натяжение и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) лигнина снижается при введении поверхностно-активных веществ. Наибольшее снижение ККМ (в 2 раза) наблюдается при введении неолола АФ 9-6, что приводит к деэмульгированию. Кроме того, данные добавки, приводят к увеличению скорости осаждения лигнина в 3 - 4 раза, и позволят выделять лигнин в слабощелочной среде без дополнительного подкисления раствора.

Таким образом, данные вещества могут быть предложены для использования в технологическом процессе извлечения сульфатного лигнина.

#### Библиографический список

1. Богомолов Б. Д., Буцаленко В. С., Остащенко М. И., Мариев А. А. Направление использования таллового пека. М. ВНИПИЭИлеспром, 1989, №1. 28с.

2. Андранович О. С., Демьянцева Е. Ю., Филиппов А. П., Смит Р. А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неионогенного поверхностно активного вещества // Изв. высш. учеб. заведений Лесн. журн. 2019. № 6. С. 224–232.

3. Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю., Трегелева Л.Р.,Смит Р.А. Влияние бинарной смеси отечественных пав на коллоидно- химические характеристики облагороженного сульфатного мыла // Вестник молодых ученых СПбГУПТД 2018 .№1. С. 41-46

4. Патент 2020112083 РФ, МПК С 11В13/00 Способ получения мыла из черного шелока сульфатного производства № 2744382 заяв.23.03.20 опубл. 9.03.21/ Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С., Смит Р.А., Пугаев В.С.

## УДК 676.252.2

### ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА САНИТАРНО-БЫТОВЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Жайсанбек А.А., Шабанова И.П.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. Высшая школа технологии и энергетики.*

*e-mail: [zhass123@mail.ru](mailto:zhass123@mail.ru)*

### BASIC PROPERTIES OF SANITARY PAPERS

Zhaisanbek A.A., Shabanova I.P.

*Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design.  
Higher School of Technology and Energy.*

В настоящее время производство санитарно-бытовых видов бумаги развивается очень интенсивно, и постоянно расширяется ассортимент изделий из этой бумаги [1,2]. Это связано с ростом потребления изделий из санитарно-бытовой бумаги, обусловленных как экологическими проблемами, так и развитием туристического и гостиничного бизнеса. Особенно спрос на изделия санитарно-бытового назначения вырос в условиях пандемии и в некоторых странах отмечался дефицит этой продукции.

Целью данной работы являлось изучить потребительские свойства санитарно-бытовых видов бумаги.

Для достижения требуемой цели были поставлены следующие задачи:

- Исследование породного состава волокон в бумажных полотнах;

Определение физико-механических показателей:

- Прочность в сухом и во влажных состояниях;

- рН водной вытяжки и удельная электропроводность;

- Впитывающая способность

Изучение структурных и геометрических свойств образцов:

- Масса и толщина;

- Плотность и удельный объем.

Одним из видов санитарно-бытовых изделий являются бумажные полотенца. В России в основном выпускают однослойные и двухслойные полотенца.

В данной работе исследованы свойства рулонных бумажных полотенец разных производителей, которые представлены на рынке в Северо-Западном регионе (табл.1): «Tolli» ООО «Адищевская бумажная фабрика», Костромская обл. (№ 1); «Serla» Metsä Tissue Oyj, Финляндия (№2); «Veiro» ОАО «Сыктывкар Тисью Групп», г. Сыктывкар (№ 3); «Sunday» ООО «ПАЛП Инвест», г. Казань (№ 4); «Полотенца бумажные» ООО «Архбум тисью групп», Калужская обл. (№ 5); «Луговые цветы» ООО «Спецгарант», г. Вологда (№ 6); «Мягкий знак» ОАО «Сясьский целлюлозно-бумажный комбинат», г. Сясьстрой (№ 7); «Zewa» ООО «Эссити», г. Светогорск (№ 8).

Масса 1 м<sup>2</sup> образцов определялась по ГОСТ 13199-88, разрушающее усилие по ГОСТ ИСО 1924-1-96, толщина на универсальном толщиномере, плотность и удельный объем по ГОСТ 27015-86, рН водной вытяжки по ГОСТ 12523-77, микроскопическое исследование по ГОСТ 7500-85. Удельная электропроводимость определялась прибором DIST 4.

Микроскопическое исследование состава по волокну показало, что образцы № 4 и № 5 состоят из 100 % сульфатной лиственной целлюлозы, тогда как образец № 1 имеет много мелочи макулатурного происхождения. Образцы № 2 и № 6 состоят из сульфатной лиственной целлюлозы с добавлением древесной массы, образец № 3 содержит сульфатную лиственную и хвойную целлюлозу. Образец №7 содержат сульфатную лиственную целлюлозу, сульфитную хвойную целлюлозу и древесную массу. В образце № 8 содержится сульфатная лиственная целлюлоза и макулатура.

Как видно из таблицы 1 наиболее высокой прочностью в сухом и во влажном состоянии обладает образец № 3 и № 8 несмотря на то, что образец № 3 изготовлен из первичного волокна, а образец № 8, в основном, состоит из вторичного волокна. Самой низкой прочностью обладает образец № 1, изготовленный из 100% вторичного волокна. Также у этого образца самая низкая прочность во влажном состоянии.

Плотность характеризует структурно-механические свойства, она обратно пропорциональна удельному объёму, который иначе можно назвать пухлостью. Плотность ниже у двухслойных образцов, соответственно выше удельный объём.

Таблица 1

## Свойства бумажных полотенец

Образец	№1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№7	№8
Количество слоев	1	2	2	2	2	2	2	2
Масса, г/м <sup>2</sup>	30	41	38	33	39	58	41	45
Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	0,6	1,6	4,7	1,9	1,2	2,6	1,2	4,8
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	0,04	0,3	1,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,8
Впитывающая способность, %	88,6	100	100	100	99,5	100	100	100
Толщина, мкм	204	633	605	398	499	675	620	559
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,15	0,07	0,06	0,08	0,08	0,09	0,06	0,08
Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	6,8	15,4	15,9	12,1	12,8	11,6	15,1	12,4
pH водной вытяжки	7,5	6,2	7,1	7,0	6,9	7,6	6,7	8,2
pH водной вытяжки (горячее экстрагирование)	7,5	6,8	7,1	7,1	7,0	7,8	7,7	8,5
Удельная электропроводность водной вытяжки (холодное экстрагирование), мСм · см <sup>-1</sup>	0,15	0,05	0,03	0,02	0,04	0,08	0,04	0,13
Удельная электропроводность водной вытяжки (горячее экстрагирование), мСм · см <sup>-1</sup>	0,17	0,08	0,13	0,04	0,05	0,20	0,07	0,19

100%-ная впитываемость наблюдается у всех образцов, кроме образцов № 1, который произведен из макулатурной массы и №5.

После холодной экстракции показатель pH водной вытяжки близок к нейтральной области у образцов № 2-5, 7, а у образцов № 1, 6 и 8 переходит в щелочную область. После горячего экстрагирования наблюдается такая же тенденция.

Удельная электрическая проводимость зависит от количества электролита в растворе, поэтому в фильтрах была определена величина  $\kappa_{25}$ [3]. После повышения температуры многие минеральные вещества легко переходят в раствор и повышают значение удельной электропроводности. Так, удельная электропроводность  $\kappa_{25}$  в несколько раз возрастает для образца № 1. Такое возрастание значение  $\kappa_{25}$  свидетельствует о присутствии изначально посторонних примесей в образце.

Как показали проведенные исследования, наилучшие показатели прочности в сухом и во влажном состояниях показали образцы № 3 и № 8. У всех образцов 100 % - впитываемость, кроме № 1, который изготовлен из вторичного волокна и № 5. Высокий удельный объем наблюдается у образцов № 2, № 3, № 7. Показатель pH водной вытяжки близок к нейтральной области у образцов № 2-5, № 7, а у образцов № 1, № 6 и № 8 переходит в щелочную

область, в этих образцах содержится древесная масса и макулатура. Наибольшее количество примесей, обладающих свойствами электролитов (самое высокое значение удельной электрической проводимости) содержатся в образцах бумаги № 1 и № 8, полученных из вторичного волокна.

#### **Библиографический список**

1. Прохоров Д.А. Эффективность сушильной части машин для выработки санитарно-гигиенических видов бумаги// Лесной журнал, 2020.- № 2.- 106-107 с.
2. Дробосюк В.М., Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. Аэродинамическое формование бумаги санитарно-бытового назначения// Лесной журнал, - 2015.-№ 1.- 126-131 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник для хим. специальностей вузов// А. Г. Стромберг, Д.П. Семченко. - М.: Высшая школа, 1999.- 527 с.

**УДК 676.252.2**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОМПОЗИЦИИ БУМАГИ НА УДЕРЖАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ**

Ивлева Ю.И., Малютина Д.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: ivleva.yulya0398@mail.ru*

### **STUDY OF THE EFFECT OF BACTERIAL CELLULOSE IN A COMPOSITION ON FILLER RETENTION**

Ivleva Y.I., Malyutina D.I.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

В зависимости от технологий, современные исследователи работают с разными видами наноцеллюлозы: нанофибрилярная целлюлоза, нанокристаллическая целлюлоза, бактериальная целлюлоза и др.

