

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ярославский государственный технический университет»

**Семьдесят вторая всероссийская
научно-техническая конференция
студентов, магистрантов и аспирантов
высших учебных заведений
с международным участием**

Часть 1

Сборник материалов конференции

Электронное издание

Ярославль
2019

© Ярославский государственный технический университет, 2019

ISBN 978-5-9914-0763-2

УДК 378:001.891

ББК 74.58

С30

С30 Семьдесят вторая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 24 апреля 2019 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]. – Ярославль : Издат. дом ЯГТУ, 2019. – 758 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

В первую часть сборника вошли материалы, представляющие результаты научно-исследовательской деятельности студентов, магистрантов и аспирантов в области химии и химической технологии, промышленной экологии, физико-математических наук, энергетических машин и наземного транспорта.

Минимальные системные требования:

PC Pentium IV, 512 Мб ОЗУ, Microsoft Windows XP/7,
Adobe Acrobat Reader, дисковод CD-ROM, мышь.

Программное обеспечение:
Microsoft Office Word, Adobe Acrobat.

Программное обеспечение для воспроизведения электронного издания:
Adobe Acrobat Reader, браузеры Google Chrom, Yandex.

Редакционная коллегия: Е.О. Степанова, А.В. Колобов, Е.А. Вавилова,
В.Б. Доброхотов, Т.В. Клюева, С.Г. Кондаков, М.Н. Кюребекова, А.Е. Лебедев,
Г.В. Рыбина, С.В. Шкиотов

Редактор: М.А. Канакотина.

Инженер по электронным изданиям: Е.В. Александрова.

Объем издания: 12,5 Мб
Комплектация издания 1 CD-ROM

Ярославский государственный технический университет
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88
<http://www.ystu.ru>

Контактные телефоны: 8 (4852) 44-12-70
(4852) 44-68-15

Сборник конференции включает материалы следующих секций:

Часть 1

- 1. Химия и химические технологии**
- 2. Промышленная экология**
- 3. Физико-математические науки**
- 4. Энергетические машины и наземный транспорт**

Часть 2

1. Машиностроение
2. Автоматизация в производственной и непроизводственной сферах
3. Стандартизация, метрология и сертификация
4. Материаловедение и технология материалов
5. Инженерно-педагогическое образование
6. Строительство и архитектура
7. Управление качеством

Часть 3

1. Информационные технологии
2. Экономика и управление
3. Гуманитарные науки
4. Лингвострановедение и переводоведение

СОДЕРЖАНИЕ

ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ	20
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	21
Д.А. Шуняков ВУЗ – ОБРАЗОВАНИЕ БУДУЩЕГО: МИР НЕ СТОИТ НА МЕСТЕ	21
М.-А.И. Идилов БИОГРАФИЯ И ЛЕЧЕНИЕ РАКА	25
СЕКЦИЯ «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»	29
Л.О. Долгина, Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	29
В.Д. Долинина, Е.М. Денисова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА	33
А.В. Поздеев, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель СИНТЕЗ П- ИЗОАМИЛКУМОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ КУМОЛА ИЗОАМИЛОВЫМ СПИРТОМ.....	36
Т.С. Сивова, Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДА ЦИКЛООКТЕНА	39
Д.Р. Шангареев, Т.С. Сивова, Т.Н. Антонова СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ	41
М.-А.И. Идилов, Ж.В. Чиркова КОМБИНИРОВАННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ ТИРОЗИНКИНАЗЫ БРУТОНА И ИНГИБИТОРОВ ИММУННЫХ КОНТРОЛЬНЫХ ТОЧЕК С ЦЕЛЬЮ ЛЕЧЕНИЯ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ	44
М.-А.И. Идилов, Ж.В. Чиркова ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ НА РОСТ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК	48
П. В. Сластихина, Ж. В. Чиркова СИНТЕЗ 1,2,3,4- ТЕТРАГИДРОХИНОКСАЛИН-6,7-ДИКАРБОНИТРИЛОВ.....	52
Н.Р. Маликов, Ж.В. Чиркова ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ МОДИФИКАЦИЕЙ 2-АМИНО-1- ГИДРОКСИИНДОЛОВ	54

Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[3,4- <i>F</i>]ИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ – ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ МОНОАМИНОКСИДАЗ.....	57
А.А. Голубина, Р.З. Карпов, И.Г. Абрамов СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ АВ-ТИПА ДЛЯ ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ОЛИГОИМИДОВ	60
ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ГЛУТАТИОНА.....	63
А.А. Каморина, С.В. Молодочкина, Д.В. Лошадкин ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X-100.....	63
С.М. Двойникова, С.В. Молодочкина, В.А. Мачтин ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ 2-КАРБОКСИ-6-ГИДРОКСИ-2,5,7,8-ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОХРОМАНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ.....	65
Е.С. Тарасова, Т.А. Румянцева, Г.П. Шапошников СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С АНТРАХИНОНОВЫМИ ХРОМОФОРАМИ.....	67
Г.Г. Печенова, В.В. Саскевич, И.А. Великанова, Г.П. Дудчик СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА	71
Ю.А. Ламова, Е.А. Смирнова СОСТАВ И СВОЙСТВА СЛАДКИХ ГАЗИРОВАННЫХ НАПИТКОВ.....	75
А.М. Урядова, Е.А. Смирнова ПРИРОДНЫЕ ИНДИКАТОРЫ	79
А.О. Шамина, Т.Н. Судзиловская АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....	82
Л.О. Жаворонкова, Л.Г. Аниканова РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА	86
Н.Р. Маликов, М.А. Морева, Н.В. Дворецкий ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛИФЕРРИТОВ КАЛИЯ...89	
М.В. Шиянов, Н.В. Дворецкий КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИФЕРРИТОВ КАЛИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ.....	93
В.А. Малявская, А.Г. Сидоревич, М.В. Дяденко ВЫСОКОСВИНЦОВЫЕ СОСТАВЫ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ.97	
Э.Л. Купрацевич, Л.Ф. Папко СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$...101	
М.В. Титок, М.С. Мохорт, А.Н. Гаврилюк ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «МОГИЛЕВХИМВОЛОКНО»	105
А.Н. Писаренко, А.С. Духович, М.В. Титок, А.Н. Гаврилюк ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО	

УДОБРЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ ПАСТООБРАЗНОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА МЭЖК.....	109
Д.К. Насакина, П.А. Егоров, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин	
ФУРАНОВЫЕ СМОЛЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	113
А.К. Камбалина, А.С. Данилова, Е.Р. Кофанов, М.В. Тарасенко	
1,2,4-ОКСАДИАЗОЛЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ	116
К.Н. Кустова, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов	
ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ АРЕНОВ ЦИКЛОАЛКЕНДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	119
В.В. Сиднева, М.А. Егорова, М.В. Тарасенко, Е.Р. Кофанов	
ПОЛУЧЕНИЕ 5-АЛКЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ.....	121
Д.М. Богданова, Р.С. Бегунов	
СПОСОБЫ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ.....	125
К.Э. Корниенко, П.П. Исаев	
ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В РЯДУ ИНДОЛИЛАЛКИЛАМИНОВ	128
А.С. Орёл, С.Г. Михалёнок	
СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ИНДОЛОВ НА ОСНОВЕ 6-ПРОПАРГИЛЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ	133
А.И. Савельев, С.Г. Михалёнок, В.С. Безбородов	
СИНТЕЗ 2,3,4,9-ТЕТРАГИДРО-1Н-КАРБАЗОЛ-1-ОНА	136
К.А. Налимова, Т.В. Тихомирова	
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ R-ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ С F-ЭЛЕМЕНТАМИ	139
А.А. Пеледина, А.Е.Федотова, Т.В. Тихомирова	
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ БИФЕНИЛЬНЫЙ ОСТАТОК, И ИХ СУЛЬФОКИСЛОТ	142
Д.А. Кузнецова, В.Е. Майзлиш	
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОКСИАРЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ	146
Е.С. Кашина, И.О. Занина, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинов	
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЮ ЦИТРУСОВОГО ПЕКТИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ФЛОКУЛЯЦИИ	152
А.Д. Тарасова, В.А. Ефимов, Е.Г. Зиновьева, О.А. Колямшин	
ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРА С КОНЦЕВЫМИ АМИНО-АРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ-400 И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПАРААМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	156
А.О. Нефедова, К.Н. Ткаченко, Н.С. Кичева	
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	158

П.Л. Юлышева, В.В. Заиченко, А.Д. Изосимова, О.С. Горячева ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХЛОРАМФЕНИКОЛА РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ.....	162
Я.В. Кудрявцев, Р.Я. Киселев, В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ ПРЕРЫВИСТО-ЛЕНТОЧНОЙ МЕШАЛКИ.....	165
Д.Д. Макарова, В.Д. Генрихсон, В.К. Леонтьев ОБ ЭФФЕКТИВ- НОСТИ НАПОРНОГО ГИДРОЦИКЛОНА.....	169
М.С. Бучаев, Н.А. Федорович, А.А. Попков, М.А. Юровская ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА УЛАВЛИВАЕМОЙ ПЫЛИ НА ПРИНЦИП РАБОТЫ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ- КЛАССИФИКАТОРА.....	173
А.В. Сердюк, А.В. Тарасов ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА И СТАБИЛЬНОСТЬ РАБОТЫ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА УСТАНОВКЕ СЕКЦИИ 200 ПРОИЗВОДСТВА КМ-2 ОАО «СЛАВНЕФТЬ-ЯНОС».....	176
А.В. Сердюк, А.В. Тарасов ПИНЧ АНАЛИЗ СЕКЦИИ 200 ПРОИЗВОДСТВА КМ-2 ОАО «СЛАВНЕФТЬ-ЯНОС» КАК ИНСТРУМЕНТ УВЕЛИЧЕНИЯ ОБЪЕМА ВЫПУСКА ПРОДУКЦИИ.....	178
В.Д. Ковтышней, А.В. Тарасов О НЕОБХОДИМОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ОЧИСТКИ ТОВАРНЫХ ПАРАФИНОВ И ЦЕРЕЗИНОВ ОТ МАСЕЛ.....	182
А.Ю. Едино, М.А. Сангмамадов, А.В. Тарасов МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ МЭК – ВОДА – ТОЛУОЛ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ UNIFAC.....	185
А.Ю. Едино, М.А. Сангмамадов, А.В. Тарасов ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТА В РАСТВОРЕ МЭК – ВОДА – ТОЛУОЛ - НЕФТЕПРОДУКТ.....	190
А.А. Рудеева, Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДИСТИЛЛИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА.....	194
А.Е. Симагина, Г.В. Рыбина, С.С. Среднев КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА БЕЗВОДНЫМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ ЭТИЛАЦЕТАТА.....	198
А.В. Решихина, Е.А. Дайхина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПРИ КАРБОКСИЛИРОВАНИИ 1,2-ЭПОКСИЦИКЛОПЕНТАНА.....	202

Д.И. Фадеев, Н.А. Ножнин, Р.М. Шленев РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ 4-НИТРО-N-МЕТИЛФТАЛИМИДА – ПОЛУПРОДУКТА В СИНТЕЗЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ	206
Фадеев Д.И., Н.А. Ножнин, Р.М. Шленев СИНТЕЗ 4-АРИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ N-МЕТИЛФТАЛИМИДОВ	211
К.А. Сорокина, Д.А. Барзыкина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА	216
А.С. Салтыков, М.С. Красикова, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ	219
И.К. Ткаченко, М.С. Красикова, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСЕРВАЦИОННЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ	224
А.С. Тягичев, Э.Ш. Байгускарова, Р.А. Ахмедьянова ОКСИД ПРОПИЛЕНА – ДЕЗАКТИВИРУЮЩИЙ АГЕНТ $AlCl_3$ СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА	229
Э.А. Васильева, Д.Р. Терегулов, Р.Р. Мухамедзянов, Р.А. Ахмедьянова ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВОГО УГЛЕВОДОРОДА	233
А.Д. Тарасова, Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЭТИЛАМИДОВ КИСЛОТ РАПСОВОГО МАСЛА	237
Д.К. Насакина, Т.В. Белова, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин ИНУЛИН ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	239
А.В. Спиридонова, Е.С. Смолкина, Н.В. Красникова СПОСОБЫ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПРОЛЕКАРСТВ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ.....	242
В.И. Лебедев, Е.С. Кочеткова, Н.В. Красникова СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	246
Е.С. Илларионова, Д.К. Насакина, В.В. Давыдова, О.Е. Насакин НАНОФАРМАЦИЯ – ПРОРЫВ В СОЗДАНИИ «БЮДЖЕТНОЙ» ТЕРАПИИ РАКА	249
А.А. Липина, О.А. Есина, О. И. Одинцова ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ АКАРИЦИДНОЙ ОТДЕЛКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	252

К.В. Михайлова, Н.С. Минеева, Э.В. Малафеева, А.С. Данилова ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГО- БУТАДИЕНЫ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ	256
Ю.А. Хмелевская, Н.С. Минеева, Э.В. Малафеева, Е.А. Индейкин ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АМИНОЭПОКСИАДДУКТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ МИКРООРГАНИЗМОВ	260
М.А. Пырова, Я.О. Афанасова, Н.С. Минеева, А.В. Филатов МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИОЛИГОБУТАДИЕНОВ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ	263
М.М. Осипова, М.Е. Соловьев, В.В. Власов КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУЛЬФИДИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА СЕРЫ И СУЛЬФЕНАМИДА Ц	266
Е.А. Воронцова, А.Б. Ветошкин, О.Ю. Соловьева ВЯЗКОУПРУГИЕ И ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИН С ОБОЛОЧКОВЫМИ АКТИВАТОРАМИ ВУЛКАНИЗАЦИИ	268
А.М. Головкин, Е.А. Воронцова, А.Б. Ветошкин, О.Ю. Соловьева ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ НК С ОБОЛОЧКОВЫМИ АКТИВАТОРАМИ ВУЛКАНИЗАЦИИ.....	273
Е.Л. Чихачева, Д.В. Клопова, А.Б. Ветошкин, С.В. Гудков ВЯЗКОУПРУГИЕ И ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИ- КИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДНЫМ ОСТАТКОМ ПИРОЛИЗА ШИН	278
С.В. Тарналуцкая, И.М. Волков, О.Ю. Соловьева, В.В. Соловьев ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА КОГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ.....	283
И.Н. Андриюхова, М.В. Кузьмин ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ.....	289
А.С. Галкина, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ.....	292
М.С. Илларионова, И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ.....	295

О.А. Карсакова, М.В. Кузьмин ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНОМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЛЕЕВ ДЛЯ ХИРУРГИИ.....	298
Т.А. Кириллова, Н.А. Семенова, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА ПОДОШВЕННОЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ КАУЧУКОВ.....	300
К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭПОКСИАМИННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ АМИНАМИ.....	304
Л.Ю. Царева, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКЭПТ-40.....	307
Е.С. Бирюкова, В.В. Власов ЛАБОРАТОРНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТА ЗВУКОПОГЛОЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ.....	311
И.М. Волков, В.В. Соловьев, О.Ю. Соловьева ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	314
И.М. Волков, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ СОАПСТОКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	318
М.С. Красикова, А.С. Салтыков, В.В. Соловьев ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ.....	323
М. А. Гаврилов, Е.А. Индейкин СИНТЕЗ КЕРНОВОГО ОКСИДА ЦИНКА.....	327
Я.А. Гибеж, Е.А. Индейкин СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ.....	330
А.А. Сергеева, Е.А. Индейкин ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ.....	333
Д.О. Губанова, Е.С. Соболева ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ В СРАВНЕНИИ С НИКЕЛЕВЫМИ.....	337
И.А. Гунбин, Е.С. Соболева ДЕКОРАТИВНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОТДЕЛКА ХУДОЖЕСТВЕННОГО ИЗДЕЛИЯ СЕРЕБРОМ ИЗ БЕСЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА.....	340

Т.Н. Ефимова, А.В. Павлов О КОРРЕЛЯЦИИ ЗНАЧЕНИЙ КАЛИБРА ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ С ПОКАЗАТЕЛЯМИ МИКРОТВЁРДОСТИ	343
Т.Н. Ефимова, А.В. Павлов ИНДУЦИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СООСЖДЕНИЕ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМА ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ОГРАНИЧЕНИИ	346
А.Р. Калашян, И.В. Голиков ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНОГО БИТУМА НА ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИЭТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛАТА.....	349
Е.Н. Клинова, М.Е. Карякин, Ю.Г. Галяметдинов ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА САМАРИЯ (III)	353
И.Г. Кольцов, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин СИНТЕЗ БЕЛЫХ КЕРНОВЫХ ПИГМЕНТОВ.....	356
И.Ю. Лядухин, С.И. Карпов МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД - РАСТВОР СУЛЬФАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЙ В ОТСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОЛИТА ФОНА	360
Д.А. Ободков, А.Е. Терешко РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	365
Д.С. Подгорнов, И.А. Левицкий ГЛУШЕНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.....	368
А.А. Попков, А.В. Павлов РАЗРАБОТКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО БРОНЗОВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДСЛОЯ ПРИ СПЕКАНИИ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	372
А.С. Сидорова, А.В. Павлов ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ КАК СРЕДСТВО БОРЬБЫ С БОРЩЕВИКОМ СОСНОВСКОГО	374
В.М. Тужилова, В.В. Милославская, А.И. Симонов, Е.А. Индейкин ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДОНЕРАЗБАВЛЯЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	376
И.Д. Цветков, Н.П. Кротов, А.А. Ильин АДГЕЗИЯ АКРИЛУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ.....	379
Е.И. Шашкова, Д.К. Насакина, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин САМОЗАТУХАЮЩИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПЕНЫ	382
И.А. Шпоргалюк, Е.С. Соболева ЖЕЛЕЗНЕНИЕ КАК СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗНОШЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ	385

СЕКЦИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ»388

П.А. Алексеевко, А.А. Фролова, Э.В. Галикова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОТХОДОВ «ЗЕЛЁНОГО МАСЛА»	388
М.В. Андрюкова, Н.С. Яманина ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФТЕ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВСПУЧИВАЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМЗИТА.	392
А.Д. Бухвалова, А.И. Лукичева, Т.С. Трындина, Н.Л. Маркелова ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКЕ РЫКУША ТУТАЕВСКОГО РАЙОНА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ.....	397
Э.В. Галикова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ «КИСЛОЙ ВОДЫ», КРУПНОТОННАЖНОГО ОТХОДА НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	400
Э.В. Галикова, О.П. Филиппова СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ПУТЁМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ «КИСЛОЙ ВОДЫ» С КИСЛОГУДРОННЫХ ПРУДОВ НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	403
Э.В. Галикова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА «КИСЛОЙ ВОДЫ» ИЗ КИСЛО-ГУДРОННЫХ ПРУДОВ НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	407
Р.Э. Калаев, С.З. Калаева, В.М. Макаров, Н.Л. Маркелова, О.В. Волина АНАЛИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМА СОВРЕМЕННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	410
Р.Э. Калаев, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров, С.З. Калаева, О.В. Волина АНАЛИЗ ОСАДКА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СОВРЕМЕННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	413
Р.Э. Калаев, М.А. Никитинская, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ АНТИГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ	416
В.Д. Кононова, С.Д. Тимрот ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ ПРУДОВ- НАКОПИТЕЛЕЙ НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	419
А.Е. Кошелева, А.И. Лукичева, Т.С. Трындина, Н.Л. Маркелова ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЧНОЙ ДОЛИНЫ РЕКИ РЫКУША ТУТАЕВСКОГО РАЙОНА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ.....	423
А.А. Курицына, Э.В. Галикова, Ю.А. Осипова ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ.....	427

А.А. Курицына, Е.Л. Никитина СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ МЕДНЕНИЯ	430
А.С. Матрёнушкина, К.М. Муратова ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ ПЫЛИ В РАЗЛИЧНЫХ СЕПАРАТОРАХ	433
М.Н. Мухина, Е.Л. Никитина ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	436
Я.Е. Румянцева, Н.Л. Маркелова ПРОБЛЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА	439
Я.Е. Румянцева, Н.Л. Маркелова РАСЧЕТ ВЫБРОСОВ ОТ АВТОТРАНСПОРТА	443
К.А. Лосева, Д.М. Ходжанепесова, С.З. Калаева, В.М. Макаров ОЧИСТКА СТОЧНОЙ ВОДЫ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТИТА ИЗ ОТХОДОВ	447
А.Ю. Тончавина, С.Д. Тимрот ЭФФЕКТИВНАЯ КОАГУЛЯЦИОННО-ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ПРУДОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ КИСЛОГО ГУДРОНА	450
Г.И. Гусев, А.А. Гушин, А.В. Шаронов, М.В. Шейченко ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДБР НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ 2,4- ДИХЛОРОФЕНОЛА	453
М.А. Алексеев, Д.С. Василисина «THE OCEAN CLEANUP» – КРУПНЕЙШИЙ ПРОЕКТ ПО ОЧИСТКЕ МИРОВОГО ОКЕАНА	457
А.В. Байдук, Г.И. Касперов ТЕХНИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ И БЕЗОПАСНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	460
Г.И. Гусев, А.А. Гушин, А.В. Шаронов, М.В. Шейченко ОЦЕНКА ПОЛНОТЫ ДЕСТРУКЦИИ 2,4-ДИХЛОРОФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА	463
А.С. Зоткин, В.В. Капралов ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ	467
И.А. Искинова, В.В. Воронина, Т.В. Извекова, А.А. Гушин СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ РЕКИ УВОДЬ	471
А.И. Ключкина, А.А. Гушин, Е.Ю. Квиткова ДЕСТРУКЦИЯ НАФТАЛИНА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ, В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ	474
С.С. Мухлаева, Н.Н. Ключко ПРЕИМУЩЕСТВА ВНЕДРЕНИЯ КОЛЛЕКТИВНОЙ КАРТОГРАФИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СЕРВИСОВ ЭКОСИСТЕМ В РОССИИ	478
О.Н. Остапук, А.В. Лихачева ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ КОМПОСТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ БУМАГИ	481

О.Д. Пашкевич, Н.Л. Санкевич, А.В. Лихачева ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	484
А.А. Спирина, К.А. Тюканова, Е.О. Леуш, Т.В. Извекова ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОТОКА ПО ЗАГРЯЗНЕНИЮ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ	487
Тюканова К.А., Извекова Т.В., Малинина К.А.ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, НА ПРИМЕРЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА	490
В.И. Чепрасова, О.Ю. Кузьменкова, О.С. Залыгина ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗА ЖЕЛЕЗА (III) НА БЕЛИЗНУ ПИГМЕНТА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ ОТРАБОТАННОГО ХЛОРИДНО- АММОНИЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ	494
Ч.С. Шоев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ В УСЛОВИЯХ ТАДЖИКИСТАНА	497
К.А. Севастьянов, Д.О. Гужов, В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАСАДОЧНОЙ КОЛОННЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ	501
Р.Э. Калаев, К.А. Карнаухова, О.Н. Кораблева РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНА ТКО «СКОКОВО»	506
К.В. Ильин, Д.А. Червяков, Е.А. Гирба, О.Н. Кораблева К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОГАЗОВОГО ИНЖЕКЦИОННОГО АППАРАТА	510
Ю.И. Ахмадиева, Р.М. Маркевич ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ	513
В.С. Косолапов, О.Н. Кораблева, Л.М. Соболева ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В РЕКУПЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКАХ	517
СЕКЦИЯ «ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ»	521
С.В. Мальцева, А.В. Жиров РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПОСТОЯННОЙ ТОЛЩИНЫ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНОГО НАГРЕВА	521
А.Е. Зайцева, Т.В. Лобанова, А.А. Смирнова, А.Р. Хотина, Д.А. Фадеева, И.М. Каневский О ПРИМЕНЕНИИ МОБИЛЬНОГО ИНТЕРНЕТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ МАТЕМАТИКИ	525

А.П. Козлова, А.В. Николаев ЭВРИСТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ПРОВЕРКИ СМЕЖНОСТИ ВЕРШИН МНОГОГРАННИКА ЗАДАЧИ КОММИВОЯЖЁРА	528
А.В. Коростиль, А.В. Николаев О СТЕПЕНИ ВЕРШИН ГРАФА КОНУСНЫХ РАЗБИЕНИЙ ДЛЯ ЗАДАЧИ О МИНИМАЛЬНОМ РАЗРЕЗЕ	533
М.Д. Кучма, А.В. Николаев ГОЛОВОЛОМКА СУДОКУ И ЗАДАЧА О ТОЧНОМ ПОКРЫТИИ	537
М.С. Любимова, Е.Д. Минухина, А.В. Филатов, А.Ю. Соколов ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКСЕЛЕРОМЕТРА СМАРТФОНА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ	541
Д.А. Копылов, А.Ю. Соколов УПРАВЛЯЕМЫЙ ТЕРМОЯДЕРНЫЙ СИНТЕЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ	546
И.Н. Московкина, А.В. Николаев АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ НОНОГРАММ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛОГИЧЕСКИХ ПРАВИЛ	550
А.А. Никитина О ГРУППАХ С ПОЧТИ БОЛЬШИМ ХАРАКТЕРОМ	554
Д.Н. Романов, И.А. Кузнецова ВЛИЯНИЕ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНОЙ ИЗОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ИЗОТРОПНОГО РАССЕЯНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКОЙ НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПРОВОЛОКИ	557
Е.И. Сидорова, С.Б. Московский, А.Н. Сергеев ИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ ВЕЙВЛЕТ–АНАЛИЗА В ЗАДАЧАХ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ	562
А.Д. Торопова, А.В. Николаев ОЦЕНКА ДЛИНЫ ПУТИ ДЛЯ ГРАФОВЫХ АЛГОРИТМОВ ПОСТРОЕНИЯ ЛАБИРИНТОВ.....	566
Д.Д. Федулов ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК N-МЕРНОГО СИМПЛЕКСА	570
С.Ю. Юркина, А.В. Николаев СТРАТЕГИИ В НАСТОЛЬНОЙ ИГРЕ «АБАЛОН»	575

СЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И НАЗЕМНЫЙ ТРАНСПОРТ».....579

А.А. Афанасьев, Е.К. Чабуткин УПЛОТНЕНИЕ ГРУНТОВ ТРАМБОВКАМИ УДАРНОГО ДЕЙСТВИЯ	579
Т.А. Денисова, И.С. Тюремнов ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПУСТИМОГО УРОВНЯ ЛОКАЛЬНОЙ ВИБРАЦИИ ВИБРАЦИОННОЙ МАШИНЫ	584
С.Н. Иванов, И.С. Тюремнов О ПРОБЛЕМАХ СОЗДАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО «ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО» КАТКА	588
А.А. Игнатичев, Ю.Г. Попов ОБЗОР РЫНКА МИНИ-КРАНОВ ДЛЯ ЛЕГКОВЫХ АВТОМОБИЛЕЙ	593

А.К. Косенко, В.А. Николаев УКРЕПЛЕНИЕ ОТКОСОВ ДОРОГ ПОСЕВОМ ТРАВ	597
А.С. Краюшкин, А.С. Морев ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА УСКОРЕНИЙ ВИБРАЦИОННОГО ВАЛЬЦА ДЛЯ РАСЧЁТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТЕПЕНИ УПЛОТНЕНИЯ ГРУНТА	603
Н.Э. Лысаков, Д.В. Фурманов ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ НАВЕСНЫХ ДОРОЖНЫХ ФРЕЗ НА МИНИПОГРУЗЧИК	607
С.А. Махов, И.С. Тюремнов АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ ПОДЪЁМНИКОВ ЛЕГКОВЫХ АВТОМОБИЛЕЙ ДЛЯ ГАРАЖЕЙ И АВТОСЕРВИСОВ.....	613
Н.Р. Поздняков, Д.В. Фурманов ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАГРУЗОК НА РАБОЧИЕ ОРГАНЫ БЕТОНОЛОМА.....	617
А.Е. Спиридонов, Д.И. Трошин ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НАЛЕДИ И УПЛОТНЁННОГО СНЕГА С ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	622
А.А. Станкова, И.С. Тюремнов ПРОБЛЕМА ОБОСНОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ НАВЕСНЫХ ЭКСКАВАТОРНЫХ ВИБРОПЛИТ	626
М.С. Иващенко, И.С. Тюремнов МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО КАТКА.....	630
В.С. Чижов, Д.В. Фурманов МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ФРЕЗЕРОВАНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА	634
Р.А. Чухарев, Е.К. Чабуткин ПОДХОДЫ К КЛАССИФИКАЦИИ МАШИН УДАРНОГО ДЕЙСТВИЯ.....	640
И.М. Камнев, Ю.Г. Попов ПОДЪЁМНИК ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ С КРАНОВЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ.....	644
А.Н. Шабанов, А.Ю. Прусов ЭВОЛЮЦИЯ ЗАЖИМНЫХ ГРУЗОЗАХВАТНЫХ УСТРОЙСТВ.....	648
Д.А. Шорохов, А.Ю. Прусов МОДЕРНИЗАЦИЯ ГРУЗОЗАХВАТНОГО ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ ВИЛОЧНОГО ПОГРУЗЧИКА	653
М.Я. Назаров, А.Ю. Прусов ОБЗОР ГРУЗОПОДЪЕМНЫХ СИСТЕМ ПОРТАЛЬНОГО ТИПА	657
Е.А. Шохичев, Д.В. Фурманов ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ РЕЗАНИЮ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТО-БЕТОНОВ	661
Р.А. Виноградов, Д.В. Фурманов ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕЗАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТЕНДА МАЯТНИКОВОГО ТИПА	665

А.А. Афанасьев, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев УЧЕБНЫЙ СТЕНД НА БАЗЕ БЕНЗИНОВОГО ДВИГАТЕЛЯ ЗА3968М 8-КЛАПАННОГО ДВИГАТЕЛЯ.....	670
Р.М. Ашанин, В.В. Гуменный АНАЛИЗ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ АВТОТРАНСПОРТА.....	674
М.Ф. Воронин, А.В. Соколов, В.В. Иродов РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ АВТОМОБИЛЯ ПО ОТБРОСУ ПЕШЕХОДА	681
Н. А. Горин, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАНТОВ ПРОВЕРОК ТОПЛИВНЫХ ФОРСУНОК БЕНЗИНОВОГО ДВИГАТЕЛЯ	685
А.Н. Гушин, Б.С. Антропов, С.Г. Кондаков, В.А. Генералов ИССЛЕДОВАНИЕ ТРУДОЁМКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ АВТОМОБИЛЕЙ.....	689
А.В. Краско, М.Н. Дерябина, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВАРИАНТОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ РАБОТОЙ ДВИГАТЕЛЯ ПРОЕКТА «ФОРМУЛА СТУДЕНТ ЯГТУ».....	694
Т.М. Сибрина, А.В. Соколов, Т.В. Погодина ИСТОРИЯ ЗОЛОТОЙ МЕДАЛИ ПО ТРИБОЛОГИИ И РОССИЙСКИЕ ЛАУРЕАТЫ	698
И.А. Сизов, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев СТЕНД УЧЕБНЫЙ ТРЕНИРОВОЧНЫЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ СЦЕПЛЕНИЯ	704
А.Е. Соков, Б.С. Антропов, А.В. Соколов, Т.В. Погодина МЕТОДЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МАНЖЕТ КОЛЕНЧАТОГО ВАЛА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ	708
М.А. Шишкин, Б.С. Антропов, В.В. Капралов ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ ЗАМЕНЫ МАСЛА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ.....	711
М.А. Шишкин, И.С. Басалов РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОГО УСТРОЙСТВА ПОМОЩИ ВОДИТЕЛЮ В КРИТИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ	716
А.Р. Белов, А.В. Жаров КОГЕНЕРАЦИОННАЯ УСТАНОВКА С ДИЗЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОАГРЕГАТОМ	720
Т.Э. Акопян, Н.З. Шабанов НАДДУВ КАК КОМПЛЕКСНОЕ СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ	723
К.Э. Васильев ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОНАСОСНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ	728

К.Э. Васильев АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛОТЫ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК.....	733
Р.А. Зейнетдинов, Т.А. Колесникова ЭНТРОПИЙНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ТЕПЛОВЫХ СХЕМ В СИСТЕМЕ ТЕПЛОЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ.....	738
Н.З. Шабанов, Т.Э. Акопян ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ УСТАНОВОК В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ.....	743
Н.З. Шабанов, Т.Э. Акопян ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ТОПЛИВНО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДИЗЕЛЯ НА ГЕНЕРАТОРНОМ ГАЗЕ	747
Ю.А. Бобкова, А.А. Липин КИНЕТИКА СУШКИ ФОРПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛАМИДА.....	751
П.Е. Ковалев, Д.С. Тортева, А.А. Липин ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СУШКИ КЛЕЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ.....	755

ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ



Степанова Елена Олеговна,
и.о. ректора ЯГТУ

Уважаемые коллеги!

Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием проходит в этом году в ЯГТУ в 72-й раз!

За прошедшие десятилетия она стала важным событием в российской науке, объединяя молодых ученых из десятков регионов России и многих стран мира. Вместе нам удалось организовать среду, в которой представлены великолепные научные работы по важнейшим направлениям науки: химии и химическим технологиям, экологии, машиностроению, автоматизации, стандартизации, метрологии и сертификации, инженерно-педагогическому образованию, управлению качеством, физико-математическим наукам, энергетике и транспорту, строительству и архитектуре, информационным технологиям, экономике и управлению, гуманитарным наукам, лингвострановедению и переводоведению.

Ярославский государственный технический университет, которому в этом году исполняется 75 лет, вновь стал точкой притяжения самых современных исследовательских проектов и местом встречи талантливых студентов, магистрантов и аспирантов России.

Желаю вам успешной работы, удачных защит, плодотворного общения и новых открытий для дальнейшего продвижения отечественной науки и ускорения инновационного развития нашей страны!

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 378

ВУЗ – ОБРАЗОВАНИЕ БУДУЩЕГО: МИР НЕ СТОИТ НА МЕСТЕ

Д.А. Шуняков

Ярославский государственный технический университет

Описание навыков, нужных для развития в XXI веке и тенденций развития технологической и научной мысли.

Ключевые слова: навыки, образование, будущее.

THE UNIVERSITY EDUCATION OF THE FUTURE: THE WORLD IS NOT STANDING STILL

D.A. Shunyakov

Yaroslavl State Technical University

Description of skills needed for development in the XXI century and trends in technological and scientific thought.

Keywords: skills, education, future.

Мир драматически изменился, скорость изменений и уровень неопределённости выросли настолько, что очень немногие компании сейчас способны сказать, какие специалисты им понадобятся хотя бы через 10 лет, не говоря уже о более дальних горизонтах.

Сегодня знания и даже навыки, как отдельные элементы, устаревают достаточно быстро. Для начала стоит понять, каким же будет мир будущего. Существуют социальные и технологические тенденции, или тренды, определяющие направление, в котором развивается наш мир с течением времени. Мы можем понять, чему необходимо учиться и что учить, согласно тенденциям.

Так выделяются следующие сегменты, постоянно меняющегося мира, на которые стоит обратить внимание:

- глобализация,
- автоматизация,
- интенсивное использование программируемых устройств,
- рост сложности систем управления.

Вместе с этим появляется вполне закономерный вопрос о том, чем может выделиться человек, способный подстроиться под данные тенденции современного мира. К навыкам, которые позволят успешно существовать в недалёком будущем, можно отнести:

- мультиязычность и мультикультурность,
- навыки межотраслевой коммуникации,
- клиентоориентированность,
- умение управлять проектами и процессами,
- работа в режиме высокой неопределенности и быстрой смены условий задач,
- творческие способности,
- умение работать с коллективами, группами и отдельными людьми,
- программирование ИТ-решений / управление сложными автоматизированными комплексами / работа с искусственным интеллектом,
- системное мышление.

Приведённые аспекты более чем красноречиво говорят о том, что приходит пора перемен. Нужно приобретать знания, нужно приобретать умения и компетенции для того, чтобы максимально быстро и безболезненно адаптироваться в складывающейся обстановке. И сейчас встаёт вопрос о том, что же будет перспективным, что же стоит за инновационной мыслью, за мыслью будущего. Для того чтобы наиболее конкретно и полно ответить на данный вопрос, стоит обратиться к работам международной организации Global Education Futures, которая ставит целью понять направление развития передовых образовательных систем мира – и определить вектор, определяющий возникновение глобальной образовательной экосистемы.

Так основой будущих изменений можно считать:

- высокоавтономные промышленные кибер-физические производственные системы для массового производства,
- высоколокализованные системы производства «по запросу» товаров (на основе 3D-печати и аналогичных технологий), продуктов питания и энергии,
- «Зеленые» (экологичные, построенные на принципах возобновляемости) промышленность, энергетика, транспорт и услуги,
- тотальная связность и мобильность,
- интенсивное использование ИИ / искусственных агентов (в т.ч. персональные помощники и «аватары»),
- гибридная реальность (виртуальная и дополненная),
- широкое использование интерфейсов мозг-компьютер (BCI),
- умные и адаптивные человеко-центрированные технологические среды,

- повсеместное использование беспилотного транспорта,
- высокоперсонализированные сервисы в медицине и сфере поддержки ЗОЖ, в образовании, развлечениях, поддерживаемые этикой и практиками «аутентичного служения»,
- человеческие практики «сообществ играющих» естественным образом сочетающих работу, досуг, личную жизнь и творчество.

Обсуждая потребность в навыках, невольно приходишь к мысли о том, что если что-то требуется, значит, и должно что-то даваться человеку для приобретения нужных знаний. А что может повлиять на человека и выработку должных компетенций, как не образование?