Интерес именно к производству бактериальной целлюлозы огромный в Европе. Бактериальная целлюлоза (БЦ) привлекательна тем, что не содержит целый ряд компонентов в отличие наноцеллюлозы из растительного сырья

Одним из достоинств производства БЦ является его экологичность, т.к. используются отходы пищевой и ЦБП в качестве источника культуральной среды. [1]

Как известно, введение наполнителя оказывает существенное влияние на физико-механические показатели бумаги. [2]

Цель работы: изучить влияние бактериальной целлюлозы в композиции бумаги на удержание наполнителя

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить влияние добавления бактериальной целлюлозы на удержание наполнителя (определение показателя зольности).

2. Определить влияние бактериальной целлюлозы на механические показатели бумаги (определение разрушающего усилия).

Целлюлоза – это один из наиболее распространённых природных полисахаридов, который является составным компонентом большинства растительных материалов. В отличие от растительной целлюлозы бактериальная целлюлоза (БЦ) имеет ряд преимуществ: высокая чистота, более высокая механическая прочность, кристалличность и гидрофильность при наличии такой же структуры, как и у растительной целлюлозы. В настоящее время ведутся исследования свойств и поиски применения бактериальной целлюлозы. [1]

Бактериальная целлюлоза (БЦ) находит применение во многих отраслях промышленности и перспективна для создания новых материалов, в том числе в целлюлозно-бумажной промышленности для повышения прочности и барьерных свойств бумаги и картона.

Для проведения испытаний образцы подготавливали, производили роспуск и размол в ЦРА, а также определяли их степень помола в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 14363.4. Подготовка бумажной массы, роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов, а также обработка бумажной массы наполнителем, определение механической прочности и показателя зольности бумаги производились в соответствии с действующими стандартами[3].

Изготавливались и испытывались образцы из эвкалиптовой целлюлозы массой 80 г/м<sup>2</sup> с расходом бактериальной целлюлозы 0; 2,5; 5; 7% и добавлением наполнителя (диоксид титана, мел).

Расход TiO<sub>2</sub>:

70г/л –суспензия TiO<sub>2</sub>

70г-1000 мл

3,5г-50 мл

50 мл TiO<sub>2</sub> для изготовления одной отливки

Расход мела:

Концентрация-136 г/л

$2,5 * 0,07 * (100 / 50) = 0,35$

136г-1000 мл

0,35-2,57 мл

2,57 мл мела для изготовления одной отливки

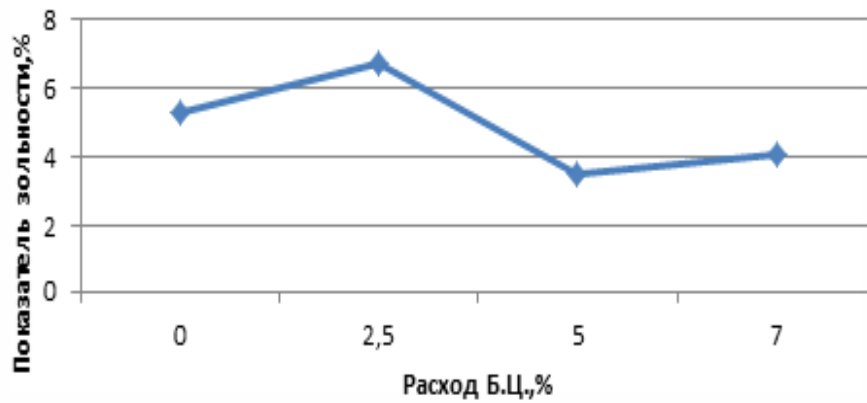


Рис.1. Влияние расхода Б.Ц. на удержание мела

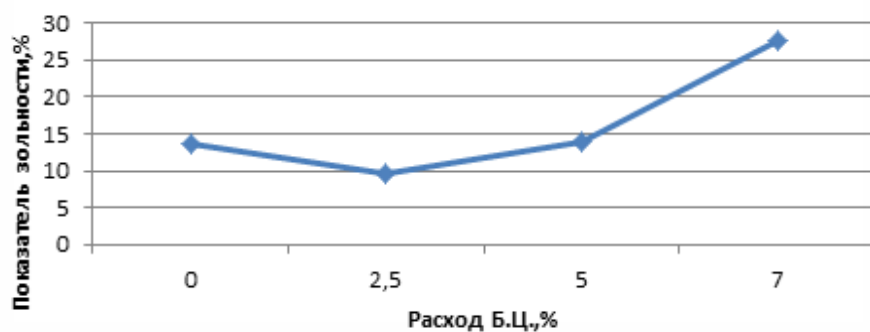


Рис.2. Влияние расхода Б.Ц. на удержание TiO2

Стоит обратить внимание, что для разных наполнителей, при одном расходе, показатель зольности разный, это связано с разным размером частиц наполнителя.

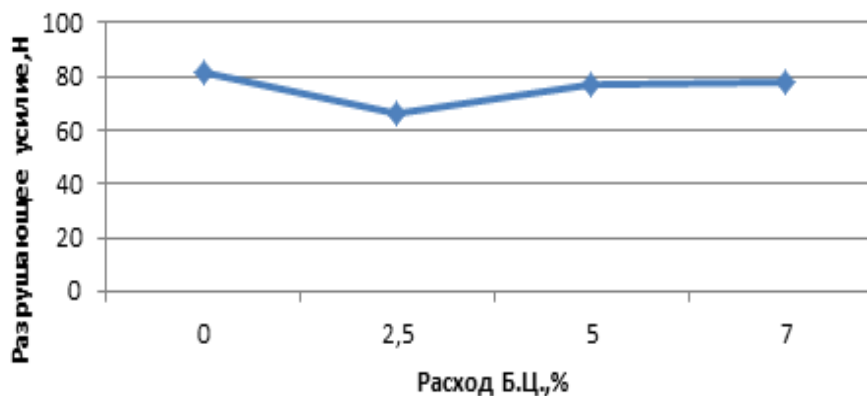


Рис.3. Влияние расхода Б.Ц. на разрушающее усилие (наполнитель-мел)



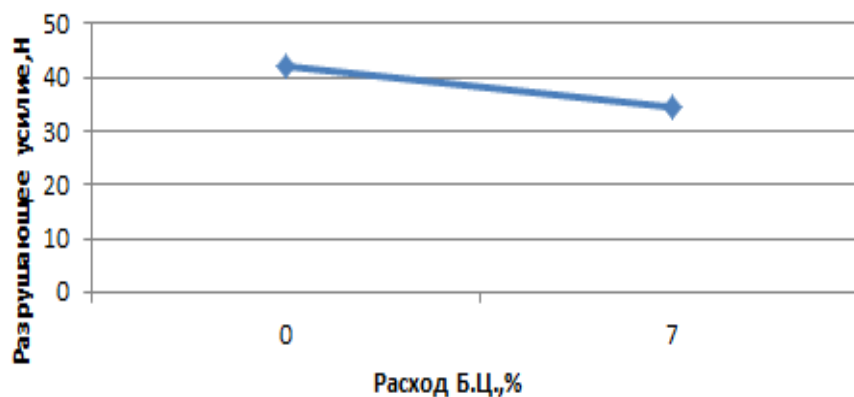


Рис.4. Влияние расхода Б.Ц. на разрушающее усилие(наполнитель-TiO<sub>2</sub>)

#### Выводы:

1. Бактериальная целлюлоза увеличивает удержание наполнителя
2. Как известно главным недостатком введения наполнителей является заметное снижение механической прочности бумаги. Введение БЦ в композицию бумаги помогает компенсировать снижение прочности. Таким образом, благодаря добавлению бактериальной целлюлозы сохраняется механическая прочность получаемой бумаги, а благодаря введению наполнителей улучшается внешний вид продукта и его печатные свойства.

#### Библиографический список

1. Структура и свойства бактериальной целлюлозы [Электронный ресурс] URL:[https://studme.org/248964/tehnika/struktura\\_svoystva\\_bakterialnoy\\_tsellyulozy](https://studme.org/248964/tehnika/struktura_svoystva_bakterialnoy_tsellyulozy) (дата обращения 15.04.2021)
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги: учебное пособие. 5-е изд., стер. -СПб.: Изд-во «Лань», 2012. С. 11., С. 358.
3. Шабиев Р.О., Смолин А.С., Парамонова Л.Л. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья: уч.пособие/СПбГТУРП.-СПб.,2013. 66 с.

**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ  
БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ  
РАЗНЫХ РЕГИОНОВ РОССИИ**

Корнев П.П., Осовская И.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна*

*Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [iraosov@mail.ru](mailto:iraosov@mail.ru)*

**THE EFFECT OF DISPERSION ON THE EXTRACTION OF  
BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES OF DIOECIOUS NETTLE FROM  
DIFFERENT REGIONS OF RUSSIA**

Kornev P.P., Osovskaya I. I.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design*

*High School of technology and engineering*

Исследование направлено на сравнение экстракции биологически-активных веществ (БАВ) исходных и измельченных образцов крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей. В работе показано влияние измельчения крапивы на количество экстрагируемых биологически-активных веществ.

Крапива двудомная – наиболее распространенный вид крапивы на территории России. Крапива двудомная имеет схожее с другими видами строение, имеет характерные супротивные, зазубренные по краям листья размером до 10 сантиметров. Вегетативная часть крапивы двудомной содержит витамины Р и С, хлорофиллы, каротин, дубильные вещества, флавоноиды и т.п. Корни крапивы богаты клетчаткой, хлорофиллами и т.п. В настоящее время основное направление использования крапивы – фармацевтическая промышленность. Препараты крапивы обладают ранозаживляющим, жаропонижающим, общеукрепляющим действием; настой же повышает тонус кишечника и снижает уровень холестерина в крови [1, 2].