Стоит признать, что современная система образования далека от совершенства, далека от намеченных планов, а её результативность не всегда стоит на должном уровне. Признаться честно, те технологии, на которые делаются ставки в рамках образовательных программ, устарели. Они устарели настолько, что мы находимся на добрые 15-20 лет вдалеке от прогрессивного будущего. Российская образовательная среда старается сохранить то, от чего весь прогрессивный мир уже давно отказывается и забывает, как страшный сон, что впоследствии даёт новый толчок для развития.

Современная модель «индустриального» образования принципиально несостоятельна: она формирует «навыки прошлого», а не «навыки будущего», и готовит учащихся к реальности, которой уже не будет!

Вместе с этим, были выделены следующие проблемы, которые как нельзя лучше характеризуют те преграды, с которыми нашим образовательным программам только предстоит справиться:

- нельзя научить людей быть творческими, давая им стандартные упражнения,
- нельзя научить людей сотрудничать и работать в команде, если в течение всей учебы они выступают как одиночки, которые соревнуются друг с другом,
- нельзя сформировать у людей способность непрерывно учиться, если людей с первых дней учебы лишают их самостоятельности в выборе своей траектории развития, и если людей ругают и наказывают за ошибки,
- нельзя научить людей сопереживанию и формировать их эмоциональный интеллект, если эмоциональная сфера исключена из образования, а процесс обучения фокусируется только на когнитивных способностях,
- нельзя научить людей грамотно обращаться с новой информационной средой и информационными технологиями, если людей убирают из учебного процесса и школьной среды,
- нельзя научить людей быть осознанными, если образовательная среда сама не является осознанной,

Необходимо пересмотреть образовательные подходы, процессы и форматы для того, чтобы дать учащимся возможность формировать навыки, необходимые для профессионального, общественного и личного успеха в XXI веке.

К основным принципам «нового» образования, которые должны постепенно прийти в образовательную среду, можно отнести:

- глобальные образовательные платформы: самый качественный глобальный контент (появление «университета для миллиарда»),
- сообщества практики становятся основным пространством саморазвития и предоставляют наставничество и поддержку соратников,
- «самоуправляемые учащиеся»: естественное образование на протяжении всей жизни, везде и всегда,
- навыки будущего внутри учебных программ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Судаков Д.А.* Атлас новых профессий: инструкция по применению: Метод. рекомендации по применению Атласа новых профессий в ходе школьной профориентационной работы в средних и старших классах / МАН «Интеллект будущего». Обнинск. 2016. 40 с.
2. Образование 20.35. Будущее / АСИ. Екатеринбург: Издат. решения, 2017. Т.6. 300 с. (Серия 02. Russian Future: что будет?).
3. *Лукин П.* В ожидании 9 вала: компетенции и модели образования для XXI века: доклад Международной конференции по новым образовательным технологиям / EdCrunch. Москва, 2015 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gimc.ru/content/proekt-globalnoe-budushchee-obrazovaniya-kompetencii-i-modeli-obrazovaniya-dlya-xxi-veka>

БИОГРАФИЯ И ЛЕЧЕНИЕ РАКА

М.-А.И. Идилов

Ярославский государственный технический университет

Описание природы, истории онкологических заболеваний и развития способов борьбы с ними.

Ключевые слова: онкология, рак.

CANCER BIOGRAPHY AND TREATMENT

M.-A.I. Idilov

Yaroslavl State Technical University

Description of nature, History of cancer and the development of methods for their treatment.

Keywords: oncology, cancer.

По данным Всемирной организации здравоохранения, рак является второй из основных причин смерти в мире: так, в 2018 году от этого заболевания умерли 9,6 миллионов человек. Онкологические заболевания являются причиной практически каждой шестой смерти в мире.

Несмотря на ужасающую статистику, рак по-прежнему является чем-то неизвестным и окутанным множеством мифов для большинства граждан, поэтому в своем докладе я попытаюсь рассказать о его природе и истории развития.

Многие считают, что рак является молодой болезнью, появившейся вследствие технологического рывка в XX веке, однако первое упоминание опухоли встречается в египетских папирусах, датированных XVII веком до нашей эры. Джати, или великий управитель, фараона Джосера Имхотеп исследовал 48 деформаций человеческого тела, в описании 45-го пациента он писал следующее: «Ныне лечу я разрастание тканей... разросшиеся уплотнения груди означают наличие в груди распуханий, больших, распространяющихся и твердых, а прикоснуться к ним – что пощупать клубок перевязочной ленты, или можно еще сравнить их с неспелым плодом, твердым и прохладным на ощупь...». Читая данное описание сегодня, без сомнений можно сказать, что 45-я пациентка визирия умерала от рака молочной железы.

Имхотеп, пытался ей помочь, но его методы, обусловленные временем, были не точны. После 41-го аналогичного случая, в графе «лекарство» он писал: «Лечению не подлежит».

Вы когда-нибудь задумывались почему «рак»? В 400 году до нашей эры в медицинских работах древнегреческого философа Гиппократ появляется слово Karkinos – (др. греческий) краб или рак. Дело в том, что Гиппократ изучал поверхностные новообразования груди, челюсти, шеи и подмышек. Одна из опухолей была идеальной – оплетенная клубком распухших кровеносных сосудов, она напомнила ему красного краба, что зарылся в песок, протянув свои лапы. Вы редко встретите подобную картину в онкологии. Поверьте, я видел множества новообразований, но ни одно из них не похоже на красного краба, что прячется от солнца в песке, однако идеальный случай данной болезни выглядит именно так.

Гиппократ не подразумевал, что описываемые им новообразования – это разные виды болезни, но принадлежащей к одной группе. Он не мог предположить, что некоторые из них являются доброкачественными, а другие злокачественными, однако он смог найти первый способ лечение рака, а именно его хирургическое удаление.

Много лет целители вырезали опухоли, но результат всегда был одинаков: если пациент не умирал от антисанитарной и болезненной операции, то спустя пару месяцев болезнь возвращалась и убивала свою жертву.

В связи с этим во II веке нашей эры древнеримский врачеватель Гален поставил учения Гиппократа под сомнения. Он предположил, что человеческое тело – это сосуд из четырех жидкостей, каждая из которых отвечала за жизненные силы. Столь неизвестной болезни он присвоил черный цвет. «Черная желчь без вскипания вызывает рак». Это абсурдное по современным меркам заявление остановило исследования рака на несколько веков.

В 1846 году американский химик Чарльз Томас Джексон открыл миру анестезию, позволяющую хирургам XIX века проводить более длительные и точные операции на пациентах и открывающую новые возможности для хирургического лечения рака.

Уильям Стюарт Холстед, основываясь на работах Чарльза Мура, в 1898 году стал одержимо изучать место опухоли после ее удаления. Вскрыв десятки трупов, он обнаружил, что чаще всего рецидив рака образовывался на месте внутреннего хирургического шва – потрясающее наблюдение, однако приведшее к ужасному выводу. Холстед заключил, что болезнь отравляет ближайшие от опухоли ткани, создавая почву для ее возвращения, и единственный способ вылечить пациента от рака это прибегнуть к радикальной хирургии.

Radical – корень. Холстед стал основателем одной из самых варварских терапий рака. Сначала удалялась опухоль, затем молочная железа, гладкая грудная мышца, что отвечала за движение плеча и руки в це-

лом, удалялась до шеи, далее удаление всех лимфоузлов из надключичной ямки и в завершении удаление плеча.

Метод Холстеда был неэффективен, пациенты гибли от увечий, а везунчики, спустя пару месяцев, – от рака, но Холстед упрямо продолжал настаивать на исключительности своего метода, и это заставило научное сообщество отвернуться от него и хирургической терапии рака.

В 1856 году Уильям Перкин, балуясь с азотной кислотой и бензолом, получил странный осадок приятного фиалкового цвета. Он назвал его «анилиновый фиолетовый». Данное открытие изменило текстильную промышленность, позволив почти каждый день открывать новый краситель, и, каким бы странным это не показалось, породило фармацевтическую.

Спустя 30 лет студент-медик, Пауль Эрлих, изучающий возможности покраски животных тканей синтезированными красителями, пришел к удивительному открытию, он обнаружил, что красители окрашивают не все подряд, а избирательно вступают в реакцию лишь с рядом клеток. Складывалось впечатление, что они способны различать внутриклеточные химические вещества – связываться с одними и не связываться с другими. Это знание позволило химикам найти лекарства от множества болезней, но не от рака.

Для многих 12 июля 1917 года является доказательством человеческой жестокости: в этот день немецкие войска у города Ипр применили, так называемый горчичный газ, впоследствии названный «Иприт». Абсолютно чудовищная смерть настигала англичан, против которых была совершена атака: кожа покрывалась волдырями, слизистые оболочки выжигались, а легкие с каждым вдохом становились все меньше. Для военной промышленности было неважно, как действовал Иприт, главное, что он убивал противника, однако описанный эффект заинтересовал ученых. В 1919 году американские патологоанатомы Эдуард и Хелен Крумбхаар нашли выживших той бойни и в ходе исследования установили, что костный мозг пациентов был иссушен, у них была развита анемия и требовалась постоянная переливание крови. Открытие, сделанное учеными, стало первым шагом к химиотерапии, спасающей миллионы жизней сегодня, однако, из-за сложной экономической ситуации послевоенного периода, данное открытие оставалось незамеченным до второй попытки человечества уничтожить себя.

В 1948 году, работая в Гарвардской медицинской школе, врач-онколог Сидни Фарбер, основываясь на открытии Крумбхаар, для блокирования деления лейкоцитов при острой лимфобластной лейкемии использовал аминокперин, синтезированный Йеллапрагада Суббарао антифолат. Несмотря на то, что исследования Фарбера были неэтичны и проводились на детях, сделанные им открытия сегодня спасают миллионы

жизней. Препараты, применяемые онкологами в ходе проведения химиотерапии, являются прямым продолжением работ отца хирургии Сидни Фарбера.

Рак – это древняя группа заболеваний, которая, в условиях современного мира, может быть повержена. Однако для этого необходимо направить ресурсы на борьбу с ним. Мой доклад – это призыв к людям, имеющим возможность спасти миллионы жизней от смерти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. GLOBOCAN 2012 v1.0, Cancer Incidence and Mortality Worldwide / J. Ferlay, I. Soerjomataram, M. Ervik, R. Dikshit, S. Eser, C. Mathers [et al.] [Электронный ресурс] // IARC CancerBase. No. 11. Режим доступа: <http://publications.iarc.fr/Databases/Iarc-Cancerbases/CLOBOCAN-2012-Estimated-Cancer-Incidence-Mortality-And-Prevalence-Worldwide-In-2012-V1.0-2012>
2. Global burden of cancers attributable to infections in 2012: a synthetic analysis / M. Plummer, C. Martel, J. Vignat, J. Ferlay, F. Bray, S. Franceschi [Электронный ресурс] // Lancet Glob Health. 2016. Vol. 4, Issue 9, September. P. e609-e616. Режим доступа: [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(16\)30143-7](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(16)30143-7)
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2214109X16301437?token=704AB29F2FBCBF304C3450D7FD62E9220BFA1EE4088A0F04DCFEC82005CF9518A24ABF5531F16EB87F5F279B46223AD6>
3. Global Initiative for Cancer Registry Development. International Agency for Research on Cancer Lyon: France [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iarc.fr/>

СЕКЦИЯ «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

УДК 66.092.097:547.563.4

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Л.О. Долгина, Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель

Научные руководители – **Е.А. Курганова**, д-р хим. наук, профессор; **Г.Н. Кошель**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

В работе исследованы закономерности кислотного разложения гидропероксидов изопропил-о-ксилола и пара-tert-бутилкумола до соответствующих алкилфенолов и ацетона. Изучено влияние различных параметров, таких как концентрация катализатора и температура, на протекание данного процесса. В выбранных условиях получены 3,4-ксиленол с выходом 85-90 % и пара-tert-бутилфенол с выходом 94-97 %.

Ключевые слова: алкилфенолы, пара-tert-бутилфенол, 3,4-ксиленол, гидропероксид, кислотное разложение.

STUDY OF ACID DECOMPOSITION OF HYDROPEROXIDES OF ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS

L.O. Dolgina, E.M. Yarkina, E.A. Kurganova, G.N. Koshel

Scientific Supervisors – **E.A. Kurganova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **G.N. Koshel**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper investigates the regularities of acid decomposition of isopropyl-ortho-xylol and para-tert-butylcumene hydroperoxides to the corresponding alkylphenols and acetone. The influence of various parameters such as temperature and concentration of catalyst on the course of this process has been studied. In the chosen conditions 3,4-xyleneol with a yield of 85-90 % and para-tert-butylphenol with a yield of 94-97 % have been obtained.

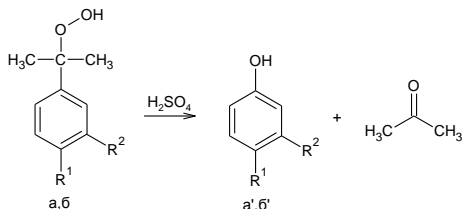
Keywords: alkylphenols, para-tert-butylphenol, 3,4-xyleneol, hydroperoxides, acid decomposition.

Алкилфенолы широко применяются в промышленности в производстве полимерных смол, пластмасс, резины. Также распространено их использование в производстве поверхностно-активных веществ. Другие области применения алкилфенолов связаны с производством фармацевтических препаратов, ингибиторов коррозии, средств для флотации руды, инсектицидов, бактерицидов, химических стабилизаторов [1-3].

Исходным сырьем для производства алкилфенолов служат сырая нефть, уголь и лигноцеллюлоза. Фенолы могут быть извлечены из растворов каменноугольной смолы с помощью водного гидроксида натрия. Извлеченная фенольная смесь подвергается перегонке, но из-за того, что точки кипения алкилфенолов близки, то продукт перегонки представляет собой смесь нескольких алкилфенолов. Для превращения лигнина в фенольные соединения существует несколько способов, наиболее важными из которых являются деполимеризация, гидрирование, пиролиз и окисление [4]. Синтез алкилфенолов из нефти включает три стадии: получение бензола и алкилирующего агента (олефинов) из сырой нефти; получение фенолов из бензола; и алкилирование фенола алкилирующими агентами. Основная проблема этого метода заключается в образовании большого количества побочных продуктов за счет протекания процессов *O*-алкилирования гидроксильной группы фенолов, трансалкилирования, деалкилирования и побочных реакции алкилирующего агента [4-5].

Учитывая проблемы селективности реакции алкилирования фенола, был предложен альтернативный высокоэффективный способ получения алкилфенолов. Этот метод синтеза включает в себя аэробное жидкофазное окисления алкилароматических углеводородов до гидропероксидов и последующее их кислотное разложение до соответствующих фенолов и ацетона. Так как целевые продукты образуются на стадии кислотного разложения, важной и актуальной задачей является выбор условий, обеспечивающих их высокий выход и селективность образования.

В настоящей работе исследованы закономерности кислотного разложения гидропероксидов изопропил-*o*-ксилола и *para*-*tert*-бутилкумола до соответствующих алкилфенолов и ацетона:



где а – $R^1, R^2 - CH_3$ (гидропероксид изопропил-*о*-ксилола); б – $R^1 - t-Bu, R^2 - H$ (гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола); а' – $R^1, R^2 - CH_3$ (3,4-ксиленол), б' – $R^1 - t-Bu, R^2 - H$ (*пара-трет*-бутилфенол)

Изучение реакции проводили в интервале температур 30-60 °С, в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту в количестве от 0,3 до 1,5 % мас. от загрузки гидропероксида.

Исследования показали, что при повышении температуры кислотного разложения гидропероксида изопропил-*орто*-ксилола от 30 до 60 °С скорость реакции увеличивается, а содержание побочных продуктов меняется незначительно и составляет около 5-10 %. На рис. 1 представлены кинетические закономерности кислотного разложения гидропероксида изопропил-*орто*-ксилола при различных температурах. Аналогичное влияние температуры наблюдается и при кислотном разложении гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола.

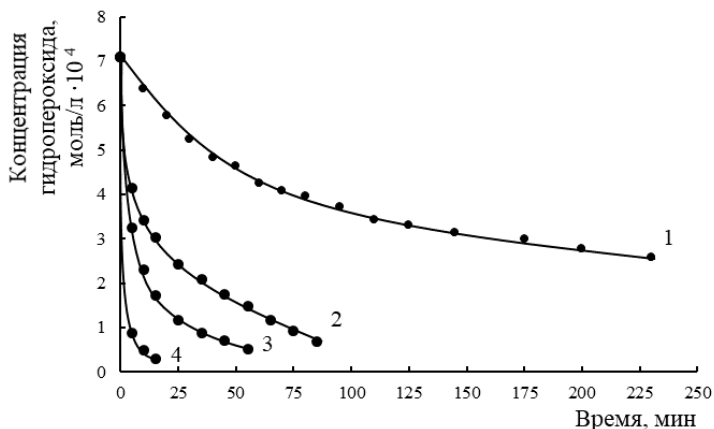


Рис. 1. Кинетические закономерности кислотного разложения гидропероксида изопропил-*о*-ксилола:
1 – 30 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С; 4 – 60 °С.

Концентрация катализатора 0,9 % мас. от загрузки гидропероксида

В результате исследований установлено, что повышение концентрации катализатора до 1,5 % мас. от загрузки гидропероксида не является целесообразным, так как приводит к значительному снижению селективности процесса.

На основании вышеизложенного можно рекомендовать следующие условия проведения процесса кислотного разложения гидропероксидов изопропил-*орто*-ксилола и *пара-трет*-бутилкумола: температура 35-40 °С, концентрация катализатора 0,9 % мас. от загрузки гидропероксида.

В выбранных условиях получены 3,4-ксиленол и *пара-трет-*бутилфенол с выходом 85-90 и 94-97 % соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю.В. Чуркин. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 608 с.
3. Phenols & phenolic compounds / Y. Kharayat [et al.] // Parivesh. 2016. P. 72.
4. Jérôme Fr. Bio-Based Solvents / Fr. Jérôme, R. Luque // Wiley Series in Renewable Resource. 2017. P. 200.
5. Alkylation of Phenol: A Mechanistic View / Q. Ma [et al.] // J. Phys. Chem. A . 2006. Vol. 110. P. 2246-2252.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

В.Д. Долинина, Е.М. Денисова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов

Научные руководители – **Е.А. Курганова**, д-р хим. наук,
профессор, **А.С. Фролов**, канд. хим. наук, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

В результате работы было установлено, что N-гидроксифтальимид является более предпочтительным катализатором для жидкофазного окисления циклогексана в сравнении с традиционно используемыми солями металлов переменной валентности. Совместное использование катализаторов позволило повысить конверсию циклогексана и селективность образования целевых продуктов. Предложен возможный механизм реакции.

Ключевые слова: окисление, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон, N-гидроксифтальимид, ацетат кобальта.

INTENSIFICATION OF THE CYCLOHEXANE LIQUID PHASE OXIDATION PROCESS

V.D. Dolinina, E.M. Denisova, E.A. Kurganova, A.S. Frolov

Scientific Supervisors – **E.A. Kurganova**, Doctor of Chemical
Sciences, Professor, **A.S. Frolov**, Candidate of Chemical Sciences,
Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

As a result of the work, it was found that N-hydroxyphthalimide is the preferred catalyst for liquid-phase oxidation of cyclohexane compared with the traditionally used metal salts of variable valence. The combined using of catalysts made it possible to increase the conversion of cyclohexane and the selectivity of the formation of the target products. Also a possible reaction mechanism is proposed.

Keywords: oxidation, cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone, N-hydroxyphthalimide, cobalt acetate.

Реакция жидкофазного окисления циклогексана (ЦГ) до циклогексанола (ЦГ-ола) и циклогексанона (ЦГ-она) лежит в основе крупнотоннажных промышленных производств основного органического синтеза. Это связано с широкой областью применения целевых продуктов реакции. Они используются в производстве капролактама, адипиновой

кислоты, различных полимерных волокон [1]. Массово потребляются в качестве растворителей для различных полимеров, масел, жиров, смол. ЦГ-ол не так давно стали применять и в фармацевтической промышленности для изготовления медикаментов [2]. Таким образом, можно сделать вывод, что сфера потребления производных ЦГ постоянно растет.

Технология окисления ЦГ является доступным, малозатратным, а также одностадийным процессом. Но в то же время метод имеет существенные недостатки. Селективность образования целевых продуктов не превышает 70-75 %, а конверсия углеводорода крайне мала (3-5 %) [1]. Низкая степень превращения приводит к увеличению энергозатрат на рецикл ЦГ, что в значительной степени снижает эффективность процесса и сдерживает производственный рост.

Решением проблемы может стать предлагаемый в работе метод жидкофазного окисления ЦГ в отсутствие растворителя с использованием фталимидных катализаторов, в частности *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), который в свою очередь уже проявил свою эффективность во многих процессах окисления различных углеводородов, при этом он имеет низкую стоимость и может быть получен из доступного сырья.

Окисление ЦГ проводили воздухом под давлением 0,5-5,0 МПа в интервале температур 115-150 °С в аппарате для окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ) в реакторе из стали. Процесс продолжали 1–2 часа.

По окончании окисления полученный оксидат отфильтровывали от выпадающего в осадок *N*-ГФИ и анализировали на содержание ЦГ-ола и ЦГ-она методом газожидкостной хроматографии.

В ходе работы были найдены условия (температура 145 °С, давление воздуха 1,5 МПа, время реакции 60 минут), при которых конверсия ЦГ возрастает в 2-3 раза с использованием *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), по сравнению с применением в тех же условиях ацетата кобальта. При этом была достигнута селективность образования ЦГ-ола и ЦГ-она около 90 %.

Альтернативным способом повышения эффективности окисления ЦГ является совместное использование солей металлов переменной валентности, в частности ацетата кобальта, с *N*-ГФИ. Это позволило повысить конверсию ЦГ на 30-40%, а селективность образования целевых продуктов – до 93-95 %. Роль *N*-ГФИ при окислении ЦГ, возможно, заключается в том, что в ходе ряда последовательных реакций, как показано на схеме ниже, ЦГ-ол превращается в ЦГ-он и, таким образом, снижается возможность образования побочных продуктов – адипиновой кислоты и ее эфиров.

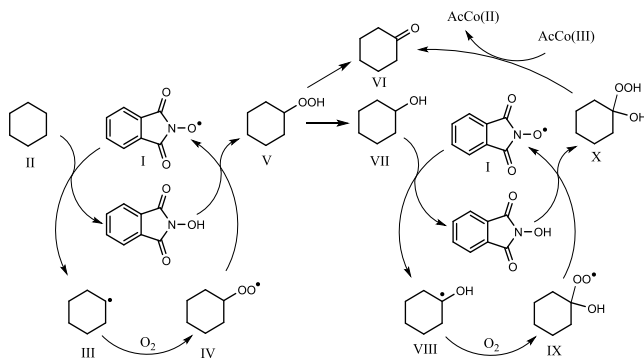


Схема возможных превращений при окислении ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он

Исходя из данных о механизмах окисления ЦГ с солями металлов переменной валентности [1] и углеводородов в присутствии фталимидных катализаторов [3], был предложен возможный механизм этой реакции. Предположительно, на первой стадии реакции образуется радикальный комплекс $\text{AcCo(III)OO}^\bullet$, который затем реагирует с *N*-ГФИ с получением *N*-оксифталимидного радикала (I). Радикал (I) после ряда превращений взаимодействует с *N*-ГФИ и образует циклогексилгидропероксид (V), разложение которого приводит к образованию продуктов (VI, VII). В то же время, при взаимодействии радикала (I) и циклогексанола (VII) образуется α -гидроксикарборадикал (VIII), который затем трансформируется в циклогексанон (VI).

Изучена реакция жидкофазного окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона. Установлено, что использование *N*-гидроксифталимида как катализатора является более предпочтительным в сравнении с ацетатом кобальта. Совместное использование катализаторов позволило повысить конверсию циклогексана и селективность образования целевых продуктов. Обсуждена роль *N*-ГФИ в этом процессе, и предложен возможный механизм реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
2. Пат. 2642987 Российская Федерация, МПК А 61 К 8/36. Применение производных циклогексанола в качестве антимикробных активных соединений / Т. Рудольф, Т. Мюллер. опубл. 10.02.16.
3. Ishii Y. Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // Adv. Synth. Catal. 2001. Vol. 343, №5. P. 393-427.

СИНТЕЗ *p*-ИЗОАМИЛКУМОЛА АЛКИЛИРОВАНИЕМ КУМОЛА ИЗОАМИЛОВЫМ СПИРТОМ

А.В. Поздеев, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель

Научные руководители – **А.С. Фролов**, канд. хим. наук,
ст. преподаватель, **Г.Н. Кошель**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Алкилирование является важным процессом химической промышленности и имеет большое значение в химическом синтезе. В то же время, не все тонкости этого процесса хорошо изучены. В данной работе изучались закономерности проведения процесса алкилирования кумола изоамиловым спиртом при изменении различных параметров процесса. Получен *p*-изоамилкумол с чистотой 86 %.*

Ключевые слова: процесс алкилирования, параметры, результаты.

SYNTHESIS OF *P*-ISOAMYL CUMENE BY THE ALKYLATION OF CUMENE WITH AN ISOAMYL ALCOHOL

A.V. Pozdееv, A.S. Frolov, G.N. Koshel

Scientific Supervisors – **A.S. Frolov**, Candidate of Chemical Sciences,
Senior Lecturer, **G.N. Koshel**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*Alkylation is an important process of the chemical industry and is of great importance in chemical synthesis. At the same time, not all the details of this process are well studied. In this work, the regularities of the process of alkylation of cumene with isoamyl alcohol with changing various parameters of the process were studied. The *p*-isoamylcumene with purity of 86 % obtained has been obtained.*

Keywords: alkylation process, parameters, results.

Алкилирование ароматических углеводородов – один из основных процессов, применяющихся в химической и нефтехимической промышленности, данный процесс широко используется на нефтеперерабатывающих заводах для производства алкилатов, которые используются в качестве добавок при производстве бензина, изопропилбензола в кумольном процессе получения фенола и ацетона,

этилбензола в производстве стирола и пропиленоксида и другие производные алкилбензола

Алкилирование протекает через бимолекулярный двухстадийный механизм S_E2 (образование σ -комплекса и его распад) [1]. Его обычно проводят в жидкой фазе при температуре выше 200 °С (390 °F) при давлении выше атмосферного. Существуют экологические проблемы, связанные с выделением летучих органических соединений, которые образуются во время процессов алкилирования [2].

Несмотря на широкую сферу применения продуктов алкилирования, не все тонкости процесса получения высших алкилбензолов изучены полностью. Так, в литературе отсутствуют рекомендованные условия проведения синтеза изоамилкумол алкилированием кумола. В связи с этим, изучение влияния различных технологических параметров на основные показатели процесса алкилирования кумола изоамиловым спиртом является актуальной задачей.

Одним из основных параметров, влияющих на процесс алкилирования кумола изоамиловым спиртом, является соотношение компонентов исходной смеси. Результаты исследования влияния данного параметра на этот процесс представлены в табл. 1. Изоамиловый спирт взят в недостатке, так как образующийся алкилкумол более реакционноспособен в реакциях электрофильного замещения, чем сам кумол. Поэтому может происходить ди- и полиалкилирование бензольного кольца. Чтобы получить продукт моноалкилирования кумол берется в большом избытке [3].

Таблица 1. Влияние соотношения кумол:спирт:кислота на содержание *n*-изоамилкумола в продуктах алкилирования, время реакции 30 мин, температура 40 °С

Мольное соотношение кумол:изоамиловый спирт:серная кислота	Содержание <i>n</i> -изоамилкумола в продуктах алкилирования, % мас.	Конверсия кумола, %	Селективность, %
3:1:3	5,1	8,8	57,9
3:1:2	1,0	3,8	26,3
3:1:1	0,2	1,8	11,1

Из табл. 1 видно, что наиболее эффективным является соотношение кумол:изоамиловый спирт:серная кислота 3:1:3, так как при данном соотношении наблюдается наибольшее содержание целевого продукта реакции и наибольшая конверсия исходного углеводорода.

Также важным фактором, влияющим на показатели процесса алкилирования кумола изоамиловым спиртом, является температура.

Результаты исследований влияния данного параметра на процесс представлены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние температуры на содержание *n*-изоамилкумола в продуктах алкилирования, соотношение компонентов смеси 3:1:3, время реакции 30 мин

Катализатор	Температура, °С	Содержание <i>n</i> -изоамилкумола в продуктах алкилирования, % мас.	Конверсия кумола, %	Селективность, %
H ₂ SO ₄	30	0,4	3,5	11,4
	40	5,1	8,8	57,9
	50	7,2	11,5	62,6
	60	10,8	16,2	66,7
	70	16,7	25,0	66,8

Из табл. 2 видно, что наиболее подходящей для процесса является температура 60-70 °С, так как при этом наблюдается самая высокая конверсия кумола и наибольшая селективность процесса.

n-Изоамилкумол был выделен из смеси продуктов алкилирования методом вакуумной ректификации, структура получившегося продукта подтверждена методами ИК-спектроскопии и ЯМР ¹Н спектроскопии.

Таким образом, в работе исследованы закономерности процесса алкилирования, рассмотрено влияние различных параметров на содержание *n*-изоамилкумола в продуктах реакции, был получен *n*-изоамилкумол с чистотой 86 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кривенько А.П.* Реакции электрофильного замещения в аренах: учеб. пособие для студентов химических специальностей университетов / А.П. Кривенько, Л.Н. Астахова. Саратов: Научная книга, 2008. 54 с.
2. *Speight J.* Environmental Organic Chemistry for Engineers // Elsevier Butterworth Heinemann. 2017. P. 87-151.
3. *Ваганова Е.С.* Получение и свойства ароматических углеводородов и их соединений: учебное пособие / Е.С. Ваганова, О.А. Давыдова, Е.С. Климов. Ульяновск: УлГТУ, 2017. 100 с.

УДК 547.518:542.943.6

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДА ЦИКЛООКТЕНА

Т.С. Сивова, Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова

Научный руководитель - **Т.Н. Антонова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Изучены особенности и закономерности процесса окисления циклооктена в соответствующий эпоксид. В качестве окисляющего агента использовался молекулярный кислород, а также водный раствор пероксида водорода. Оценена эффективность методов, выбраны оптимальные условия получения эпоксида. Полученные результаты позволили рекомендовать для синтеза эпоксида циклооктена в качестве эффективного и удобного для практической реализации – метод окисления олефина пероксидом водорода.

***Ключевые слова:** эпоксид циклооктена, пероксид водорода, молекулярный кислород, жидкофазное каталитическое окисление.*

ALTERNATIVE METHODS FOR THE PREPARATION OF CYCLOOCTENE EPOXIDE

T.S. Sivova, D.R. Shangareev, T.N. Antonova

Scientific Supervisor - **T.N. Antonova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The peculiarities and regularities of the process of cyclooctane oxidation to the corresponding epoxide have been studied. Molecular oxygen was used as an oxidizing agent, as well as an aqueous solution of hydrogen peroxide. The efficiency of the methods was evaluated, conditions that ensure a high epoxide yield were selected. The obtained results allowed to recommend the method of olefin oxidation with hydrogen peroxide for the synthesis of cyclooctane epoxide as an effective and convenient for practical implementation.

***Keywords:** cyclooctene epoxide, hydrogen peroxide, molecular oxygen, liquid-phase catalytic oxidation.*

Среди возможных методов получения эпоксида циклооктена – гидрированного аналога циклооктадиена – несомненный практический

интерес, как указывалось ранее [1, 2], представляет метод, основанный на жидкофазном окислении циклооктена молекулярным кислородом, как наиболее дешевым и доступным окислителем при температуре 110-130 °С.

Нами установлено, что для получения высокого выхода целевого эпоксида в процессе окисления конверсия циклооктена не должна превышать 10-15 %, поскольку дальнейшее повышение конверсии приводит к превращению образующегося эпоксида во вторичные продукты окисления или его уплотнению.

В последние годы в качестве альтернативного окисляющего агента для получения эпоксидов внимание исследователей привлекает пероксид водорода. Пероксид водорода в виде его водного раствора - универсальный окислитель, который может применяться для функционализации органических соединений различного состава и структуры. Нами установлено, что для обеспечения близкой к 100 % конверсии исходного циклооктена в эпоксид при сохранении высокого выхода целевого продукта процесс окисления пероксидом водорода следует проводить при температуре 70-90 °С в присутствии катализаторов, в качестве которых могут быть использованы растворимые в воде соли молибденовой, вольфрамовой или ванадиевой кислот. Указанная эффективность этого процесса достигается в результате гомогенизации реакционной смеси путем использования ряда полярных органических растворителей. В этом случае процесс окисления протекает в кинетическом режиме.

Таким образом, процесс окисления циклооктена пероксидом водорода как экологически безопасный метод получения эпоксида, является удобным для практической реализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catalytic system for the oxidation of cyclooctene to epoxide by molecular oxygen Chemical / T.S. Sivova, T.N. Antonova, G.Yu. Kopushkina, D.R. Shangareyev // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level»: Abstracts. Novosibirsk, 2018. P.278.
2. Филиппова Т.В. Механизм эпоксидирования олефинов молекулярным кислородом / Т.В. Филиппова, Э.А. Блюмберг // Успехи химии. 1982. Т.51, вып.6. С. 1017–1033.

УДК 547.51:547.59

СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Д.Р. Шангареев, Т.С. Сивова, Т.Н. Антонова

Научный руководитель - **Т.Н. Антонова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

В настоящей работе изучены закономерности гидрирования ряда алициклических диенов: 5-винил-2-норборнена (5-винил-бицикло[2,2,1]гептена-2), дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиена-3,8) и цис,цис-1,5-циклооктадиена в соответствующие циклоалкены в присутствии тонкодисперсного палладиевого катализатора, суспендированного в жидкой фазе. Сопоставлена реакционная способность двойных связей гидрируемых соединений.

Ключевые слова: 5-винил-2-норборнен, 2-винилнорборнан, дициклопентадиен, 1,5-циклооктадиен, жидкофазное гидрирование, тонкодисперсные катализаторы, реакционная способность двойных связей.

COMPARATIVE HYDROGENATION OF ALICYCLIC DIENES OF VARIOUS STRUCTURES WITH HYDROGEN IN THE LIQUID PHASE

D.R. Shangareev, T.S. Sivova, T.N. Antonova

Scientific Supervisor - **T.N. Antonova**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The present paper studies regularities of hydrogenation of a number of alicyclic dienes (5-vinyl-2-norbornene (5-vinyl-bicyclo[2.2.1]heptene-2), dicyclopentadiene (tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadiene-3,8) and cis-,cis-1,5-cyclooctadiene) to the corresponding cycloalkenes in the presence of a finely dispersed palladium catalyst suspended in the liquid phase. The reactivities of double bonds of the chosen dienes are compared.

Keywords: 5-vinyl-2-norbornene, 2-vinylnorbornane, dicyclopentadiene, 1,5-cyclooctadiene, liquid-phase hydrogenation, finely dispersed catalysts, reactivity of double bonds.

Гидрирование алициклических диенов по одной из двойных связей с образованием соответствующих циклоалкенов представляет интерес для последующего синтеза на их основе производных различной функциональности индивидуальной структуры, обладающих комплексом ценных эксплуатационных свойств. Эффективность применения циклоалкенов для практических целей во многом определяется селективностью их образования в процессе гидрирования, что может иметь место лишь при последовательном насыщении двойных связей циклодиенов.

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей гидрирования 5-винил-2-норборнена (ВНБ) в 2-винилнорборнан с использованием тонкодисперсного катализатора (1 % Pd/C), суспендированного в жидкой фазе, в сопоставлении с аналогичными результатами насыщения двойных связей таких алициклических диенов, как дициклопентадиен и 1,5-циклооктадиен.

Как видно из данных, представленных в таблице 1 циклооктадиен (ЦОД) гидрируется в циклооктен со скоростью в 10 раз большей, чем циклооктен в циклооктан, несмотря на то, что двойные связи в восьмичленном цикле, казалось бы, равноценны по своей напряженности.

При последовательном насыщении двойных связей дициклопентадиена (ДЦПД) первой гидрируется двойная связь бициклопентенового фрагмента (норборненового) его молекулы, как более напряженная и обладающая более сильными электронодонорными свойствами. Скорость гидрирования норборненовой двойной связи превышает скорость насыщения двойной связи дициклопентена, находящейся в циклопентеновом фрагменте молекулы, в 6.7 раза (табл. 1).

Двойные связи молекулы ВНБ, так же как и у ДЦПД, неравноценны по своей напряженности и скорость гидрирования двойной связи бициклопентенового фрагмента молекулы ВНБ превышает скорость гидрирования двойной связи этиленового фрагмента в 2.6 раза (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение скоростей последовательного гидрирования первой и второй двойных связей алициклических диенов в зависимости от их структуры

Алициклический диен	T, K	Скорость гидрирования циклодиена ($W_{эф1}$), моль/(дм ³ ·мин)	Скорость гидрирования циклоалкена ($W_{эф2}$), моль/(дм ³ ·мин)	$\frac{W_{эф1}}{W_{эф2}}$
ВНБ	333	0.0210	0.0080	2.63
ДЦПД	333	0.0188	0.0028	6.71
ЦОД	343	0.0536	0.0053	10.1

С целью достижения высоких выходов целевого циклоалкена при реализации процесса гидрирования и более четкой дифференциации скоростей насыщения их двойных связей изучено влияние природы растворителя и некоторых активирующих добавок на показатели этого процесса. В результате применения в качестве растворителей ароматических углеводородов и ряда активирующих добавок выход целевых циклоалкенов повышается до 88-92 % мол. при полном превращении исходного диена.