Цель работы – сравнительная характеристика физико-химических свойств крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей, изучение влияния диспергирования на экстракцию биоактивных веществ крапивы двудомной. Научная новизна состоит в получении новых экспериментальных данных влияния диспергирования на содержание биологически активных веществ (БАВ) крапивы двудомной двух регионов.

Образцы крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей в исходном и диспергированном виде анализировались с точки зрения соответствия основных характеристик сырья государственным стандартам. Диспергирование проводилось в измельчителе Bosch MMR 08A1 в течение 10 минут. Изучено влияние диспергирования на процесс экстракции БАВ в разных растворителях. Для сравнения сорбционной способности исходных и измельченных образцов использовался метод равновесной сорбции.

На первом этапе с целью выяснения соответствия основных характеристик ГОСТу измерялись влажность, зольность, насыпная плотность (табл.1) [3]. Полученные значения влажности и зольности соответствуют ГОСТ 12529-67.

Таблица 1

Характеристика сырья крапивы двудомной Ленинградской (А) и Московской (В) областей

Образец	Влажность, %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Зольность, %
<b>А</b>	13.1	0.19	20.0
<b>В</b>	12.0	0.14	19.0

Для исследования фракционного состава использовались сита с известными значениями отверстий: 0.9 мм, 0.4 мм и 0.064 мм. Сырье количеством около 1 г пропускать по очереди через каждое сито. Далее взвешивают сито с оставшейся навеской и определяют массу навески. Для следующего сита с меньшим диаметром отверстий берется просеянная предыдущим ситом навеска из подставки. В ходе исследования фракционного состава исходных и измельченных образцов крапивы двудомной (табл. 2) выявлено значительное отличие соотношения фракций. Это показывает, что кратковременное диспергирование позволяет получить значительную часть массы крапивы с фракцией, предпочтительной для проведения экстрагирования [4].

Таблица 2

Фракционный состав образцов крапивы Ленинградской (А, А<sub>1</sub>) и Московской (В, В<sub>1</sub>) областей до и после диспергирования

Фракции с размером частиц, мм	Масса образца А, г	Масса образца А <sub>1</sub> , г	Масса образца В, г	Масса образца В <sub>1</sub> , г
0.9	0.61	0.01	0.57	0.02
0.4	0.32	0.1	0.29	0.12
0.064	0.04	0.8	0.08	0.75
Итого	0.97	0.91	0.94	0.89

На третьем этапе проведена экстракция биологически-активных веществ из сырья крапивы двудомной Ленинградской и Московской областей с использованием воды, этилового спирта 70 % и н-гексана в качестве растворителей. Данные растворители соответствуют требованиям, предъявляемым к экстрагентам, а именно: нетоксичность, стойкость, безопасность, летучесть, селективность и смачиваемость. Процесс извлечения экстрагируемых веществ зависит от природы растворителя, высокой селективности экстрагента к конкретному БАВ. Время экстракции определялось из трех параллельных опытов в зависимости от растворителя [5, 6]. Результаты эксперимента представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 3

Результаты экстрагирования исходных образцов крапивы Ленинградской (А) и Московской (В) областей до диспергирования

Показатели	Экстрагирование в воде		Экстрагирование в 70 % этиловом спирте		Экстрагирование в н-гексане	
	А	В	А	В	А	В
Время экстракции, м	60	60	120	120	180	180
$m_{\text{абс. сух. в. (до сушки), Г}}$	0.87	0.88	0.87	0.88	0.87	0.88
$m_{\text{абс. сух. в. (после экстракции), Г}}$	0.83	0.85	0.69	0.71	0.53	0.58
$m_{\text{экстр. вещ-в., Г}}$	0.04	0.03	0.18	0.17	0.34	0.3
Содержание экстр.вещ-в, %	4.6	3.4	20.7	19.3	39.1	34.1
Скорость экстракции, г/ч	0.04	0.03	0.09	0.08	0.11	0.10

Таблица 4

Результаты экстрагирования образцов крапивы Ленинградской (А) и Московской (В) областей после диспергирования

Показатели	Экстрагирование в воде		Экстрагирование в 70 % этиловом спирте		Экстрагирование в н-гексане	
	А	В	А	В	А	В
Время экстракции, м	60	60	120	120	180	180
$m_{\text{абс. сух. в. (до сушки), Г}}$	0.88	0.89	0.88	0.89	0.88	0.89
$m_{\text{абс. сух. в. (после экстракции), Г}}$	0.71	0.74	0.57	0.59	0.41	0.47
$m_{\text{экстр. вещ-в., Г}}$	0.17	0.15	0.31	0.30	0.47	0.42
Содержание экстр.вещ-в, %	19.3	16.9	35.2	33.7	53.4	47.2
Скорость экстракции, г/ч	0.17	0.15	0.16	0.15	0.16	0.13

По данным таблиц можно сделать вывод, что процесс диспергирования позволяет увеличить выход биоактивных компонентов.

Доказательством улучшения гидрофильных свойств является снятие изотерм сорбции паров образцов крапивы двудомной двух регионов. Данный метод используется для изучения капиллярно-пористой структуры целлюлозных материалов [7-10]. В качестве насыщенных растворов использовались растворы солей  $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  и  $NaBr$ . Влажосодержание (A) вычислялось по формуле:

$$A = \frac{(m_{вл} - m_{сух})}{m_{сух}},$$

где  $m_{вл}$  — масса навески при данной относительной влажности, г;  $m_{сух}$  — масса навески абсолютно-сухой, г.

Изотермы образцов двух областей (A, B) до и после диспергирования изображены на рисунках 1, 2.

Полученные результаты показали преимущества образца крапивы Ленинградской области: при  $P/P_0 = 0.975$  сорбция у образца Ленинградской области составила 0.75 г/г, у Московской области – 0.62 г/г.

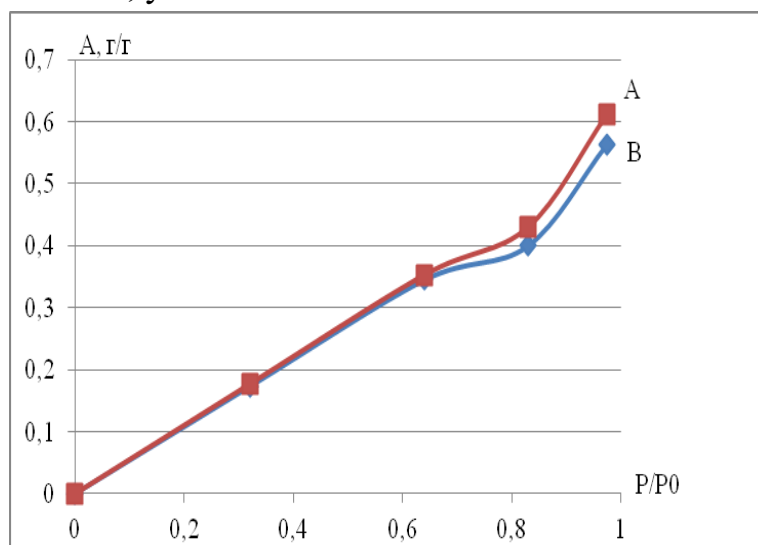


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды для исходных образцов крапивы Ленинградской и Московской областей

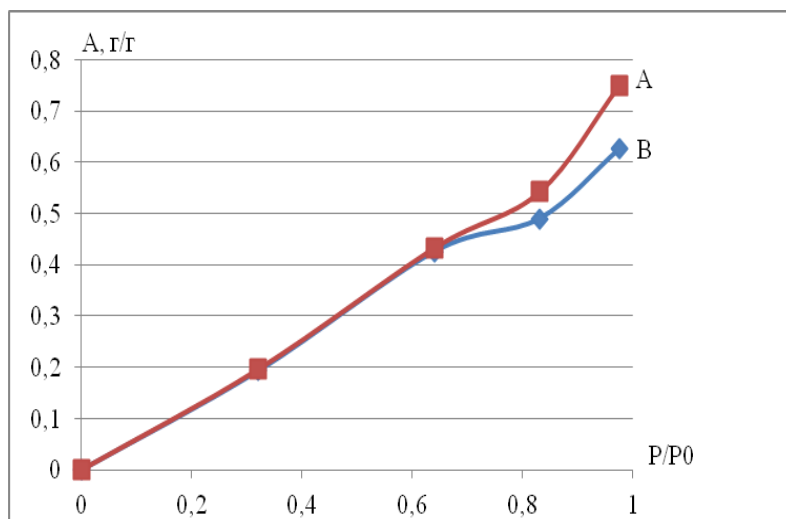


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды для диспергированных образцов крапивы Ленинградской и Московской областей

#### Основные выводы:

1. Экспериментальные данные показали преимущества диспергированных образцов крапивы двудомной разных регионов.
2. Образец Ленинградской области обладает более выраженной смачивающей способностью, вследствие которой экстрагент лучше проникает через поры материала и стенки клеток.
3. Диспергирование образца приводит к разрушению клеточной структуры, увеличивает поверхность контакта материала с растворителем, в результате чего увеличивается скорость экстракции.
4. Развитием данного исследования является изучение размеров пор и капилляров.

#### Библиографический список

1. Кирьякова В.О. Анатомическое изучение крапивы жгучей травы / В.О. Кирьякова, Т.В. Гербер, И.В. Давыдова // В сборнике: «Актуальные проблемы фармакологии и фармации» Ежегодный сборник научных и методических работ преподавателей, молодых ученых и студентов фармацевтического факультета. Барнаул, 2011. С. 41–48.
2. Кретович В.Л. Биохимия растений. – Москва, 1986. – 503 с.
3. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – Москва, 1991. – 319 с.
4. Корнев П.П., Осовская И.И. «Экстрагирование водно-спиртовой смесью биологически-активных веществ крапивы двудомной разных регионов» Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, 18 ноября 2020 года. - СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2020. – 294 с.
5. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – Москва, 1991. – 319 с.

6. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс. Органические растворители. - М.:Издательство, 1958.

7. Папков С.П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. / С. П. Папков, Э. З. Файнберг. – 1976.

8. Осовская И.И., Антонова В.С. Влияние поверхностной деструкции на гидрофильность и связеобразующую способность целлюлозных волокон / И.И. Осовская, В.С. Антонова. – Текст: электронный// Химия растительного сырья. – 2020. – №1. – С. 315–320

9. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Изв. вузов. Лесн. журн. 1999. № 1. С. 101–106.

10. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. // Журн. Прикл. химии. 2001. Т. 74, № 3. С. 505–507.

**УДК 676.252.2**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОМПОЗИЦИЮ БУМАГИ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ВПИТЫВАЕМОСТЬ**

*Лебедева Т.Д., Малютина Д.И.*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики.*

*e-mail: tanij99@mail.ru*

## **STUDY OF THE EFFECT OF BACTERIAL CELLULOSE ADDITIVES IN PAPER COMPOSITION ON SURFACE ABSORBENCY**

*Lebedeva T.D., Malyutina D.I.*

*Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design.*

*Higher School of Technology and Energy.*

Целлюлоза относится к числу самых распространенных в природе полимеров. Наиболее известные виды целлюлозы это растительная, животная, водорослевая и бактериальная. Особый интерес вызывает бактериальная целлюлоза, так как она имеет ту же химическую структуру что и растительная, а также имеет важные свойства – тончайшую пористость и механическую прочность. Бактериальная целлюлоза (БЦ) является продуктом жизнедеятельности уксуснокислых бактерий, вследствие чего является биодegradуемой и биосовместимой. БЦ не участвует в построении клеточной стенки, не содержит лигнина и других примесей, в отличие от растительной целлюлозы, то есть является химически чистым продуктом. [1]

Бумажная промышленность вырабатывает всевозможные варианты бумаг, и, соответственно, использует огромное разнообразие химических добавок для придания требуемых свойств продукции. Вопрос придания влагопрочности

готовой продукции, которая подвергается деформациям во влажном состоянии, решается использованием внутримассной проклейки. Стоит отметить, что термин «проклейка», сохранившийся в историческом смысле, технологически является не корректным, поскольку не отвечает сути происходящих механизмов.

Действительно, никакого склеивания волокон между собой не происходит, при действии гидрофобизирующих реагентов создается менее водопроницаемая структура материала, благодаря равномерному мелкомасштабному распределению гидрофобных частиц реагентов по поверхности волокон, что создает определенные препятствия активному проникновению воды внутрь структуры материала, при этом сохраняя необходимую гидрофильность бумаги и картона.

Целью работы являлось изучить влияние бактериальной целлюлозы в композиции бумаги на водопоглощение бумаги в присутствии проклеивающих реагентов при разных степенях помола.

Для достижения требуемой цели были поставлены следующие задачи:

- определить влияние расхода БЦ на степень проклейки бумаги из лиственной и хвойной целлюлозы при одной степени помола (рис 1, рис 2.);
- оценить влияние БЦ на степень проклейки бумаги из лиственной и хвойной целлюлозы при разной степени помола (рис.3, рис 4.).

Для проведения исследований использовали следующие волокнистые полуфабрикаты:

- Сульфатная беленая лиственная целлюлоза (СФАЛБ)
- Сульфатная беленая хвойная целлюлоза (СФАХВБ)

В работе использовалась бактериальная целлюлоза (БЦ) и клей АКД.

Для проведения испытаний образцы подготавливали, производили роспуск и размол в ЦРА, а также определяли их степень помола в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 14363.4. Подготовка бумажной массы, роспуск и размол волокнистых полуфабрикатов, а также обработка бумажной массы проклеивающим веществом и определение поверхностной впитываемости при одностороннем смачивании производились в соответствии с действующими стандартами[2].



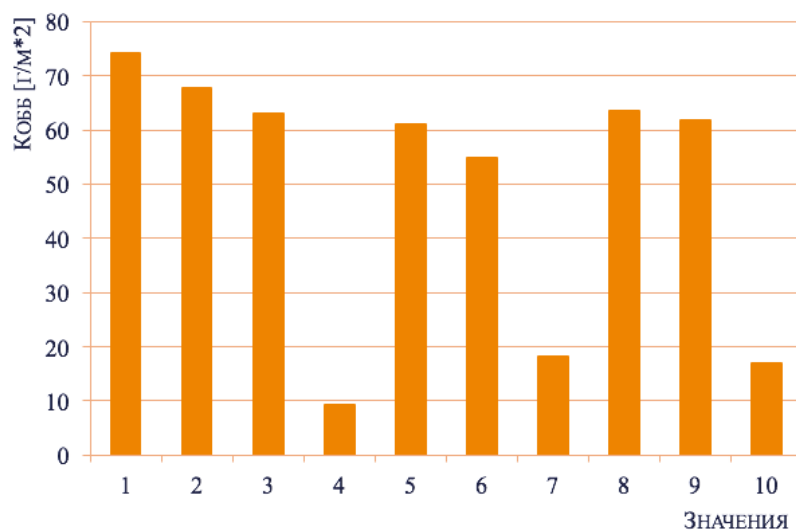


Рис. 1. Влияние расхода БЦ на степень проклейки бумаги из лиственной целлюлозы

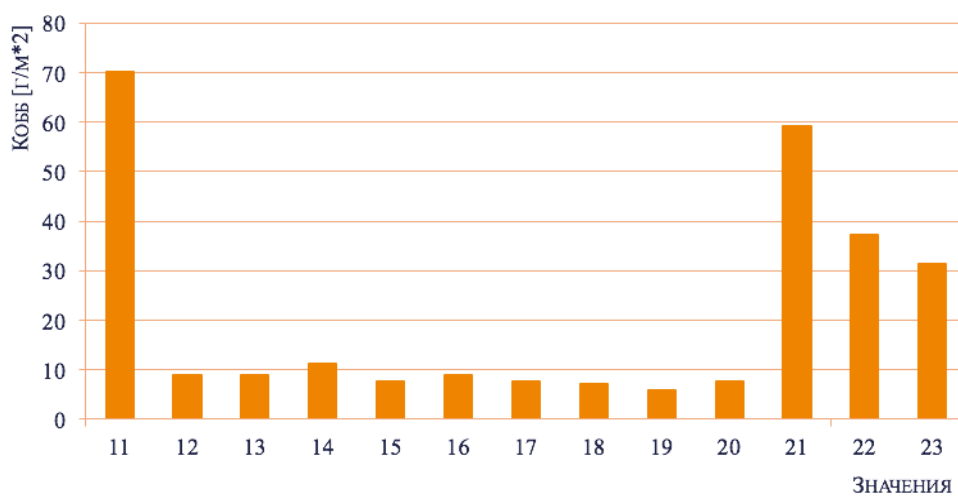


Рис. 2. Влияние расхода БЦ на степень проклейки бумаги из хвойной целлюлозы

Следует обратить внимание что БЦ незначительно, самостоятельно снижает впитываемость бумаги без добавления клея.

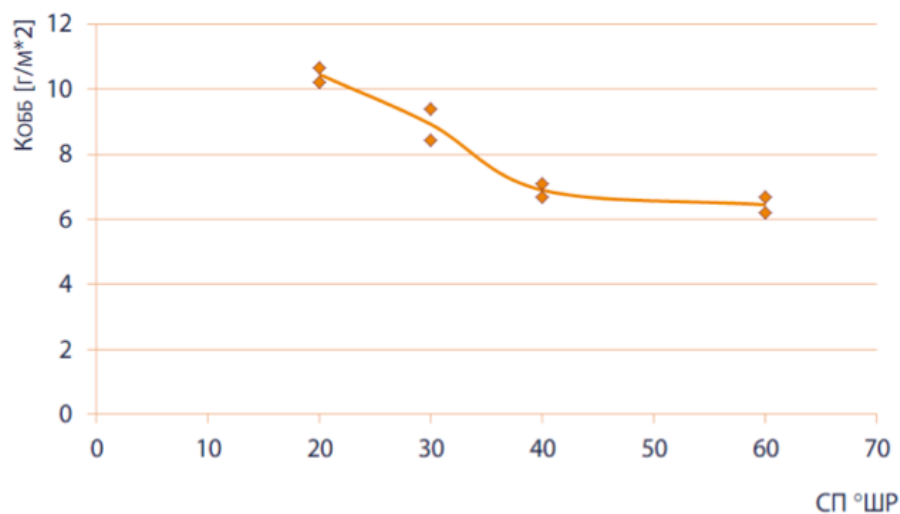


Рис. 3. Влияние БЦ на степень проклейки бумаги из лиственной целлюлозы при разной степени помола