Установлено, что реакции гидрирования с использованием суспендированного катализатора в жидкой фазе протекают в кинетической области и закономерности этой реакции соблюдаются как при реализации ее на волюмометрической установке замкнутого типа, так и в проточном реакторе идеального смешения, что является важным при разработке технологии получения соответствующих циклоалкенов.

УДК 76.31.35

КОМБИНИРОВАННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ ТИРОЗИНКИНАЗЫ БРУТОНА И ИНГИБИТОРОВ ИММУННЫХ КОНТРОЛЬНЫХ ТОЧЕК С ЦЕЛЬЮ ЛЕЧЕНИЯ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

М.-А.И. Идилов, Ж.В. Чиркова

Научный руководитель – **Ж.В. Чиркова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Комбинаторное применение ибрутиниба и анти-CTLA-4 антителом в мышечной модели лимфомы и ибрутиниба и анти-CTLA-4 антителом в резистентной к ибрутинибу модели мышечной опухоли A20.

Ключевые слова: рак, опухоль, ингибитор, тирозинкиназа Брутона.

COMBINED USE OF BRUTON TYROSIN KINASE INHIBITORS AND INHIBITOR OF IMMUNE CONTROL POINTS FOR THE TREATMENT OF CANCER

M.-A.I. Idilov, J.V. Chirkova

Scientific Supervisor – **J.V. Chirkova**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Combined use of ibrutinib and anti-CTLA-4 antibody in a mouse model of lymphoma and ibrutinib and anti-CTLA-4 antibody in an ibrutinib-resistant A20 mouse tumor model.

Keywords: cancer, tumor, inhibitor, Bruton tyrosin kinase.

Рак является второй из основных причин смерти в мире. В 2018 году от этого заболевания умерли 9,6 млн человек. Рак – это причина каждой шестой смерти в мире.

Одним из самых распространенных методов лечения рака сегодня является химиотерапии – введение токсичного вещества в организм пациента, с целью деградации раковых клеток. Недостатком данного метода является то, что вводимый препарат не может действовать селективно, что превращает процесс лечения и реабилитационный период в муку для пациента.

В данной работе, на примере мышинной модели рака, представлен селективный метод борьбы с опухолевыми клетками, основанный на комбинированном применении препарата ибрутиниба, служащего ингибитором тирозинкиназы Брутона и ингибиторами белкового рецептора CTLA-4 (рис. 1).

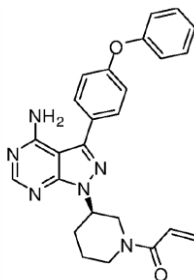


Рис. 1. Молекула "Ибрутиниба" - собой 1-((R)-3-(4-амино-3-(4-фенокси-фенил)-1H-пиразоло[3,4-d]пиримидин-1-ил)пиперидин-1-ил)проп-2-ен-1-он

Для подготовки к эксперименту нами был приготовлен Ибрутиниб с концентрацией 4,8 мг/мл в 0,5 %-ном растворе метилцеллюлозе и 0,1 %-ном растворе лаурилсульфата натрия. Клетки В-клеточной лимфомы культивировали в полной среде Roswell Park Memorial Institute 1640, содержащей 10 % фетальную бычью сыворотку, 100 Ед/мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина и 50 мкМ β -МЕ.

Мышам имплантировали в спину 5 миллионов клеток из клеточной линии В-клеточной лимфомы мышей BALB/C A20, резистентных к лечению ибрутинибом. Ибрутиниб вводили перорально через зонд ежедневно в дозе 24 мг/кг на дни с 5 по 17 после инъекции клеток A20. Анти-CTLA-4 антитело вводили отдельно или в комбинации с ибрутинибом в указанной выше дозе на дни 5, 7, 9, 11, 13 и 15 после инъекции A20.

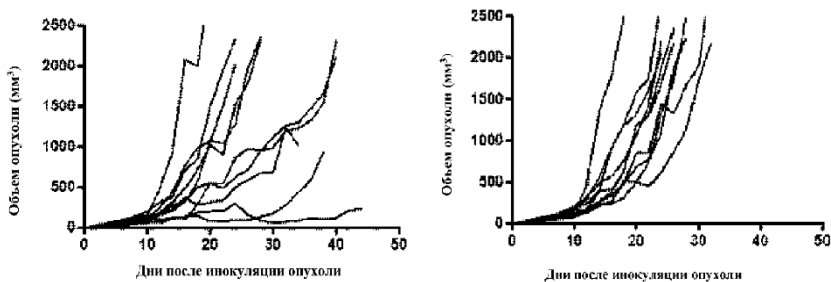


Рис. 2. Изменение объема опухоли в случае терапии носитель+IgG (слева) и ибрутиниб+IgG (справа)

Объемы опухолей измеряли периодически до дня 64 после инъекции. Рост опухоли не был подавлен у мышей, получавших только IgG или в комбинации с ибрутинибом, как показано на рис. 2. Комбинированная терапия ибрутинибом и анти-СТЛA-4 антителом у мышей, инъецированных опухолевыми клетками A20, вызвала выраженный синергический эффект и замедлила прогрессирование опухоли. Результаты показаны на рис. 3.

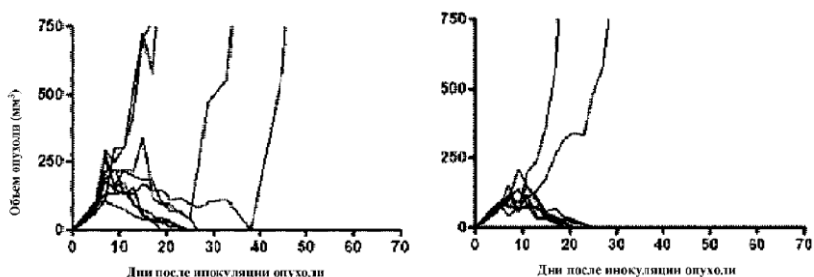


Рис. 3. Изменение объема опухоли в случае терапии носитель+aCTLA-4 (слева) и ибрутиниб+aCTLA-4 (справа)

Семь из девяти мышей, получавших комбинацию aCTLA-4 и ибрутиниба, не имели опухолей после дня 20, и пять из девяти мышей, получавших только aCTLA-4 антитело, не имели опухолей в течение такого же периода времени. Все мыши, получавшие IgG, отдельно или в комбинации с ибрутинибом, имели опухоли после дня 20.

Во втором эксперименте мышам подкожно имплантировали 5 миллионов опухолевых клеток CE26. Лечение только контрольным IgG или только aНТН-CTLA-4 антителом, или в комбинации с ибрутинибом начинали на 7 день, когда объемы опухолей достигали около 85 мм³. Ибрутиниб в дозе 24 мг/кг вводили ежедневно с помощью перорального зонда. Контроль IgG или aНТН-CTLA-4 антитело инъецировали интраперитонеально через день на протяжении всего периода лечения. Мышей, имеющих опухоли размером 2000 мм³ или больше, умерщвляли.

Рост опухоли не был подавлен у мышей, получавших лечение только IgG или в комбинации с ибрутинибом (рис. 4). Мыши, получавшие лечение только aCTLA-4 антителом, также имели быстрорастущие опухоли (рис. 4), но комбинированная терапия aCTLA-4 и ибрутиниба вызвала замедление роста опухолей (рис. 5). За мышами наблюдали в течение длительного периода времени в отношении безопухолевой выживаемости. Шесть из десяти мышей, получавших комбинацию aCTLA-4 и ибрутиниба, не имели опухолей после 44 дней. Все мыши, получавшие IgG, отдельно или в комбинации с ибрутинибом, имели опухоли после 44 дня эксперимента.

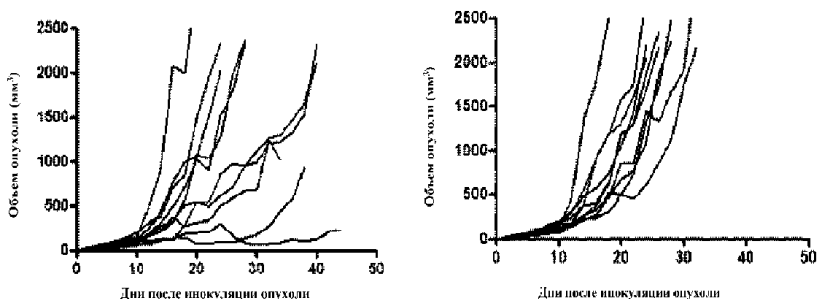


Рис. 4. Изменение объема опухоли в случае терапии носитель+IgG (слева) и ибрутиниб+IgG (справа)

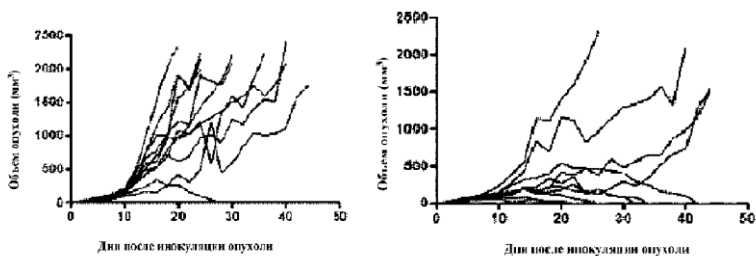


Рис. 5. Изменение объема опухоли в случае терапии носитель+aCTLA-4 (слева) и ибрутиниб+aCTLA-4 (справа)

Полученные в ходе исследования результаты подтверждают эффективность представленного метода лечения онкологических заболеваний и показывают необходимость продолжения проведения эксперимента. На сегодняшний день мы сотрудничаем с ООО «МДинк», «ЦБМ доктора А.В. Скального» и группой доктора Рональда Леви из Стэнфордского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayflick L. The serial cultivation of human diploid cell strains / L. Hayflick, P.S. Moorhead // Exp. Cell Res. 1961. 25. P. 585-621.
2. Blackburn E.H. A tandemly repeated sequence at the termini of the extrachromosomal ribosomal RNA genes in Tetrahymena / E.H. Blackburn, J.G. Gall // J. Mol. Biol. 1978. 120. P. 33-53.
3. Polt deficiency initiates DNA damage checkpoint activation and aberrant homologous recombination at telomeres / L. Wu, A. Multani, H. He, W. Cosme-Blanco, Y. Deng, J.M. Deng, O. Bachilo, S. Pathak // Cell. 2006. 126. P. 49-62.
4. Cong Y.-S. Humal telomerase and its regulation / Y.-S. Cong, W.E. Wright, J.W. Shay // Microbiol. Mol. Biol. Rev. 2002. 66(3). P. 407-425.
5. The catalytic subunit of yeast telomerase / C.M. Counter, M. Meyerson, E.N. Eaton, R.A. Weinberg // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. 94. P. 9202-9207.

УДК 76.31.35

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ НА РОСТ ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТОК

М.-А.И. Идилов, Ж.В. Чиркова

Научный руководитель – **Ж.В. Чиркова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Исследование влияния модифицированных ДНК- и РНК- олигонуклеотидов, ингибирующих теломеразу, на рост опухолевых клеток мышинной меланомы.

Ключевые слова: олигонуклеотиды, меланома, опухолевые клетки.

INFLUENCE OF MODIFIED OLIGONUCLEOTIDES ON THE GROWTH OF TUMOR CELLS

M.-A.I. Idilov, J.V. Chirkova

Scientific Supervisor – **J.V. Chirkova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

Study of the effect of modified DNA- and RNA- oligonucleotides inhibiting telomerase on the growth of mouse melanoma tumor cells.

Keywords: oligonucleotides, melanoma, tumor cells.

Новообразования кожи относятся к наиболее распространенным видам рака. Доля меланомы составляет 1 % в структуре злокачественных опухолей кожи, однако, несмотря на низкую распространенность, статистика смертности от этого заболевания является самой высокой.

Меланома – это злокачественная опухоль, развивающаяся из меланоцитов – пигментных клеток, продуцирующих высокомолекулярные пигменты с нерегулярной структурой – меланины.

По данным ВОЗ ежегодно в мире регистрируется около 200 тысяч новых случаев меланомы, из которых 65 тысяч являются смертельными. Иными словами, каждый третий пациент с диагностированной меланомой не переживет ее.

33 % являются показателем высокой смертности, поэтому поиск лечения данного заболевания на сегодняшний день является

приоритетным. В данной работе предложен способ лечения злокачественной меланомы путем ингибирования теломеразы.

Во время старения клетки происходит либо апоптоз, либо ее мутация, активирующая теломеразу. В первом случае для организма не будет никаких последствий – это естественный процесс, но во втором у человека разовьется рак.

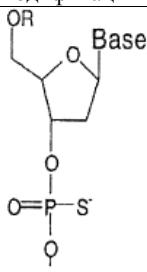
Дело в том, что при активации теломеразы хромосомы клетки, вне зависимости от числа делений, не становятся менее стабильными, что позволяет им нарушить предел Хейфлика и делиться бесконечное количество раз, скапливаясь в новообразование.

Предугадать возникновение мутации невозможно, однако, снизив теломеразную активность, возможно уничтожить мутирующие – раковые клетки, искусственно запустив процесс апоптоза.

В качестве объекта исследования была выбрана культура опухолевых клеток Mel-10. Их ингибирование проводили в среде, содержащей фосфоротиоатные (PS) ДНК-олигонуклеотиды, с различной 5'-3' последовательностью (табл. 1).

Трансфекция в клетки данных олигонуклеотидов происходила с помощью метафектина – это способствовало увеличению количества меченых олигонуклеотидов внутри клеток.

Таблица 1. Последовательности и типы олигонуклеотидов

Модификация	Олигонуклеотид	5'-3' последовательность	Тип
	PS-TelP5	cccttctcagttagggttag содержит 1 полный и 1 неполный теломерный повтор	1
	PS-TMO24G	(ttaggg) ₄ Состоит из 4 теломерных повторов	2
	PS-SSG	agctctgccacgccttcg не содержит теломерные повторы	3

В ходе исследования распределения клеток Mel-10 по стадиям клеточного цикла показало увеличение количества апоптозных клеток по сравнению с контролем, а также увеличение доли клеток в S-фазе клеточного цикла (рис. 1).

Самое сильное действие по блокированию в S-фазе оказывал PS-TelP5, что объясняется его комплементарностью матричному участку РНК-компонента теломеразы, позволяющее ему блокировать функции фермента, что приводит к невозможности протекания процесса удлинения теломер в конце S-фазы и способствует остановке клеток перед фазой G2.

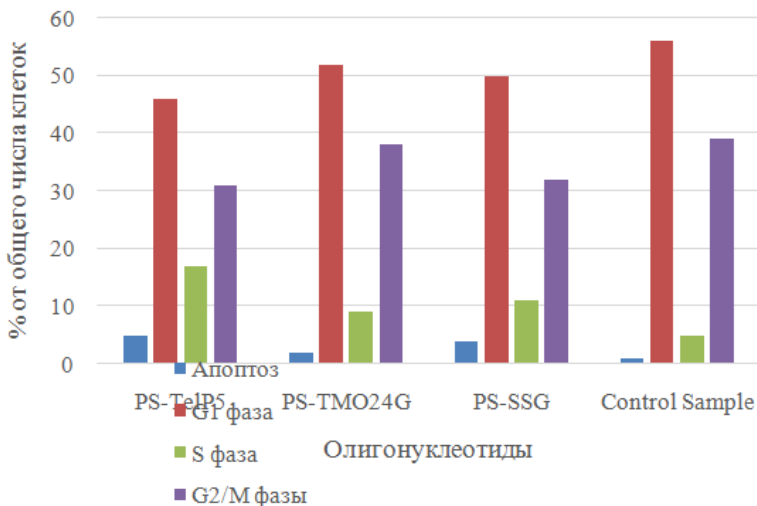


Рис. 1. Распределение клеток по фазам клеточного цикла после 24 ч инкубации с различными олигонуклеотидами в комплексе с метафактином.

PS-TMO24G оказал менее активное влияние на перераспределение клеток по фазам клеточного цикла, что связано с его повышенной скоростью выведения из клеток и недостаточно продолжительным временем после трансфекции для проявления его ингибирующих свойств. Количество апоптотических клеток в случае его введения составило в среднем 2,17 %, что в два раза меньше, чем в случае PS-TelP5.

Для снижения эффекта от быстрого выведения PS-TMO24G было принято решение при исследовании выживаемости опухолевых клеток провести двукратное добавление исследуемых олигонуклеотидов. Также, для оценки возможности применения модифицированных олигонуклеотидов при лечении других типов рака была взята вторая опухолевая линия – HeLa (рис. 2).

Как видно из результатов эксперимента, влияние олигонуклеотидов на выживаемость клеток практически не зависит от вида клеток, что позволяет сделать вывод, что чувствительность опухолевых клеток различных видов к олигонуклеотидам практически одинаковая, что означает возможность применения олигонуклеотидов для лечения различных форм рака.

Олигонуклеотид PS-SSG практически не подавлял рост опухолевых клеток в обоих случаях. Наиболее эффективным оказался PS-TMO24G: спустя 48 ч с момента начала эксперимента погибло 28 % клеток HeLa и 30% клеток Mel-10. Однако это объясняется его высокой

токсичностью, поэтому наиболее оптимальным для изучения является олигонуклеотид последовательности PS-TelP5, который вызвал гибель 20 и 25 % клеток опухолевых линий HeLa и Mel-10.

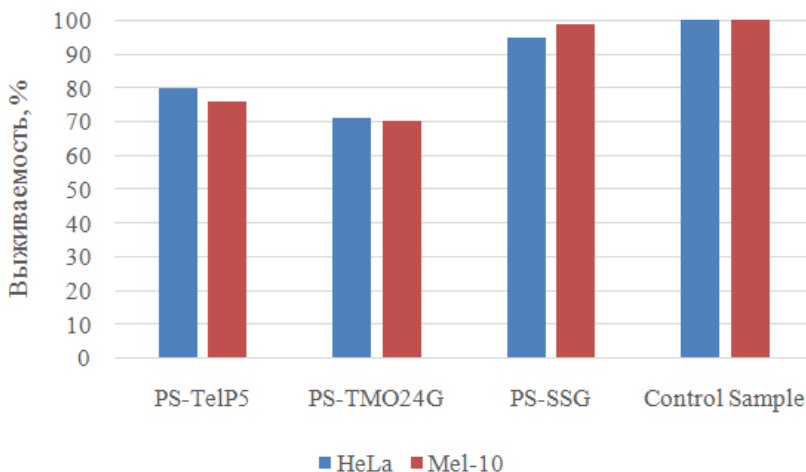


Рис. 2. Выживаемость клеток HeLa и Mel-10 через 48 ч после двукратного добавления олигонуклеотидов с метафектином. МТТ-тест

Данное исследование показывает, что некоторые типы ДНК - модифицированных олигонуклеотидов, ингибируя теломеразу в лизатах опухолевых клеток, приводят к снижению их выживаемости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенный метод лечения возможен и применим не только к раковым клеткам меланомы, а также к другим видам рака, например рака шейки матки (клетки HeLa), что делает его перспективным для дальнейшего изучения и возможного внедрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамаева С.Е.* Атлас хромосом постоянных клеточных линий человека и животных. М.: Научный мир, 2002. 236 с.
2. *Caruthers M. H.* Chemical synthesis of DNA and DNA analogs// Acc. Chem. Res. 1991. Vol. 24, no. 9. P. 278-284.
3. *Reese C. B.* Oligo- and poly-nucleotides: 50 years of chemical synthesis (англ.) // Org. Biomol. Chem. 2005. Vol. 3, no. 21. P. 3851-3868.