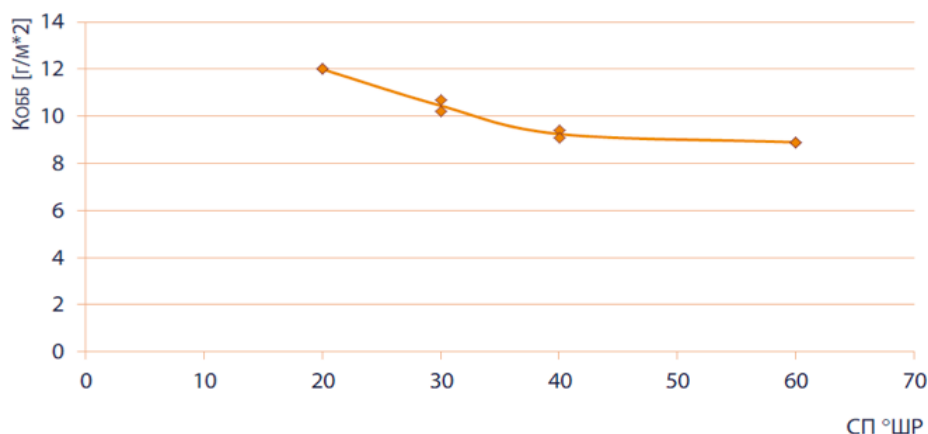


Рис. 4. Влияние БЦ на степень проклейки бумаги из хвойной целлюлозы при разной степени помола

### **Выводы:**

1. Для проклейки бумаги из лиственной целлюлозы требуется больший расход бактериальной целлюлозы и клея АКД, это связано с большей удельной поверхностью волокон, чем у хвойной целлюлозы.
2. В исследованных диапазонах применения БЦ эффективно в количестве 2,5-5%.
3. С увеличением степени помола впитываемость снижается, это связано с уплотнением структуры листа.

### **Библиографический список**

1. Смирнова Е.Г., Лоцманова Е.М., Журавлева Н.М., Резник А.С. Применение бактериальной целлюлозы в композиции специальных видов бумаги. СПб. С. 41.
2. Шабиев Р.О., Смолин А.С., Парамонова Л.Л. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья: уч.пособие/СПбГТУРП.- СПб.,2013. 66 с.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ДОБАВОК В ПРОИЗВОДСТВЕ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ВИДОВ БУМАГ**

Левин Б. В., Малютина Д.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и  
дизайна Высшая школа технологии и энергетики*

*e-mail: [bogiwara@yandex.ru](mailto:bogiwara@yandex.ru)*

## **THE USE OF CELLULOSE ADDITIVES IN THE PRODUCTION OF SANITARY AND HYGIENIC TYPES OF PAPER**

Levin B.V., Malyutina D.I.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of  
technology and engineering*

Бумажная промышленность использует огромное разнообразие добавок, в том числе и целлюлозных. Обычно целлюлозные добавки используют как наполнители для бумаги. Преимущество таких добавок в том, что сырьем служит возобновляющийся ресурс. Наполнители используются для придания определенных свойств бумаге, таких как белизна, мягкость, гладкость, впитывающая способность.

Наиболее известная целлюлозная добавка — это микрокристаллическая целлюлоза. МКЦ используют редко так как ее использование в ЦБП экономически не выгодно.

Арбоцелл — это современная целлюлозная добавка, изготовленная из древесной целлюлозы путем механической рубки волокон, с сохранением аморфной части, что дает возможность лучше удерживаться на волокне, за счет сохраненных гемицеллюлоз.

Целью работы являлось: изучить применение микроразмерной целлюлозы Арбоцелл в композиции бумаги из целлюлозы.

Для достижения требуемых целей были поставлены следующие задачи:

- Установить влияние дозировки микроразмерной целлюлозы в сравнении с микрокристаллической целлюлозой на впитываемость.
- Оценить влияние дозировки микроразмерной целлюлозы в сравнении с микрокристаллической целлюлозой на механическую прочность.

Микрокристаллическая целлюлоза-это кристаллическая часть целлюлозы, не имеющая запаха, вкуса, не растворима в воде и органических растворителях. В работе использовалась МКЦ Бийск [3].

## Физико-химические показатели МКЦ Бийск

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид и цвет	Однородный порошок белого или слегка серо-желтого цвета, без посторонних примесей не целлюлозного характера.
Вкус	Безвкусный, при разжевывании не вызывает неприятных ощущений и раздражений
Запах	Без запаха
Степень полимеризации	159
Массовая доля микрокристаллической целлюлозы, %, не менее	99,91
Массовая доля воды, % не менее	3,3
Массовая доля золы, % не более	0,09
рН водной вытяжки	6

*Использование микроразмерной целлюлозы Арбоцелл в производстве*

Серия целлюлозных добавок Арбоцелл изготовлены с использованием специально разработанных сочетание режимов сухого размола.

В их базовую функциональность, волокна действуют как 3-D уплотнитель между первичными волокнами (рис 1.). Этот эффект достигается даже при малых дозировках, делая Арбоцелл чрезвычайно эффективным и рентабельным.

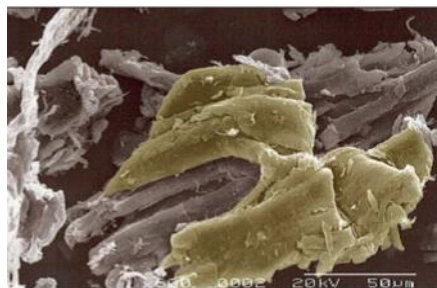


Рис.1. Волокно целлюлозы, укрепленное микроразмерной целлюлозой Арбоцелл

*Техническое применение:*

Обычно Арбоцелл добавляют в санитарно-гигиенические виды бумаги.

Арбоцелл изготовлен из древесной целлюлозы. Данную целлюлозную добавку можно добавлять прямо в мельницу, либо после размола.

Изготавливались и испытывались образцы из СФА лиственной целлюлозы, нулевая точка и с повышением дозировки микроразмерной целлюлозы Арбоцелл марки ВЕ 600-30 рв, параллельно проводили сравнение образцов с добавлением микрокристаллической целлюлозы.

Таблица 2

Обозначение образцов	
Обозначение	Входящие в образец вещества
0	Без добавок
1.1	Арбоцелл (с концентрацией 1кг на 1 тонну целлюлозы)
1.2	МКЦ (с концентрацией 1кг на 1 тонну целлюлозы)
2.1	Арбоцелл (с концентрацией 2,5 кг на 1 тонну целлюлозы)
2.2	МКЦ (с концентрацией 2,5 кг на 1 тонну целлюлозы)
3.1	Арбоцелл (с концентрацией 5 кг на 1 тонну целлюлозы)
3.2.	МКЦ (с концентрацией 5 кг на 1 тонну целлюлозы)

Проводились испытания отливок массой 60 г/м<sup>2</sup> на капиллярную впитываемость(рис.2), прочность при растяжении (рис. 3), микроскопическое исследование (рис. 4) и определение дисперсности по измерению мутности растворов (табл. 3).

Таблица 3

Результаты измерений на мутномере	
Рабочий раствор, л г/л	Мутность, FNU
Арбоцелл	306
МКЦ	184



Рис. 2. Изменение капиллярной впитываемости в зависимости от концентрации и от целлюлозных наполнителей (Арбоцелл и МКЦ)



Рис 3. Изменение механической прочности в зависимости от концентрации и от наполнителей (Арбоцелл и МКЦ).

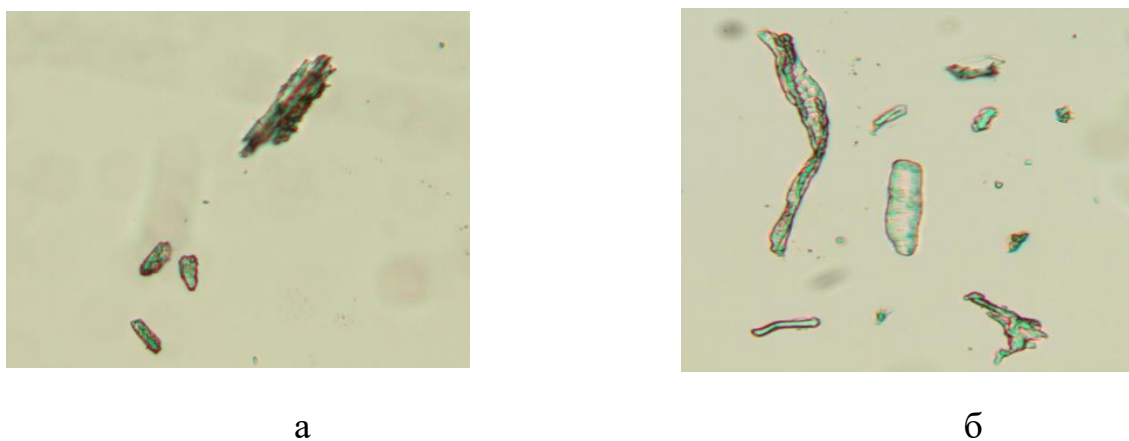


Рис 4. а- частицы раствора МКЦ 10х, б- частицы раствора Арбоцелл 10х

#### Выводы:

1. Впитываемость не зависит ни от дозировки, ни от вида целлюлозной добавки. Однако впитываемость Арбоцелл выше, чем у образца без добавок. Повышение впитываемости позволяет повысить степень помола, тем самым улучшить механические свойства бумаги. В целом этот показатель требует дополнительных исследований.

2. Из результатов видно, что оптимальная дозировка целлюлозной добавки Арбоцелл 2,5кг на 1 тонну целлюлозы. Разрывная длина увеличилась, значит требуется меньший размол, сохраняется мягкость и капиллярная структура, что является важным показателем для туалетной бумаги.