УДК 547.745

СИНТЕЗ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОКСАЛИН-6,7-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

П. В. Сластихина, Ж. В. Чиркова

Научный руководитель – **Ж.В. Чиркова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Разработан метод синтеза новых замещенных 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-6,7-дикарбонитрилов с флуоресцирующими свойствами, определено их строение и свойства.

Ключевые слова: 4-бром-5-нитрофталонитрил, N-нуклеофильное замещение, восстановление, эфиры 2,4-диоксобутановых кислот, 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-6,7-дикарбонитрилы.

SYNTHESIS OF 1,2,3,4-TETRAHYDROQUINOXALINE-6,7-DICARBONITRILES

P. V. Slastihina, Zh. V. Chirkova

Scientific Supervisor - **Zh. V. Chirkova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

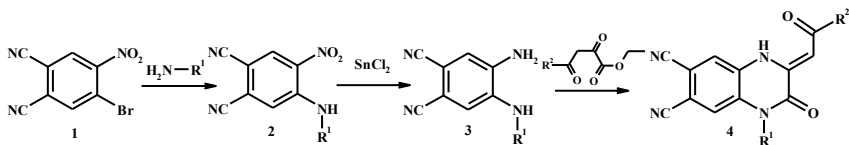
Yaroslavl State Technical University

Synthetic method for preparation of novel substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline-6,7-dicarbonitriles was developed. It's possessed of fluorescence.

Keywords: 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, N-nucleophilic substitution, reduction, ether 2,4-dioxobutane acids, 1,2,3,4-tetrahydroquinoxaline-6,7-dicarbonitriles.

Замещенные хиноксалин-2-оны являются одним из перспективных классов азотсодержащих гетероциклов, поскольку обладают различными практически полезными свойствами. Они проявляют противовирусную, антибактериальную активности, а также используются при лечении онкологических заболеваний. Кроме того, рассматриваемые гетероциклы применяются в электронике в качестве эффективных электролюми-несцентных материалов и органических полупроводников. Для этих же целей используются замещенные *орто*-дикарбонитрилы, находящие свое применение как реагенты для получения флуоресцирующих гексазоцикланов, фталоцианинов и ряда других соединений и материалов.

Нами разработан трехстадийный метод синтеза новых замещенных 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-6,7-дикарбонитрилов. Он включает *N*-нуклеофильное замещение брома 4-бром-5-нитрофталодинитрила **1** аминами различного строения на первой стадии, восстановление нитрогруппы двухвалентным оловом нитроамина **2** на второй стадии и циклизацию диамина **3** с этиловыми эфирами замещённых 2,4-диоксобутановых кислот в соответствующие замещенные 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-6,7-дикарбонитрилы **4** на третьей стадии [1].



Строение синтезированных соединений **2**, **3** и **4** подтверждено совокупностью данных ИК-, ЯМР-спектроскопий и масс-спектрометрией.

Установлено, что замещённые 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-6,7-дикарбонитрилы **4** проявляют флуоресцентные свойства под действием УФ-излучения с длиной волны $\lambda = 265$ нм, при этом длина волны флуоресценции зависит от природы заместителей R^1 и R^2 и изменяется в пределах 450-600 нм. Показано, что наибольшее влияние на флуоресценцию синтезированных соединений оказывает природа заместителя R^2 . Увеличение донорных свойств заместителя R^2 приводит к смещению излучения в более длинноволновую область спектра. При отсутствии заместителя R^1 флуоресценция не наблюдается. Таким образом, комбинируя в гетероциклическом фрагменте заместители с различными донорно-акцепторными свойствами, можно добиться флуоресценции целевого соединения в заданной области спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез новых замещенных 6,7-дициано-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин-2-онов / С. И. Филимонов, Ж.В. Чиркова, А.С. Данилова, В.Б. Лысков, И.Г. Абрамов, С. И. Фирганг, Г.А. Сташина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, № 6. С. 21-23.

УДК 547.751+547.78+547-316

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ МОДИФИКАЦИЕЙ 2-АМИНО-1-ГИДРОКСИИНДОЛОВ

Н.Р. Маликов, Ж.В. Чиркова

Научный руководитель – **Ж.В. Чиркова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Разработаны методы синтеза новых конденсированных гетероциклов, а именно [1,2,4]оксадиазино[2,3-а]индолов и имидазо[1,2-а]индолов из замещенных 2-амино-1-гидроксииндол-5,6-дикарбонитрилов.

Ключевые слова: 2-амино-1-гидроксииндолы, алкилирование, внутримолекулярная амидизация, [1,2,4]оксадиазино[2,3-а]индолы, имидазо[1,2-а]индолы.

PREPARATION OF NEW HETEROCYCLES BY MODIFICATION OF 2-AMINO-1-HYDROXYINDOLES

N.R. Malikov, Zh.V. Chirkova

Scientific Supervisor - **Zh.V. Chirkova**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Methods for synthesis of new condensed heterocycles, namely [1,2,4]oxadiazino[2,3-a]indoles and imidazo[1,2-a]indoles, have been developed from substituted 2-amino-1-hydroxyindole-5,6-dicarbonitriles.

Keywords: 2-amino-1-hydroxyindoles, alkylation, intramolecular amidation, [1,2,4]oxadiazino[2,3-a]indoles, imidazo[1,2-a]indoles.

Синтез конденсированных производных индола, а именно [1,2,4]оксадиазино[2,3-а]индолов и имидазо[1,2-а]индолов, является актуальной задачей органической химии. Эти гетероциклы входят в состав натуральных продуктов и алкалоидов, а также проявляют биологическую активность, например, в качестве ингибиторов вируса гепатита С.

Для получения новых биологически активных соединений разработка методов циклизации 2-амино-1-гидроксииндолов в различные

гетероциклы представляет определенный синтетический интерес.

Целью работы является разработка методов синтеза новых замещенных 2,3-дигидро-1*H*-[1,2,4]оксадиазино[2,3-*a*]индолов и 3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-имидазо[1,2-*a*]индолов из 2-амино-1-гидроксииндолов [1].

Для получения целевых [1,2,4]оксадиазино[2,3-*a*]индолов нами был разработан двустадийный метод синтеза, который включает алкилирование 2-амино-1-гидроксииндолов **1** метиловым эфиром бромуксусной кислоты **2** при в присутствии карбоната калия с получением эфиров **3** с выходом до 82 %, и дальнейшую амидизацию эфиров **3** в уксусной кислоте при катализе 20 % (мол.) MeSO₃H с получением целевых гетероциклов **4** с выходом до 72 % [2] (схема 1).

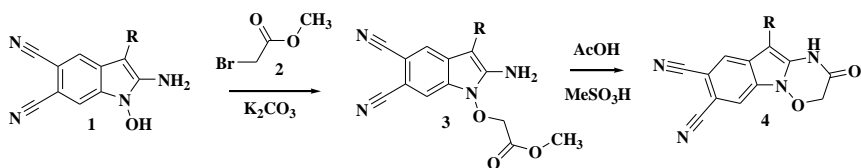


Схема 1

Строение синтезированных соединений **3** и **4** определено на основании совокупности данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Все соединения дают интенсивные молекулярные ионы, и их дальнейшая фрагментация не противоречит предполагаемому строению. В спектрах ЯМР ¹H наблюдается сигнал метиленовой группы в области 5.10-5.11 м.д. у эфиров **3** и 5.15-5.16 м.д. у конденсированных продуктов **4**. Также для эфиров **3** регистрируется сигнал аминогруппы в области 6.9-7.1 м.д. и OMe-группы при 3.77 м.д. Для гетероциклов **4** характерным является сигнал амидного протона в области 12.04-12.13 м.д., и близко расположенные синглеты протонов Н-6 и Н-9 (8.15-8.24 м.д.). В спектрах ЯМР ¹³C соединений **4** наблюдаются сигналы карбоксильной (164-168 м.д.) и метиленовой групп (72-74 м.д.).

Для получения целевых имидазо[1,2-*a*]индолов нами был разработан трехстадийный метод синтеза, аналогичный описанному выше. На первой стадии 2-амино-1-гидроксииндолы **1** обрабатывали фенацилбромидом **5** в присутствии ТЭА с получением соответствующих 2-аминоиндолов **6** с выходом до 78 %. На второй стадии 2-аминоиндолы **6** алкилировали метиловым эфиром бромуксусной кислоты **2**. В данном случае реакция протекает региоселективно по атому азота индольного цикла с получением эфиров **7** с выходом до 75 %. На третьей стадии внутримолекулярную амидизацию эфиров **7** проводили в уксусной кислоте при катализе MeSO₃H с получением целевых гетероциклов **8** с

ВЫХОДОМ ДО 67 %.

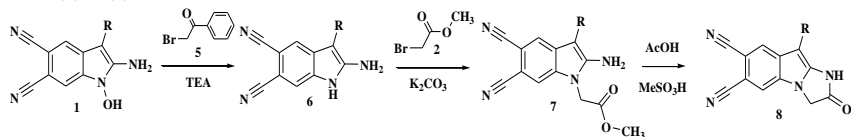


Схема 2

Строение синтезированных соединений **6**, **7** и **8** определено на основании совокупности данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для всех соединений фиксируются интенсивные молекулярные ионы, и их дальнейшая фрагментация не противоречит предполагаемому строению.

Следует отметить, что ЯМР ^1H спектры синтезированных NH-индолов **6** значительно отличаются от исходных 1-гидроксииндолов **1**. Для большинства протонов соединений **6** наблюдается сдвиг в более сильное поле, наиболее характерно проявляющийся для NH-группы (11.30-11.37 м.д.) по сравнению с NOH-группой соединений **1** (11.75-11.77 м.д.) и для NH_2 -группы 6.36-6.51 м.д. и 6.60-6.85 м.д. для соединений **6** и **1**, соответственно. ЯМР ^1H Спектры полученных соединений **7** и **8** незначительно отличаются от полученных ранее N-О-аналогов. Для гетероциклов **8** характерным является более слабopольный сигнал амидного протона в области 12.17-12.21 м.д., и близко расположенные синглеты протонов H-5 и H-8 (8.12-8.30 м.д.). Кроме того, записанные ЯМР ^{13}C спектры, в которых наблюдаются характерные сигналы атомов углеродов карбонильных групп при 169 м.д. и 173 м.д. подтверждают строение полученных соединений **7** и **8**, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез 3-замещенных 2-амино-1-гидрокси-1*H*-индол-5,6-дикарбонитрилов / С. И. Филимонов, Ж.В. Чиркова, В.С. Шарунов, И.Г. Абрамов, Г.А. Сташина, С.И. Фирганг, К.Ю. Супоницкий // ХГС. 2012. Т. 48, № 3. С. 455-464. [Synthesis of 3-substituted 2-amino-1-hydroxy-1*H*-indole-5,6-dicarbonitriles / S.I. Filimonov, Zh.V. Chirkova, V.S. Sharunov, I. G. Abramov, G.A. Stashina, S.I. Firgang, K.Yu. Suponitsky // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. Vol. 48. P. 427-435].
2. Chirkova Zh.V. Synthesis of substituted[1,2,4]oxadiazino[2,3-*a*]indole-7,8-dicarbonitriles / Zh.V. Chirkova, S.I. Filimonov, I.G. Abramov // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28, N. 1. P. 86-87.

УДК 547.745

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[3,4-*F*]ИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ – ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ МОНОАМИНОКСИДАЗ

Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова

Научный руководитель – **Ж.В. Чиркова**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Разработан метод синтеза новых 3-бромзамещенных пирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов, являющихся селективными ингибиторами моноаминоксидазы А в субмикромольных концентрациях.*

Ключевые слова: ингибирование, моноаминоксидазы (MAO), 3-бромпирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионы.

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED PYRROLO[3,4-*f*]INDOLE-5,7-DIONE AS EFFECTIVE INHIBITOR OF THE MONOAMINOXIDASE

E. S. Makarova, Zh. V. Chirkova

Scientific Supervisor - **Zh. V. Chirkova**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Synthetic methods for preparation of novel substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6,7-dicarbonitriles have been developed. It compounds inhibited of the monoaminoxidase (MAO) enzymes isoform A in the submicromolar range.

Keywords: inhibition, monoamine oxidase (MAO), pyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-diones.

Разработка новых методов получения индолсодержащих гетероциклических систем является актуальной задачей синтетической органической химии. Синтез соединений с индольным циклом традиционно является объектом интенсивных исследований, что связано с наличием уникальных свойств у структур данного ряда. Замещенные индолы являются составной частью многих алкалоидов и используются в синтезе биологически активных веществ (БАВ). Известно, что лекарственные препараты - пиразидол, инказан, тетриндол - содержащие

конденсированный индольный цикл, являются обратимыми ингибиторами моноаминоксидазы (МАО) изоформ А. Для создания новых биологически активных соединений особый интерес представляет сочетание индольного цикла, содержащего различные заместители, с имидным фрагментом в одной молекуле.

Целью работы является разработка селективных методов бромирования 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов **1**. В качестве бромлирующего агента нами был использован *N*-бромсукцинимид в присутствии каталитических количеств 50 %-ной пероксида водорода в растворе ледяной уксусной кислоты. Установлено, что в данном случае в качестве продуктов, как правило, образуется смесь соединений **2** и **3** в соотношении 1:1. Продукты **2** оказались весьма неустойчивыми, и выделить их как индивидуальные вещества не удалось, т. к. при кристаллизации в спирте они легко переходят в продукты **3** (схема 1).

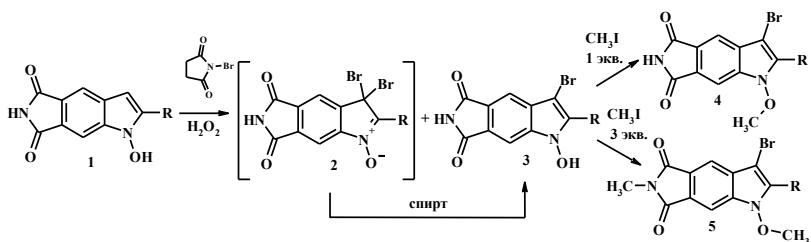


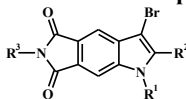
Схема 1

Наличие *N*-гидроксильной группы синтезированных индолов **3** было подтверждено их метилированием йодистым метилом с получением целевых *N*-метокси-3-броминдолов **4** или **5** (см. схему 1). Следует отметить, что сначала происходило метилирование *OH*-группы с образованием соединений **4**, а затем *NH*-группы с получением продукта диметилирования **5** [1].

Строение всех синтезированных соединений установлено на основании совокупности данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также подтверждено данными РСА.

Известно, что производные индолов проявляют ингибирующее действие на моноаминоксидазы А и Б человека. Для предсказания механизма взаимодействия синтезированных 3-бромпирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов МАО-А и МАО-Б был проведен молекулярный докинг в активные центры ферментов. Анализ результатов докинга показал, что большинство соединений могут расположиться в активном центре МАО-А. Кроме того, с использованием синтезированных соединений было исследовано ингибирование рекомбинантных МАО-А и МАО-Б ферментов человека *in vitro* в субмикромольных концентрациях (табл. 1).

Таблица 1. Результаты исследований синтезированных соединений с лучшими показателями по ингибированию MAO



№	R ¹	R ²	R ³	IC ₅₀ (μM)		SI
				MAO-A	MAO-B	
1	OH	Ph	H	1.32 ± 0.228	1.05 ± 0.087	0.8
2	OH	4-C ₆ H ₄ CH ₃	H	0.458 ± 0.016	0.734 ± 0.039	1.6
3	OH	4-C ₆ H ₄ OCH ₃	H	0.092 ± 0.012	1.19 ± 0.010	13
4	CH ₃	4-C ₆ H ₄ OCH ₃	H	0.040 ± 0.008	0.605 ± 0.079	15
5	CH ₃	4-C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃	0.023 ± 0.008	0.178 ± 0.026	7.7

Из проведенных исследований можно сделать общий вывод о том, что 3-бромпиристо[3,4-*f*]индол-5,7-дионы являются перспективной стратегией для разработки MAO-A селективных ингибиторов. Наилучшие значения (в мкМ) и селективность ингибирования MAO показал 3-бром-6-метил-1-метокси-2-(*n*-толил)пиристо[3,4-*f*]индол-5,7(1*H*,6*H*)-дион [2]. Полученные результаты по значению (IC₅₀) и селективности (SI) ингибирования MAO А, сопоставимые или лучшие по сравнению с современными фармацевтическими препаратами, такими как толоксатон (Toloxatone, IC₅₀ (MAO-A) 3,92 мкМ), моклобемид (Moclobemide, IC₅₀ (MAO-A) 0,19 мкМ), и лазабемид (Lazabemide, IC₅₀ (MAO-Б) 0,091 мкМ). Вследствие выше сказанного указанное соединение можно рассматривать как соединение-лидер при разработке лекарств.

Полученные *in silico* и *in vitro* результаты по ингибированию синтезированными индолами MAO изоформ А и Б хорошо коррелируются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чиркова Ж.В. С-3 бромирование 1-гидроксипиристо[3,4-*f*]индол-5,7-дионов / Ж.В. Чиркова, С.И. Филимонов, И.Г. Абрамов // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI, № 2. С. 55-59.
2. An investigation of the monoamine oxidase inhibition properties of pyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives / Zh.V. Chirkova, M.V. Kabanova, S.I. Filimonov, I.G. Abramov, A. Petzer, I. Engelbrecht, J. P. Petzer, K. Yu. Suponitsky, A. V. Veselovsky // Drug Dev. Res. 2018. Vol. 79, N. 2. P. 81-93.

УДК 547.584:541.64

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ АВ-ТИПА ДЛЯ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ОЛИГОИМИДОВ

А.А. Голубина, Р.З. Карпов, И.Г. Абрамов

Научный руководитель – **И.Г. Абрамов**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается синтез 4-(3-аминофенокси)фталевой кислоты из 4-нитрофталонитрила с помощью реакции ароматического нуклеофильного замещения, а также её применение в качестве АВ мономера для создания звездообразных олигомеров в результате реакции поликонденсации.

Ключевые слова: 4-нитрофталонитрил, 4-(3-аминофенокси)фталевая кислота, полиимиды, звездообразные полимеры, АВ-мономер, (B4+AB) подход, поликонденсация.