3. В отличии от МКЦ, у частиц Арбоцелл есть поры, это означает что Арбоцелл изготовлен из древесных волокон. Так же важным фактором является, что частица Арбоцелл светлее и прозрачнее МКЦ, что подтверждает природу волокон Арбоцелл. Так как МКЦ это кристаллическая часть

целлюлозы, а у Арбоцелл есть и аморфная часть, которая светлее [1]. Поэтому можно предположить, что у Арбоцелл лучше связеобразование, это обусловлено наличием гемицеллюлоз в аморфной части.

4. Из результатов измерения мутности растворов видно, что удельная поверхность частиц Арбоцелл в 1,5 раза больше, чем у МКЦ. Это так же свидетельствует о том, что Арбоцелл изготовлен из лиственной древесины[1].

#### **Библиографический список**

1. С.Н., Иванов. 2006. Технология бумаги. 3-е изд. Москва : Издательство «Школа бумаги», 2006. С. 11., С. 41.
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги: учебное пособие. 5-е изд., стер. -СПб.: Изд-во «Лань», 2012. С. 11., С. 358.
3. Официальный сайт производителя МКЦ. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.biysk.ru/~bialt/mkc.htm> (дата обращения: 16.04.21).
4. J. Rettenmaier & Söhne, der Western Michigan Universität (MI, USA), der PTS (München, Heidenau).
5. Шабиев Р.О., Смолин А.С., Парамонова Л.Л. 2013. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья: уч.пособие. СПб : СПбГТУРП, 2013 г. С. 66, С. 29, С. 34, С. 39, С. 53.

**УДК 676.024.73**

### **ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО ФЛЮТИНГА И ЛАЙНЕРА**

*Чудаков Г.К., Синицына А.И., Парамонова Л.Л.*

*Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна Высшая  
Школа Технологии и Энергетики  
e-mail: [goshish2014@yandex.ru](mailto:goshish2014@yandex.ru)*

### **INFLUENCE OF THE RESIDUAK OF THE FILLER ON THE QUALITY OF THE FLUTING AND LINER**

*Chudakov G.K., Sinitsyna A.I., Paramonova L.L.,*

*Saint Petersburg State University of Technologies and Design Higher School of Technology  
and Energy*

В настоящее время основным сырьём, которое используется при производстве бумаги и картона для упаковки является макулатура. Она отличается от первичного сырья более низкими бумагообразующими свойствами, которые падают при многократной переработке.

Стоимость макулатуры также возрастает, хотя степень её чистоты оставляет желать лучшего. Очень часто при отсутствии нужного сырья используются более низкие марки или другие сорта. Применение наполнителя

при изготовлении верхнего слоя “лайнера” приобретает всё большее значение, так как потребителям требуется качественная печать при производстве гофротары. Применение наполнителя с одной стороны является положительным решением, но с другой, при переработке макулатуры наблюдается ухудшение её показателей качества, так как снижается способность волокна с вязеобразованием.

Целью работы, на первом этапе, было изучение влияния наполнителя на некоторые важные свойства флютинга и лайнера.

Были изготовлены отливки бумаги и картона из макулатуры марки МС-5Б с добавлением всех необходимых химикатов массой 100 г/м<sup>2</sup> и 160 г/м<sup>2</sup>, с зольностью до 10%, которая часто встречается в промышленных образцах.

Макулатура марки «МС-5Б» является отходом производства и потребления гофрированного картона, бумаги и картона.

Для изготовления отливок был использован листоотливной аппарат, состоящий из следующих основных частей: станина, которая предназначена для размещения основных узлов аппарата; формующая камера, для получения отливок при вакууме; две сушильные камеры для сушки влажных отливок при температуре 93±4°С и вакуума 95 кПа; вакуумный насос, который располагается в нижней части аппарата; парообразователь для получения насыщенного водяного пара для нагрева сушильных камер; панель управления.

Перед использованием аппарата, необходимо выполнить следующие действия:

1. Подключить к водопроводной сети, открыв общий вентиль.
2. Проверить наличие фильтра грубой очистки.
3. Обязательно проверить, поступает ли вода на вакуум-насос.
4. Проверить наличие воды в парообразователе. При необходимости добавить дистиллированной воды.
5. Включить аппарат с помощью пускового устройства.

После проверки и подготовки аппарата приступают к изготовлению образцов.

Приготовленную макулатурную массу после размолла в ролле, перемешивают в приемном баке, отбирают рассчитанный объём и вносят в формующую камеру. В формующую камеру набирают воды до 4 дм<sup>3</sup>, вносят готовое количество массы, перемешивают суспензию и через небольшое количество времени открывают клапан и спускают воду.

При этом происходит формирование волокнистого слоя. После удаления воды, включают вакуумный насос, для конечного обезвоживания.

Затем, открывают крышку формующей камеры, и на мокрый образец накладывают плотный бумажный лист с двух сторон и помещают в сушильную



камеру. Время сушки устанавливается таймером, находящимся на приборной панели.

Были применены следующие химикаты:

- Карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ )
- Катионный крахмал

#### Карбонат кальция

Мел по своему составу представляет собой углекислый кальций и в лучших сортах содержит 56%  $\text{CaO}$  и 44%  $\text{CO}_2$ . Однако могут встречаться небольшие примеси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и некоторое количество воды. Наличие мела придаёт данной марке макулатуры непрозрачность, хорошие печатные свойства, мягкость, белизну. В определённой степени снижает механическую прочность и степень проклейки, по сравнению, например, с каолином, но удержание его в бумаге ниже. Серьёзным недостатком является сильное пенообразование.

#### Катионный крахмал

Катионный крахмал – замещённый крахмал, содержащий группы, способные придавать ему положительный заряд в водной среде при соответствующем значении pH. Технологией получения катионного крахмала является обработка крахмала соединениями аминного характера. Чаще всего в бумажной промышленности в качестве положительно заряженных групп катионных крахмалов используются четвертичные аммониевые группы ( $\text{NH}_4^+$ ). Добавка крахмала в массу снижает пылимость, повышает удержание наполнителей, улучшает и стабилизирует проклейку. Одновременно повышаются практически все прочностные показатели бумаги: сопротивление разрыву, продавливанию, излому, истиранию. Усиливается жёсткость и упругость.

Оценка качества бумаги и картона проводилась по показателям, которые приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Показатели качества флютинга для опытных образцов и по ГОСТу Р. 53206-2008

Масса, г/м <sup>2</sup>	Зольность, %	Удельное сопротивление разрыву, кН/м (экспериментальные значения)	Удельное сопротивление разрыву кН/м (марка Б-0)	Удельное сопротивление разрыву кН/м (марка Б-1)
99*)	4,1	7,9	6	6
103	9,0	7,5		

\*) – образцы без химикатов

Показатели качества лайнера для опытных образцов и по ГОСТу Р. 53207-2008

Масса, г/м <sup>2</sup>	Зольность, %	Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н (экспериментальные значения)	Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н (марка К-0)	Разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении, Н (марка К-1)
162 <sup>*)</sup>	4,3	271	240	200
164	9,2	257		

\*) – образцы без химикатов

Полученные данные свидетельствуют о том, что в наших образцах при зольности до 10% флютинг и лайнер имеют достаточно хорошие показатели качества, вероятно, макулатура использовалась минимальное число циклов и наполнитель не играл отрицательной роли. Однако, оценивать его содержание в готовой продукции необходимо.

#### Библиографический список

1. Шабиев Р.О., Смолин А.С., Парамонова Л.Л. Изготовление и испытание лабораторных образцов бумаги и картона из вторичного сырья. — Учебное пособие. — СПб: СПбГТУРП. — 2013. — 66 с.

2. Смолин А.С., Дубовый В.К, Комаров В.И, Козаков Я.В, Белоглазов В.И. Технология гофрокартона: Учебное пособие. — Изд. 2-е испр. и доп. — СПб: Издательско — полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2019. — 412 с.

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСТАТОЧНУЮ СМОЛИСТОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Деркачева О.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна  
Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail: zz1234567@yandex.ru*

## IMPACT OF SURFACTANTS ON CELLULOSE RESIDUAL RESIN CONTENT ACCORDING TO IR SPECTROSCOPY DATA

Smith R.A., Demyantseva E.Yu., Derkacheva O.Yu.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and  
power engineering*

Исследования с привлечением возможностей метода инфракрасной спектроскопии (ИК) традиционно проводятся относительно содержания лигнина в волокнистых полуфабрикатах [1-3]. В процессе варки древесины помимо делигнификации происходит снижение содержания экстрактивных веществ (ЭВ). В целлюлозе содержание липофильных ЭВ – смол, строго лимитируется в диапазонах, зависящих от типа продукции. При использовании добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) может быть существенно снижена остаточная смолистость волокнистых полуфабрикатов. Традиционно общую смолистость характеризуют весовым методом или при использовании сложных методик качественного анализа. Перспективы метода ИК-спектроскопии для исследования остаточной смолистости целлюлозы обуславливают цель настоящего исследования – оценка изменения количества и качественного состава экстрактивных веществ небелёной сульфатной лиственной целлюлозы, а также её надмолекулярной структуры, по данным ИК-спектроскопии.