SYNTHESIS OF AB-TYPE MONOMERS FOR STAR-SHAPED OLIGOIMIDES

A.A. Golubina, R.Z. Karpov, I.G. Abramov

Scientific Supervisor – **I.G. Abramov**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines synthesis of 4-(3-aminophenoxy)phthalic acid from 4-nitrophthalonitrile with aromatic nucleophilic substitution reaction and its application as AB monomer in polycondensation reaction for making star-shaped oligomers.

Keywords: 4-nitrophthalonitrile, aminophenoxyphthalic acid, polyimides, star-shaped oligomers, AB monomer, (B4+AB) approach, polycondensation.

В настоящее время наблюдается всё возрастающий интерес к синтезу новых мономеров для полиэфиримидов и материалам, полученным на их основе, которые отличаются прочностью в достаточно большом температурном интервале, термической, радиационной и криогенной стойкостью. Наиболее известные из них – Extem[®] и Ultem[®] находят широкое применение в различных отраслях промышленности, техники и науки, таких как мембранная и биотехнология, атомная

энергетика, аэрокосмический комплекс, транспортное машиностроение, электротехника и электроника, изделия для медицины и др.

В зависимости от области применения, материалы на основе полиэфиримидов можно поделить на три группы:

1. Изоляционные покрытия и пленки с высокой термостойкостью и низкой влаго- и газопроницаемостью.
2. Композиционные пресс-материалы и блочные изделия с высокой теплостойкостью, применяемые в узлах, на которые оказывают воздействие температурно-силовые поля.
3. Связующие термопластичные полиимиды, используемые для композиционных материалов и матричных смол.

В ЯГТУ ранее был разработан способ получения 4-(3-ацетамидофенокси)фталонитрила, основанный на реакции активированного ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле (4-НФН) на 3-ацетамидофенокси группу, протекавшей при нагревании в ДМФА в присутствии депротонирующего агента (схема 1).

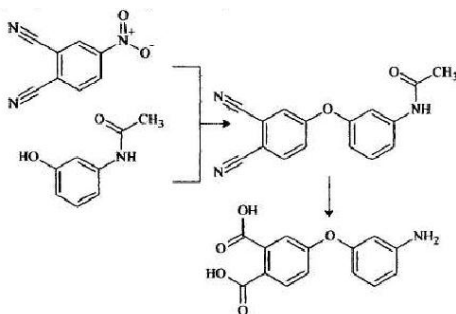


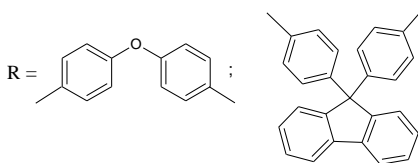
Схема 1

Щелочной гидролиз образовавшегося 4-(3-ацетамидофенокси)фталонитрила приводит к получению 4-(3-аминофенокси)фталевой кислоты (АФФК) [1], являющейся мономером АВ-типа. Аминофеноксифталевые кислоты интересны тем, что в их молекуле находятся одновременно два необходимых для поликонденсации фрагмента, с помощью которых может происходить образование имидного цикла – *орто*-дикарбоновая кислота и первичная аминогруппа.

Образцы синтезированных АФФК были переданы в ФГБУН ИСПМ им Н.С.Ениколопова РАН, где с использованием реакции гомополиконденсации из них были получены разнообразные полиэфиримиды: полиимиды [2], разветвленные сополиимиды [3], а

также звездообразные олигоимиды [4] и определены их важнейшие физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Звездообразные полимеры представляют собой разветвленные макромолекулы, отличающиеся простотой синтеза и ввода различных функциональных групп. Такие полимерные звезды (ПЗ) обычно получали методами полимеризации, а в ИСПМ им Н.С. Ениколопова РАН четырехлучевые олигомеры с лучами из полиэфиримидов были получены на основе реакции поликонденсации тетрафункциональных аминов (В4), синтезированных из 3,5-диаминобензойных кислот (ВОС-3,5-ДАБК) и 4,4'-оксиданилина, с мономером АВ-типа в расплаве бензойной кислоты [4] (схема 2).



$$n = k + l + m + p$$

Схема 2

В качестве мономера АВ-типа в этой реакции была использована синтезированная в ЯГТУ 4-(3-аминофеноксифталева) кислота (АФФК) **1**, которая, перейдя в аминокондиридную форму, участвовала в автополиконденсации с тетраамином **2**. При этом в зависимости от соотношения АФФК : тетраамин (10:1, 20:1, 40:1), удалось получить разную длину лучей в образующемся полимере. Увеличение молекулярной массы осуществляется за счет присоединения по концевым аминогруппам мономеров и олигомеров [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2259352 РФ. Способ получения аминокондиридных кислот / А.А. Кузнецов, П.В. Бузин, М.Ю. Яблокова, И. Г. Абрамов, А.В. Смирнов. Заявл. 30.12.2003. Оpubл. 27.08.2005. Бюл. №24. 9 с.
2. Пат. 2235738 РФ. Одностадийный способ получения полиимидов на основе аминокондиридных кислот / А.А. Кузнецов, П.В. Бузин, М.Ю. Яблокова, И.Г. Абрамов, А.В. Смирнов. Заявл. 19.02.2003. Оpubл. 10.09.2004. Бюл. №29. 6 с.
3. Пат. 2260017 РФ. Разветвлённые сополиимиды на основе 4,5-(бис-(3-аминофеноксифталева) кислоты и аминокондиридных кислот / А.А. Кузнецов, П.В. Бузин, М.Ю. Яблокова, И.Г. Абрамов, А.В. Смирнов. Заявл. 06.01.2004. Оpubл. 10.09.2005. Бюл. №25. 11 с.
4. Синтез тетрафункциональных ароматических аминов и звездообразных олигоимидов на их основе по схеме В4+АВ / А. Е. Солдатова, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, И. Г. Абрамов, А. А. Кузнецов // Изв. Академии наук. Сер. химическая. 2018. № 11. С. 2152 - 2154.

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ ГЛУТАТИОНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X-100

А.А. Каморина¹, С.В. Молодочкина², Д.В. Лошадкин²

Научный руководитель – **Д.В. Лошадкин**, канд. хим. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Установлено, что с уменьшением рН ингибирующая способность глутатиона снижается. Это, по-видимому, связано с тем, что в кислой среде частично дезактивируются функциональные группы ингибирования.

Ключевые слова: кинетика окисления, метиллинолеат, Тритон-Х-100, глутатион.

FEATURES OF BEHAVIOR OF GLUTATHIONE IN OXIDATION OF METHYL LINOLEATE IN MICELLES OF TRITON-X-100

A.A. Kamorina¹, S.V. Molodochkina², D.V. Loshadkin²

Scientific Supervisor - **D.V. Loshadkin**, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²P.G. Demidov Yaroslavl State University

It is established, that with decreasing ph the inhibitory ability of glutathione reduces. This seems to be due to the fact that functional inhibition groups are partially deactivated in the acidic environment.

Keywords: the kinetics of oxidation, methyl linoleate, Triton-X-100, glutathione

Разнообразные природные тиолы широко представлены в клетке и могут выполнять антиокислительные функции, например предотвращая окисление протеинов и взаимодействуя с пероксильными радикалами. Низкомолекулярные природные тиолы, такие как глутатион и цистеин, используются в качестве лекарственных средств. Так же глутатион является основным компонентом редокс-буферной системы клетки, поддерживающей в ней восстановительную среду [1].

Поскольку клеточные мембраны являются сложными гетерогенными системами, изучать влияние различных факторов принято на упрощенных моделях. Одной из наиболее популярных моделей является окисление метиллинолеата в мицеллах Triton X-100 [2]. Данная система представляет собой микрореакторы, в которых окисление в основном происходит внутри ядра мицеллы. Тем не менее для получения более объективных результатов в данных системах необходимо учитывать различные факторы, такие как число мицелл, рН среды, растворимость реагентов в водной и органической фазе.

Таким образом, цель настоящей работы – изучить действие глутатиона на радикально-цепное окисление метиллинолеата в мицеллах Triton X-100.

В данной работе представлены экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования ингибированного окисления метиллинолеата в мицеллах Triton X-100. Окисление проводили в деионизованной воде, растворах гидро- и дигидрофосфатов натрия при 37°C с использованием водорастворимого инициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамид)дигидрохлорида (AAPH). Для определения концентрации кислорода в системе использовался биологический кислородный монитор YSI-5300A (США).

Установлено, что с уменьшением рН ингибирующая способность глутатиона снижается. Это, по-видимому, связано с тем, что в кислой среде частично дезактивируются функциональные группы ингибирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Forman H. J.* Glutathione: overview of its protective roles, measurement, and biosynthesis / H.J. Forman, H. Zhang, A. Rinna / *Mol. Aspects Med.* 2009. Vol. 30. P. 1–12.
2. *Pratt D. A.* Free Radical Oxidation of Polyunsaturated Lipids: New Mechanistic Insights and the Development of Peroxyl Radical Clocks / D.A. Pratt, K.A. Tallman, N.A. Porter // *Accounts of chemical research.* 2011. Vol. 44. P. 458-467.

**ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
2-КАРБОКСИ-6-ГИДРОКСИ-2,5,7,8-
ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОХРОМАНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ
МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФА-
ТА НАТРИЯ**

С.М. Двойникова¹, С.В. Молодочкина², В.А. Мачтин¹

Научный руководитель – **В.А. Мачтин**, канд. хим. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Установлено, что значение стехиометрического коэффициента ингибирования f в системе с анионогенным ПАВ SDS значительно выше, чем в системе с неионогенным Triton X-100. С увеличением концентрации SDS увеличивается значение f , хотя додецилсульфат натрия не принимает участия в цепном процессе. Причиной таких различий, может быть не только разное число агрегации, но и то, что мицеллы SDS могут удерживать на своей поверхности ингибитор.

Ключевые слова: кинетика окисления, метиллинолеат, додецилсульфат натрия, Trolox.

**THE STUDY OF AN ANTIOXIDANT ACTIVITY
OF 2-CARBOXY-6-HYDROXY-2,5,7,8-
TETRAMETHYLBENZENECHROMANE IN OXIDATION
OF METHYL LINOLEATE IN MICELLES
OF SODIUM DODECYL SULFATE**

S.M. Dvoynikova¹, S.V. Molodochkina², V.A. Machtin¹

Scientific Supervisor - **V.A. Machtin**, Candidate of Chemical Sciences,
Assistant Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²P.G. Demidov Yaroslavl State University

It is established, that the value of stoichiometric inhibition coefficient f in the system of anionic surfactant SDS is much higher than in the system with non-ionogenic Triton-X-100. With increasing SDS concentration, the value of f increases, although sodium dodecyl sulfate does not participate in this chain process. The reason for these differences may be not only a different aggregation number, but also the fact that SDS micelles can hold on its surface inhibitor.

Keywords: the kinetics of oxidation, methyl linoleate, sodium dodecyl sulfate, Trolox.

Биологические процессы, сопровождающиеся разрушением клеточных мембран, происходят посредством перекисного цепного окисления. В природе существует немало соединений, которые тормозят нежелательные процессы. Одними из них являются соединения фенольного типа, которые взаимодействуют с перекисными радикалами. Например, синтетический аналог витамина Е – 2-карбокси-6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилбензохроман (Тгоlox) используется в методиках по оценке скоростей инициирования и обрыва цепей.

Для оценки антиоксидантной активности используются различные упрощённые модели перекисного окисления непредельных соединений. Наиболее подходящими моделями являются мицеллярные системы метиллинолеата [1]. В мицеллярных системах, в отличие от гомогенных, окисляемое вещество, инициатор и ингибитор находятся в разных фазах. Используемые поверхностно-активные вещества могут быть ионогенными и неионогенными, отличаться по числу агрегации, что влияет на распределение реагентов между фазами. Кроме того, режим окисления подобных систем является нестационарным. Известные методики для расчёта антиоксидантной активности не учитывают эти существенные особенности [2]. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение антиоксидантной активности 2-карбокси-6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилбензохромана с учётом особенностей системы метиллинолеат – додецилсульфат натрия.

В данной работе представлены экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования ингибированного окисления метиллинолеата в мицеллах додецилсульфат натрия. Окисление проводили в водном фосфатном буфере с $\text{pH} = 7,4$ при $37\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием водорастворимого инициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамид)дигидрохлорида (AAPH). Для определения концентрации кислорода в системе использовался биологический кислородный монитор YSI-5300A (США).

Установлено, что значение стехиометрического коэффициента ингибирования f в системе с анионогенным ПАВ SDS значительно выше, чем в системе с неионогенным Triton X-100. С увеличением концентрации SDS увеличивается значение f , хотя додецилсульфат натрия не принимает участия в цепном процессе. Причиной таких различий, может быть не только разное число агрегации, но и то, что мицеллы SDS могут удерживать на своей поверхности ингибитор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогинский В.А.* Кинетика цепного окисления метиллинолеата в мицеллярных водных растворах додецилсульфата натрия // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 4. С.521.
2. *Касаикина О.Т.* Окисление неионных поверхностно-активных веществ молекулярным кислородом / О.Т. Касаикина, Е.А. Менгеле, И.Г. Пластина // Коллоидный журн. 2016. Т. 78, № 6. С. 1-5.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С АНТРАХИНОНОВЫМИ ХРОМОФОРАМИ

Е.С. Тарасова, Т.А. Румянцева, Г.П. Шапошников

Научный руководитель - **Г.П. Шапошников**, д-р хим. наук,
профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет

Представлены данные по синтезу и идентификации нового нитрила-2-[[4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидро-1-антраценил]амино]-5-метилбензол-сульфокислоты натриевой соли, его комплексов с кобальтом и медью, а также несимметричнозамещенных фталоцианинов на его основе.

Ключевые слова: нитрил, хромофор, фталоцианины, синтез, спектральные свойства.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF METAL PHTHALOCYANINES WITH ANTHRAQUINONE CHROMOPHORS

E.S. Tarasova, T.A. Rumyantseva, G.P. Shaposhnikov

Scientific Supervisor - **G.P. Shaposhnikov**, Doctor of Chemical
Sciences, Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The data on the synthesis and identification of 2-[[4-(3,4-dicyanophenoxy)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-5-methyl-benzenesulfonic acid sodium salt, complexes with cobalt and copper, as well as asymmetrically substituted phthalocyanines based on it are presented.

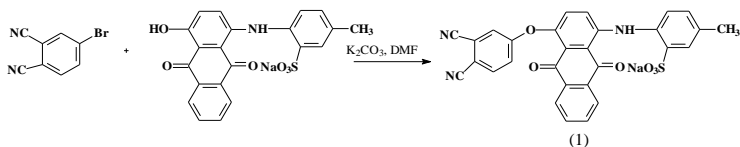
Keywords: nitrile, chromophore, phthalocyanines, synthesis, spectral properties.

Повышенный интерес к фталоцианинам (Pc) объясняется многообразием их интересных свойств и широких областей применения [1]. Важнейшей особенностью фталоцианинов является возможность их химической модификации, в частности, введение функциональных заместителей в бензольные кольца.

Одним из недостатков Рс является узость цветовой гаммы, поэтому вопросы, связанные с расширением диапазона светопоглощения важны и актуальны. Одним из путей в решении этой проблемы является введение в молекулу фталоцианина различных заместителей, имеющих собственную хромофорную систему.

В связи этим целью данной работы является синтез и исследование физико-химических свойств фталоцианинов с остатками антрахиноновых красителей различного строения.

На первом этапе работы нами впервые взаимодействием 4-бромфтalonитрила и фиолетового кислотного антрахинонового красителя в среде ДМФА синтезирован новый нитрил- 2-[[4-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидро-1-антраценил]амино}-5-метилбензолсульфокислоты натриевая соль (1) согласно схеме:



Синтезированное соединение (1) представляет собой порошок сиреневого цвета, который хорошо растворяется в органических растворителях (ДМСО, ДМФА, изопропиловый спирт, хлороформ). Идентификацию полученных соединений осуществляли с привлечением данных элементного анализа, а также ИК и электронной спектроскопии, масс-спектров (MALDI-TOF). Сравнивая ИК спектры исходных и целевых фталонитрилов, следует отметить сохранение полос, соответствующих валентным колебаниям нитрильной группы 2230-2240 см⁻¹, а также появление полос, характерных для колебания связей С=О, Аг-О-Аг и деформационных асимметричных и симметричных колебаний связей С-Н метильных групп [2].

При переходе от ДМФА к раствору щелочи в ЭСП (рис. 1) наблюдается батохромный сдвиг, связанный вероятно с процессом ионизации карбоксильных групп.

После проведения идентификации нитрила (1) мы приступили к выполнению следующей части нашей работы – синтезу и изучению физико-химических свойств соответствующих фталоцианинов.

На данном этапе работы синтезированы и идентифицированы металлокомплексы кобальта (2) и меди (3).

Получение металлофталоцианинов осуществлялось так называемым «нитрильным» методом. Замещенный фталонитрил тщательно растирали с безводным ацетатом кобальта (меди) и полученную смесь нагревали при 220-230 °С в течение 30 минут в присутствии мочевины и хлорида аммония.

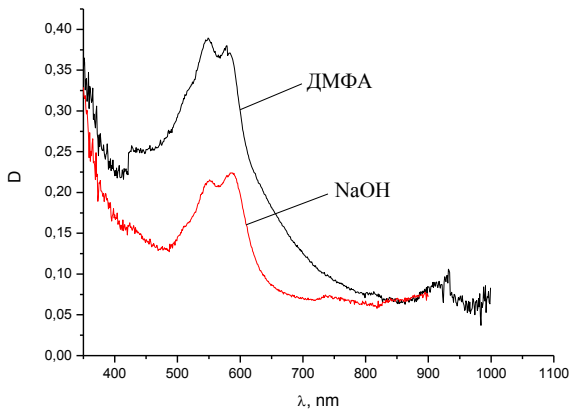
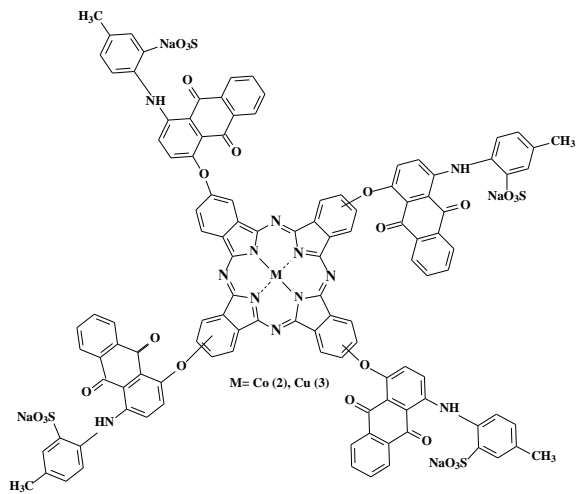


Рис. 1. ЭСП нитрила (1) в ДМФА и 10 %-ном р-ре NaOH

Очистка полученных комплексов проводилась колоночной хроматографией на силикагеле М 60, элюент- ДМФА.