Для исследования выбрана небелёная сульфатная лиственная целлюлоза. В качестве обессмоливающих добавок выбраны неионогенное ПАВ синтанол ДС-10 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов общей формулой  $C_nH_{2n+1}O(C_4H_4O)_{10}H$ ,  $n=10-18$ ), катионное ПАВ – катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид общей формулой  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$ ,  $n=10-18$ ), анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН). Общую смолистость определяли экстракцией дихлорметаном в аппарате Сокслета по стандартной методике [4]. Степень обессмоливания рассчитывали согласно [5] ИК-спектры поглощения образцов целлюлозы получены на Инфракрасном Фурье-спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu,

Япония) в диапазоне частот 400-4000 см<sup>-1</sup>. Таблетки целлюлозных образцов диаметром 13 мм и весом 1–4 мг готовили прямым прессованием волокон в пресс-форме в течение двух минут под давлением 5·10<sup>8</sup> Па. Полученные образцы имели равномерное распределение волокон по всей площади образца. Наибольшие изменения интенсивности замечены при 1595, 2915 и 2850 см<sup>-1</sup>. Соотнесение полос представлено в таблице 1.

Таблица 1

Соотнесение полос ИК-спектров сульфатной лиственной целлюлозы

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Соотнесение
2915, 2850	валентные колебания СН в СН <sub>2</sub> группах
1595	связанные группы С=C

Изменение интенсивностей выбранных полос (после математической обработки спектров и определения второй производной) и надмолекулярная структура целлюлозы, а также степень обессмоливания целлюлозы, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследования целлюлозы методом ИК-спектроскопии до и после обработки поверхностно-активными веществами

Обработка	СО, %	Интенсивности полос на частоте, отн.ед.			Надмолекулярная структура целлюлозы		
		I2915	I2850	I1595	ЦIуп	ЦIнеуп	ЦIIнеуп
Без обработки	0	-0,52	-0,480	-0,29	0,245	0,273	0,481
Дихлорметан	100	-0,24	-0,064	-0,16	0,248	0,312	0,440
Катамин АБ	17	-0,23	-0,052	-0,16	0,240	0,272	0,488
ДДСН	24	-0,24	-0,100	-0,16	0,248	0,285	0,467
Синтанол ДС-10	38	-0,26	-0,240	-0,16	0,244	0,253	0,503

Стоит отметить, что на надмолекулярную структуру целлюлозы удаление смолы при действии ПАВ любого типа не оказывает существенного влияния, благодаря чему можно ожидать сохранение необходимых физико-химических характеристик волокнистого полуфабриката для дальнейшей переработки.

В целом при действии поверхностно-активных веществ наблюдается снижение содержания экстрактивных веществ, особенно при действии неионогенного ПАВ, причём снижение интенсивности полос поглощения 2915 и 1595 см<sup>-1</sup> наблюдается на уровне полностью обессмоленного образца. Наибольшее снижение интенсивности полосы 2850 см<sup>-1</sup> наблюдается при действии катионного ПАВ катамина АБ не смотря на его худшую обессмоливающую способность. Это, вероятно связано, с электростатическими взаимодействиями, промотирующими выход органических кислот из волокна и связыванием при действии катамина АБ.

### Библиографический список

1. Деркачева О.Ю., Цыпкин Д.О. Оценка содержания лигнина в волокнах бумаги по данным ИК спектроскопии отражения. Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т.86. – №6. – С. 993–999.
2. Деркачева О.Ю., Лейман В.И., Федоров А.В., Гребенников С.Ф., Михайловская А.П. Исследование влияния светового отбеливания на хлопковую бумагу. Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: естественные и технические науки. – 2018. – №1. – С. 105–108.
3. Деркачева О.Ю., Ишанходжаева М.М., Федоров А.В. Экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров лигнинов. Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика И Химия. – 2018. – Т.5 (63). – №2. – С. 78–85.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: «Экология». 1991. 320с.
5. Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю., Андранович О.С. Анализ состояния смолы при обессмоливании сульфатной лиственной целлюлозы // Лесн. журн. 2019. № 4. С. 168–178. (Изв. высш. учеб. заведений).

УДК 628.3364:577.15

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛНОГО ФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ ЛИПАЗЫ

Тараченкова М.Н., Шитова Е.И., Федоскин И.А., Демьянцева Е.Ю., Липин В.А.

*Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного  
университета промышленных технологий и дизайна*

*e-mail: [van575@yandex.ru](mailto:van575@yandex.ru)*

## APPLICATION OF COMPLETE FACTOR EXPERIMENT TO ESTIMATE THE EFFICIENCY OF CELLULOSE DELIGNIFICATION USING LIPASE

*Tarachenkova M.N., Shitova E.I., Fedoskin I.A., Demyantseva E.Yu., Lipin V.A.*

*Higher School of Technology and Energy of St. Petersburg State University of Industrial  
Technologies and Design*

В крафт-целлюлозе остается около 10% лигнина, содержащегося в древесине, который придает ей характерную коричневую окраску. Удаление этой части лигнина осуществляется в настоящее время путем химической отбели, которая включает использование хлорсодержащих химикатов. В процессе такой отбели образуется большое количество органических соединений хлора. Эти соединения токсичны, мутагены, стойки и биоаккумулируются в окружающей среде, вызывая многочисленные вредные воздействия на биологические системы. Кроме того, химическая отбелика

вызывает серьезный гидролиз целлюлозных компонентов и снижает выход и вязкость целлюлозы. Снижение вязкости нежелательно, поскольку это свойство связано со степенью полимеризации целлюлозы и прочностью, получаемой из нее бумаги. Хлорсодержащие соединения также переходят и в целлюлозу, ограничивая возможности ее использования в производстве изделий, контактирующих с кожей человека, и для упаковки пищевых продуктов. Таким образом, есть все основания заменить или дополнить традиционную отбелку экологически безопасными операциями [1,2].

Одним из экологически безопасных методов является использование ферментов для биологической отбелки целлюлозы. Исследования по использованию ферментов для отбелки крафт-целлюлозы начались еще в начале 1980-х годов прошлого века. К настоящему времени в промышленных условиях доказана эффективность ксиланаз и лакказ в качестве отбеливающих агентов для крафт-целлюлозы для снижения количеств отбеливающих химических веществ, необходимых для достижения заданной белизны. Ксиланазы и лакказы были протестированы в качестве отбеливающих агентов для различных древесных и недревесных материалов [3,4].

Фермент липаза также рассматривался как один из возможных вариантов использования для отбелки. Было установлено, что липаза как фермент для улучшения отбелки крафт-целлюлозы является более эффективной, чем ксиланаза [5-7].

При использовании метода биотбелки целлюлозу обычно обрабатывают ферментами перед химической отбелкой [4]. Была изучена делигнификация целлюлозы с целью поиска оптимальных условий применения фермента липаза перед стадией совместного использования для отбелки пероксида водорода и щелочи (EP). В работе использовали ферментный препарат липолитического действия Lipex 100L (производства фирмы Novozymes Дания). Делигнификации подвергалась сульфатная небеленая крафт-целлюлоза («International paper», г. Светогорск). Степень делигнификации оценивалась по численному значению числа Каппа, согласно ISO 302:2015.

Планирование эксперимента существенно способствует повышению производительности и надежности полученных результатов. Одним из методов планирования эксперимента является разработка полного факторного эксперимента [8].

В изучаемой системе, параметром ( $K$ ), характеризующим степень делигнификации, является число Каппа после EP отбелки. По результатам предварительного анализа значимости факторов (степени влияния на функцию), произведено ранжирование и исключение малозначащих факторов рассматриваемой системы. Установлено, что факторами, определяющими

степень делигнификации являются концентрация фермента ( $x_1$ ), а также температура ( $x_3$ ) и время обработки ферментом ( $x_2$ ).

Расчеты были выполнены в MS Excel. Интервал варьирования каждого фактора определен в соответствии с методикой выполнения измерений. Матрица планирования эксперимента приложена в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента по определению влияния концентрации фермента, времени и температуры обработки целлюлозы ферментом липаза

N	$\bar{x}_1(\%)$	$\bar{x}_2(\tau)$	$\bar{x}_3(t, ^\circ\text{C})$	$\bar{x}_{12}$	$\bar{x}_{13}$	$\bar{x}_{23}$	$\bar{x}_{123}$	C, %	$\tau$ , ч	t, $^\circ\text{C}$
1	+	+	+	+	+	+	+	1	2	80
2	-	+	+	-	-	+	-	3	2	80
3	+	-	+	-	+	-	-	1	0,5	80
4	-	-	+	+	-	-	+	3	0,5	80
5	+	+	-	+	-	-	-	1	2	20
6	-	+	-	-	+	-	+	3	2	20
7	+	-	-	-	-	+	+	1	0,5	20
8	-	-	-	+	+	+	-	3	0,5	20

Уравнение множественной регрессии имеет вид:

$$K_{расч} = b_0 + b_1 \cdot C + b_2 \cdot \tau + b_3 \cdot t + b_4 \cdot C \cdot \tau + b_5 \cdot C \cdot t + b_6 \cdot \tau \cdot t + b_7 \cdot C \cdot \tau \cdot t.$$

После перехода к кодированным данным уравнение будет иметь вид:

$$K_{расч} = b_0 + b_1 \cdot \bar{x}_1 + b_2 \cdot \bar{x}_2 + b_3 \cdot \bar{x}_3 + b_{1,2} \cdot \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2 + b_{1,3} \cdot \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_3 + b_{2,3} \cdot \bar{x}_2 \cdot \bar{x}_3 + b_{1,2,3} \cdot \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2 \cdot \bar{x}_3$$

С целью определения степени влияния факторов на измеряемые параметры, рассчитаны коэффициенты модели  $b_0$  и  $b_i$ . Коэффициенты, вычисленные по результатам эксперимента, являются показателями степени влияния факторов. Степень значимости коэффициентов модели была определена по критерию Стьюдента с вероятностью  $P=0,95$ .

Математическая модель эксперимента имеет вид:

$$K_{расч} = 7,9 - 0,36 \cdot \bar{x}_1 - 0,74 \cdot \bar{x}_2 - 2,21 \cdot \bar{x}_3 - 0,31 \cdot \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2 + 0,16 \cdot \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_3 + 0,09 \cdot \bar{x}_2 \cdot \bar{x}_3 + 0,36 \cdot \bar{x}_1 \cdot \bar{x}_2 \cdot \bar{x}_3.$$

Полученная модель, приведенная к нормальному виду:

$$K_{расч} = 11,33 + 0,78 \cdot C + 1,03 \cdot \tau - 0,045 \cdot t - 1,11 \cdot C \cdot \tau - 0,015 \cdot C \cdot t + 0,028 \cdot \tau \cdot t + 0,016 \cdot C \cdot \tau \cdot t.$$

Использование ПФЭ при оценке эффективности использования липазы в отбелке целлюлозы, позволяет определить влияние исследованных факторов на степень делигнификации целлюлозы. Применение данного подхода позволяет разработать гибкие стратегии использования фермента в отбелке.

#### **Библиографический список**

1. Cheng X., Chen G., Huang S., Liang Z. Biobleaching effect of crude xylanase from *Streptomyces griseorubens* LH-3 on eucalyptus kraft pulp // *BioResources*, 2013. V.8. N 4. P. 6424–6433.

2. Липин В.А., Сидельников В.И., Суставова Т.А., Софронова Е.Д. О повышении качества целлюлозы для медицинских и санитарно-гигиенических изделий // В сборнике научно-технической конференции: Управление качеством в образовании и промышленности. Севастополь: 2020. С. 249-252.

3. Roncero M.B., Torres L.A., Colom J.F., Vidal T. Effect of xylanase on ozone bleaching kinetics and properties of Eucalyptus kraft pulp // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2003. V. 78. N. 10. P. 1023-1031.

4. Martín-Sampedro R., Rodríguez A., Ferrer A., García-Fuentevilla L.L., Eugenio M.E. Biobleaching of pulp from oil palm empty fruit bunches with laccase and xylanase // *Bioresource Technology*, 2012. V. 110. P. 371-378.

5. Емельянова М.В., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В. Перспективы использования липазы в целлюлозно-бумажном производстве // *ИзвВУЗов. Лесной журнал*, 2007. № 1. С. 111-119.

6. Nguyen D., Zhang X., Jiang Z.H. Tsang A. Bleaching of kraft pulp by a commercial lipase: Accessory enzymes degrade hexenuronic acids // *Enzyme and Microbial Technology*. - 2008. V. 43. N. 2. P. 130-136.

7. Rashedi H., Amoabediny Gh., Eskandary S., Shirkolae Y.Z. Application of a commercial lipase enzyme on biobleaching of kraft bagasse pulp // *Cellulose Chemistry and Technology*. - 2008. V. 42. N. 7. P. 397-402.

8. Montgomery D.C. *Design and Analysis of Experiments*, 2019. 10th Edition, John Wiley & Sons, Inc. - 688 p.



**РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ОБОГАЩЕННОГО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОКОВ**

Якубова О.С., Смит Р.А., Демьянцева Е.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики  
e-mail:ilonichka3377@mail.ru*

**DEVELOPMENT OF OPTIMAL TECHNOLOGY OF EXTRACTION OF SULPHATE SOAP ENRICHED WITH BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM WASTE LIQUOR**

Yakubova O.S., Smith R.A., Demyantseva E.Yu.

*Saint-Petersburg state university of industrial technologies and design High School of technology and engineering*

В последние десятилетия широкое распространение получило направление биорефайнинга, в рамках которого один поток сырья подвергается фракционированию и преобразуется в разнообразные товары. При производстве пищевых добавок активно используют продукты термохимической и биохимической переработки древесины (олигомеры гемицеллюлоз, ксилоолигомеры, фитостерины) [1]. Такие добавки применяются в медицине и фармацевтической отрасли (производство пребиотиков, гормональных препаратов, препаратов для лечения опухолевых заболеваний и др). Крупные российские производители наряду с зарубежными активно занимаются разработками инновационных продуктов из древесного сырья (производство пищевых добавок составляет около 11 %) [2]. В связи с этим возникает потребность в совершенствовании технологий извлечения побочного продукта целлюлозно-бумажного производства – сульфатного мыла, заключающееся в повышении эффективности его извлечения и качества полученного продукта, обогащенного БАВ, снижении энергоемкости производства, создании научных основ эффективной технологии получения сырого сульфатного мыла, базирующихся на регулировании коллоидно-химических свойств растворов.

Целью данной работы является совершенствование технологии с увеличением выхода сульфатного мыла, обогащенного биологически активными веществами высокого качества из отработанных щелочков целлюлозно-бумажного производства, базирующейся на регулировании коллоидно-химических свойств растворов. В качестве объектов исследования

были выбраны поверхностно-активные вещества (неонол АФ 9-6, катамин АБ, синтанол ДС-10). Методом динамического светорассеяния были определены размеры индивидуальных частиц сульфатного мыла различных пород, а также при введении в них поверхностно-активных веществ (рис. 1).

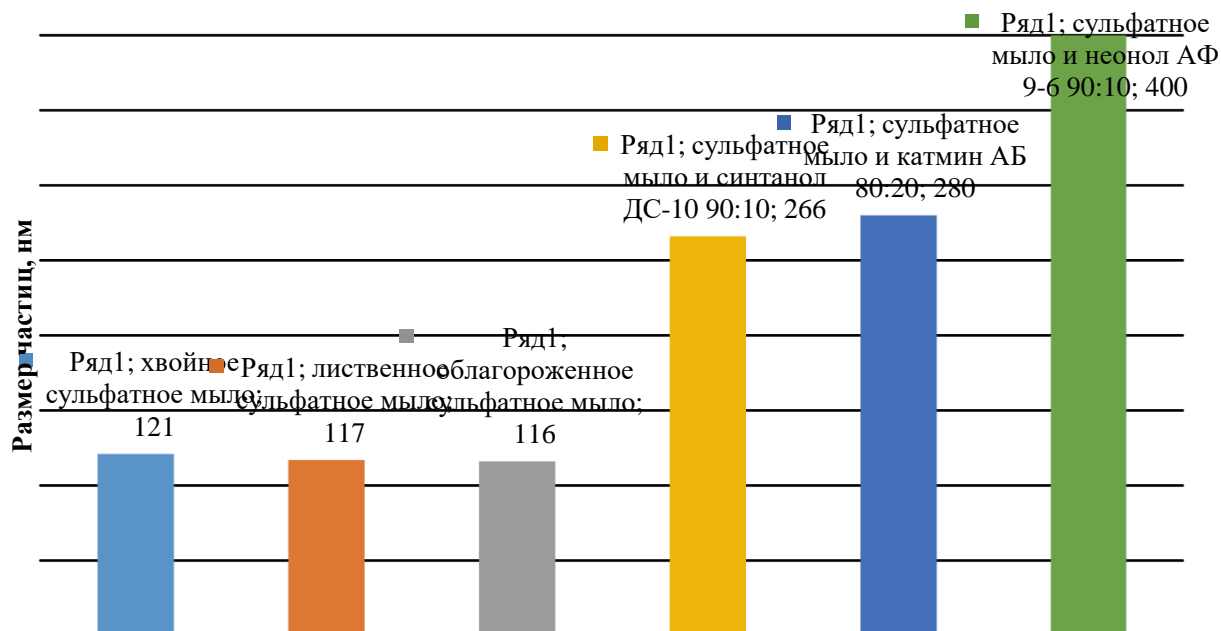


Рис. 1. Влияние добавок ПАВ на размер частиц сульфатного мыла (все же лучше подписи вниз, а на диаграмме на оси абсцисс цифрами обозначить)

При введении поверхностно-активных веществ в раствор сульфатного мыла происходит увеличение размера частиц в 2-3 раза. Наибольшее увеличение наблюдается при введении деэмульгатора неонола АФ 9-6, за счет его лучших коллоидно-химических свойств [3].

Таким образом, данные добавки, способствующие процессу деэмульгирования, приведут к увеличению скорости седиментации частиц сульфатного мыла приблизительно в 4 раза, что будет способствовать интенсивности выделения данного побочного продукта целлюлозно-бумажного производства.

### **Библиографический список**

1. Богомолов Б. Д., Буцаленко В. С., Осташенко М. И., Мариев А. А. Направление использования таллового пека. М. ВНИПИЭИлеспром, 1989, №1. 28с.
2. Шеломенцев В. В., Ведерников Д. Н., Старжинская Е. В. Выделение нейтральных веществ хвойного и лиственных сульфатных мыл // Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 22–25 мая 2019 г.). СПб.:СПбГЛТУ, 2019. С. 327.
3. Андранович О. С., Демьянцева Е. Ю., Филиппов А. П., Смит Р. А. Деэмульгирование сульфатного мыла при введении неиногенного поверхностно активного вещества // Изв. высш. учеб. заведений Лесн. журн. 2019. № 6. С. 224–232.

**МАТЕРИАЛЫ**  
**II Всероссийской научно-практической конференции**  
**студентов и молодых ученых**

**«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ**  
**РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ,**  
**ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**И ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ»**

2021

Технический редактор Д. А. Романова

Научное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:  
электронное устройство с программным обеспечением  
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: [http://publish.sutd.ru/tp\\_get\\_file.php?id=202016](http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016), по паролю.  
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 05.08.2021 г. Рег.№ 63/21

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД  
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.