Полученные фталоцианины (2;3) – темно-зеленые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО. Для идентификации полученных фталоцианинов использовали данные элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, масс-спектров (MALDI-TOF).

В ИК спектрах синтезированных соединений металлофталоцианинов сохраняются полосы поглощения, отмеченные в соответствующих фталонитрилах [2].



ЭСП синтезированных комплексов в ДМФА, характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области 660-680 нм [3], обусловленным π - π^* электронным переходом в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца (рис. 2).

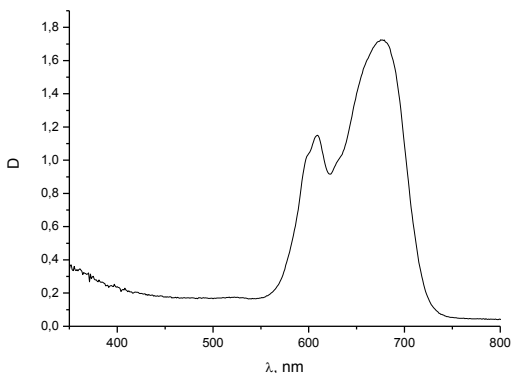


Рис. 2. ЭСП соединения (2), растворитель - ДМФА

Анализируя ЭСП полученных комплексов и сравнивая их со спектрами соответствующих МРС в органических растворителях, следует отметить bathochromное смещение Q-полосы, обусловленное введением заместителей в бензольные кольца и более размытый вид, связанный с ассоциацией.

Взаимодействием незамещенного нитрила и нитрила (1) в мольном соотношении 1:3 с безводным ацетатом кобальта получена смесь несимметричных замещенных металлофталоцианинов. Разделение и идентификация этих соединений является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.Е. Майзлиш, В.П. Кулинич. М.: URSS, 2013. 450 с.
2. Дайер Д.Р. Приложения спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. 163 с.
3. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений: Каталог / под ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: НИИТЭХим, 1989. 94 с.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Г.Г. Печенова, В.В. Саскевич, И.А. Великанова, Г.П. Дудчик

Научные руководители – **И.А. Великанова**, канд. хим. наук,
доцент; **Г.П. Дудчик**, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Методом твердофазных реакций были впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков состава $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ ($Ln = La, Pr$; $x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров – ферритов состава $Bi_{2-x}Ln_xFe_4O_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных образцов, измерена их электропроводность при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 и 700–1000 К.

Ключевые слова: феррит висмута, твердые растворы, мультиферроики, электропроводность.

SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF NEW MULTIFERROICS ON THE BASE OF BITHMUS FERRITE

G.G. Pechenova, V.V. Saskevich, I.A. Vialikanova, G.P. Dudchik

Scientific Supervisors – **I. A. Vialikanova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **G.P. Dudchik**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

Solid solutions of multiferroics $Bi_{1-x}Ln_xFeO_3$ ($Ln = La, Pr$; $x = 0.05; 0.1$) were synthesized by means of the solid-state reactions method using $Bi_{2-x}Ln_xFe_4O_9$ ($x = 0.2; 0.4$) as precursors and the oxide of Bi_2O_3 . The microstructure, IR-spectra depending on the firing temperature and firing time dependences of electrical conductivity at 470–1090 K for the solid solutions were investigated. The activation energy of electric conductivity of the obtained samples was measured at the temperature interval 360–520 and 700–1000 K.

Keywords: bithmus ferrite, solid solutions, multiferroics, electric conductivity.

В данной работе представлены результаты исследований условий синтеза твердых растворов сегнетомагнетиков (СМ), или, что то же самое, мультиферроиков (МФ) на основе феррита висмута BiFeO_3 и изучения их свойств, которые проведены на кафедре физической и коллоидной химии (в настоящее время – кафедра физической, коллоидной и аналитической химии) Белорусского государственного технологического университета. Работа выполнялась в рамках научного направления кафедры по изучению физических свойств магнитных, сегнетомагнитных и полупроводниковых наноструктурных пленочных материалов и разработке на их основе перспективных устройств для электронной и микроэлектронной техники.

Феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита, считается наиболее перспективным МФ, поскольку это одно из немногих соединений, в которых сочетание электрического и магнитного упорядочения наблюдается при рекордно высоких температурах [1]. При комнатных температурах в тонких (толщиной от десятков до сотен нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения магнитоэлектрического эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Однако исследование феррита висмута с целью установления оптимальных условий его синтеза и разработки на его основе материалов с требуемыми электромагнитными характеристиками оказалось связанным с целым рядом проблем, которые до настоящего времени не получили своего полного разрешения.

Одна из основных проблем связана с очень узким температурным интервалом существования BiFeO_3 и его термодинамической неустойчивостью. Твердофазный синтез этого соединения из оксидов висмута и железа сопровождается образованием двух сопутствующих фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Эти соединения также плавятся с разложением, но, в отличие от самого феррита висмута с узким интервалом его существования, концентрационные интервалы их кристаллизации весьма широки, что препятствует синтезу целевого продукта, свободного от примесей.

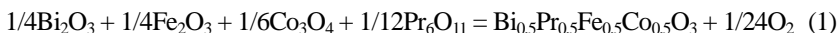
Другая проблема заключается в том, что МЭ-эффект наблюдается только у пленочных образцов BiFeO_3 . По причинам, которые обусловлены пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки BiFeO_3 и подробно обсуждены в работе [3], до сих пор не удалось наблюдать МЭ-эффект у объемных образцов феррита висмута

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным способом решения перечисленных выше проблем является получение твердых растворов на основе феррита висмута путем

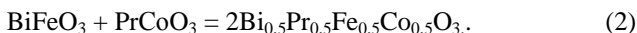
изовалентного замещения части катионов Bi^{3+} в феррите висмута BiFeO_3 катионами редкоземельных элементов.

В нашей работе исследовалась возможность синтеза новых МФ на основе феррита висмута BiFeO_3 именно в этом направлении – изучались условия получения твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, где Ln – атом редкоземельного элемента (La и Pr), а также твердых растворов, в которых одновременно часть ионов железа замещалась на атомы других металлов, например, на атомы кобальта. Идея стабилизации феррита висмута в условиях его синтеза путем частичного замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами кобальта реализовывалась различными способами.

Исследованы возможности твердофазного синтеза твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ непосредственно из оксидов соответствующих металлов по реакции



и из феррита висмута и кобальтита празеодима по реакции



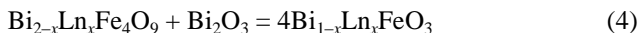
Методом рентгенофазового анализа было установлено [4], что получаемый при этом твердый раствор феррита загрязнен примесными фазами (3–5 %).

При синтезе незамещенного BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (силленита, в котором имеется 25-кратный избыток висмута по сравнению с железом), и оксида железа по реакции



удалось снизить температуру отжига с 850 до 800 °С и уменьшить содержание примесей до 3 % по сравнению с синтезом из оксидов [4].

Наиболее оптимальным оказался разработанный нами метод синтеза замещенного феррита висмута путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Ln = La, Pr; x = 0,2; 0,4) и оксида висмута Bi_2O_3 [5] по реакции



Соответствующие прекурсоры на основе муллита синтезировались предварительно из оксидов висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х.ч.») по методике, описанной в [5]. Идентификация предварительно синтезированных образцов прекурсоров и твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 проводилась путем рентгенофазового анализа.

Установлены оптимальные температурные и временные режимы обжига, при которых синтезированные образцы были однофазными и не содержали примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Поликристаллические образцы замещенных ферритов висмута составов $\text{Vi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Vi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Vi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Параметры элементарных ячеек синтезированных твердых растворов оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового феррита висмута ViFeO_3 .

Проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных твердых растворов $\text{Vi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Vi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Vi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$. Исследованы ИК-спектры поглощения в зависимости от температуры и продолжительности обжига образцов. Измерена их электропроводность при температурах от 470 до 1090 К, установлено, что ее величина при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастает примерно на три порядка. Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы являются полупроводниками *p*-типа.

В диапазонах температур, которые соответствуют линейным участкам зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$, определена энергия активации электропроводности. Для твердых растворов $\text{Vi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ величина энергии активации электропроводности составила 0,92–1,1 эВ в интервале температур 700–1000 К и 0,15–0,33 эВ для интервала температур 360–520 К, а для $\text{Vi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Vi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ соответственно 0,99–1,0 эВ (700–1000 К) и 0,09–0,13 эВ (360–520 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макоед И.И.* Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. *Wang J.* Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang , J.V. Neaton, H. Zhen // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. *Звездин А.К.* Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К. Звездин, А.П. Пятаков // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Синтез сегнетомагнетика ViFeO_3 из прекурсора $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А.А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Т.А. Шичкова, Г.Г. Эмелло // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
5. Синтез и структура твердых растворов $\text{Vi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Vi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, полученных из прекурсоров $\text{Vi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Vi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Vi_2O_3 /Л.А. Башкиров, Г.П. Дудчик, А.А. Глинская, И.А. Великанова // Труды БГТУ. 2016. № 3 (185): Химия и технология неорганич. в-в. С. 93–99.

УДК 54.06:663.64

СОСТАВ И СВОЙСТВА СЛАДКИХ ГАЗИРОВАННЫХ НАПИТКОВ

Ю.А. Ламова, Е.А. Смирнова

Научный руководитель - **Е.А. Смирнова**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследованы состав и свойства сладких газированных напитков - Coca-Cola, Pepsi, Mountain Dew. Определена кислотность, установлено наличие кофеина, ненатуральных красителей, консервантов. Установлено, что в данных напитках присутствуют вещества, способные разрушать хлорофилл в растениях. Показано влияние газированных напитков на организм человека.

Ключевые слова: сладкие газированные напитки, свойства, состав, кислотность, красители, консерванты.

COMPOSITION AND PROPERTIES SWEET CARBONATED DRINKS

Y. A. Lamova, E.A. Smirnova

Scientific Supervisor - **E.A. Smirnova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The composition and properties of sweet carbonated drinks - Coca-Cola, Pepsi, Mountain Dew. Acidity is defined, presence of caffeine, unnatural dyes, preservatives is established. It is established that in these drinks there are substances that can destroy chlorophyll in plants. The influence of carbonated drinks on the human body is shown.

Keywords: sweet carbonated drinks, properties, composition, acidity, dyes, preservatives.

Значение воды для человека трудно переоценить. Она необходима всему живому для поддержания жизни. Вода не просто жидкость, а питательная среда для клеток, которая выводит токсины, шлаки и излишки солей из организма. По мнению специалистов, причиной 80 % всех болезней человека является обезвоживание организма. Поэтому ежедневно следует выпивать достаточное количество чистой воды. Только чистой воде [1] под силу эффективно выполнять или

поддерживать все транспортные и обменные функции в организме. Однако природная чистая вода, содержащая в своём составе углекислый газ, встречается крайне редко.

В настоящее время в мире очень много различных напитков. Делятся они на две основные группы: минеральные и так называемые лимонады. Газированная вода представляет собой прохладительный напиток из минеральной или ароматизированной сладкой воды, насыщенной углекислым газом. Вода, которая продается в магазинах, газифицируется углекислотой искусственным путем. В таких напитках вреда намного больше, чем пользы. Врачи не рекомендуют пить ее маленьким детям, беременным и кормящим женщинам, а также людям, имеющим заболевания желудочно-кишечного тракта и страдающим ожирением, аллергией [2]. Если выпить один стакан такой воды залпом, происходит нарушение перистальтики – появляется вздутие, икота и метеоризм. Взрослому здоровому человеку небольшое количество газированной воды не повредит. Однако частое употребление сладкой газированной воды может неблагоприятно отразиться на здоровье.

Изобретатели усовершенствовали процесс смешивания сиропа и газированной воды, наладили контроль над качеством продукции, а также создали фирменные упаковки. Все химические добавки [3], внесенные в напитки для улучшения вкуса, запаха, цвета, а также консерванты, внесенные для увеличения срока годности продуктов, очень сильно влияют на здоровье человека. Прилавки наших магазинов невозможно представить без прохладительных безалкогольных напитков, наподобие лимонада, "колы" или "пепси". Официальный сайт кока-колы в России сообщает: «Ежедневно в мире потребляется свыше 162 млн. литров Coca-Cola». В 2014 году на конференции в Хабаровске «22 nd Annual Meeting of the Society for the Study of Ingestive Behavior» были представлены следующие факты. Ежегодно в мире умирают от диабета, спровоцированного сладкими напитками 133 тыс. человек, от рака — 6450 человек, от сердечно - сосудистых заболеваний - 45 тыс. человек.

Задачей настоящей работы являлось изучение свойств и состава сладких газированных напитков. Для исследования были взяты наиболее популярные напитки: Coca-Cola, Pepsi, Mountain Dew.

Наличие компонентов в этих напитках, указанных на этикетках, представлено в табл. 1.

В данной работе была определена кислотность указанных напитков по сравнению с природной (снежной) водой. Как показал эксперимент, для природной воды pH оказался равен 5, для Coca-Cola и Pepsi – 2, а для Mountain Dew – 3. Таким образом, самое большое содержание кислот в Coca-Cola и Pepsi. Фосфорная кислота способствует выведению из организма кальция, магния и цинка. Лимонная кислота делает зубную эмаль рыхлой, вызывает аллергию.

Таблица 1. Состав сладких газированных напитков

Состав	Coca-Cola	Pepsi	Mountain Dew
Сахар	+	+	+
Вода	+	+	+
Кофеин	+	+	+
E150a (краситель сахарный колер)	+	+	-
E102(синтетический краситель)	-	-	+
Натуральные ароматизаторы	+	-	-
Ароматизатор «Цитрусовые»	+	-	+
Регулятор кислотности ортофосфорная кислота	+	-	-
Регуляторы кислотности E330(лимонная кислота) E331(натриевая соль лимонной кислоты)	-	-	+
E538(ферроцианид кальция) – эмульгатор, осветлитель	-	+	-
E211(бензоат натрия) консервант	-	-	+

Определения содержания кофеина проводили смешиванием газированных напитков с оксидом магния в соотношении 1:1 и дальнейшем нагревании с образованием конденсата, после высыхания которого, образовывался белый налет на поверхности чашки Петри. Для идентификации кофеина использовали качественную реакцию с концентрированной азотной кислотой [4]. В результате окисления в составе Coca-Cola и Pepsi наблюдало образование амаиновой кислоты (тетраметилаллоксантина) желтого цвета, что указывало на наличие кофеина. В составе Mountain Dew кофеин не обнаружен.

Наличие ненатуральных красителей в составе исследуемых напитков определяли по интенсивности окраски активированного угля в результате адсорбции. Красители, входящие в состав газированных напитков, являются искусственными, так как хорошо адсорбируются в отличие от натуральных компонентов. Самое большое количество ненатуральных красителей обнаружено в напитке Mountain Dew.

Для обнаружения консервантов использовали процесс брожения сладких газированных напитков с дрожжами. В результате было установлено, что в течение часа изменений в растворах не произошло. Процесс брожения начался позже. Из этого следует, что во всех трех напитках присутствуют консерванты, которые подавляют реакции брожения углеводов и при этом углекислый газ не выделяется. Самое большое содержание консервантов наблюдалось в напитке Mountain Dew.

Эксперимент по определению формалина в изучаемых напитках проводили с использованием серной кислоты. Если на границе

соприкасающихся жидкостей образуется фиолетовое кольцо, то это доказывает наличие формалина. Во всех трех изученных напитках формалин не обнаружен.

В работе изучено влияние указанных напитков на листья растений. Для этого листья герани помещали на сутки в емкости с газированными напитками. Во всех случаях наблюдалось осветление цвета листа и изменение тургора листа. Лист становился мягким, рыхлым, в то время как в воде лист сохранял окраску и упругость. Следовательно, в составе данных напитков присутствуют вещества способные разрушать хлорофилл в растениях и способствуют выведению воды из клеток. Можно заключить, что при одновременном употреблении человеком растительной пищи, содержащей хлорофилл, и любого из этих напитков, происходит разрушение органических соединений и теряется питательная ценность продуктов

Таким образом, все компоненты, содержащиеся в сладких газированных напитках, влияют на организм человека. Влияние на здоровье у таких веществ различно – от безвредного до опасного, особенно для детей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: Постановление Гл. гос. сан. врача РФ от 1 мая 2010 года / СанПин 2.1.4.2580-10. Изм. № 2. М., 2010.
2. Энциклопедический справочник медицины и здоровья. М.: Русское энциклопедическое товарищество, 2004. 960 с.
3. *Сарафанова Л.А.* Пищевые добавки: энциклопедия. 2-е. изд. СПб.: Изд.-во Гиорд, 2004. 808 с.
4. *Зенкевич И.Г.* Аналитическая химия. В 3 т. Т.3. Химический анализ. М.: ИЦ Академия, 2010. 368 с.

ПРИРОДНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

А.М. Урядова, Е.А. Смирнова

Научный руководитель - **Е.А. Смирнова**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработана методика приготовления отваров растительного сырья, используемых в качестве природных индикаторов. Определены интервалы водородных показателей перехода окраски природных индикаторов, которые могут быть использованы в случае отсутствия специального оборудования.

Ключевые слова: растительные индикаторы, антоцианы, водородный показатель, методика приготовления индикаторов.

NATURAL INDICATORS

A.M. Uryadova, E.A. Smirnova

Scientific Supervisor - **E.A. Smirnova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

A method for the preparation of decoctions of plant materials used as natural indicators has been developed. The intervals of hydrogen indexys of the color transition of natural indicators, which can be used in the absence of special equipment, are determined.

Keywords: natural indicators, anthocyanins, hydrogen index, method of preparation of indicators.

Многие растительные пигменты изменяют свой цвет в зависимости от кислотности среды и могут служить индикаторами. В соответствии с титриметрическими методами, различают кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексонометрические и адсорбционные индикаторы. Природные индикаторы, как правило, относятся к кислотно-основным [1, 2].

Целью данной работы являлось определение интервалов pH перехода окраски отваров растительного сырья, что актуально в случае отсутствия специального оборудования при проведении различных

исследований. По окраске растений и её интенсивности, можно определить, например, наличие вредных веществ в атмосферном воздухе и почве или определить кислотность почвы на участке [3].

Химические природные соединения относятся к биофлавоноидам, которые придают растениям определенный оттенок и свойства. К ним относятся антоцианы, ксантофиллы, каротиноиды и другие. Красящими пигментами большинства растений являются гликозиды антоцианидов – антоцианы. Содержась в клеточном соке, они придают определенную окраску цветкам, плодам и листьям. Они содержатся в таких природных объектах как клубника, вишня, краснокочанная капуста, свекла, клюква, чёрная смородина и многие другие.

Антоцианы - это растительные гликозиды, то есть производные сахаров, в которых углеводная часть молекулы связана с неуглеводным радикалом. Антоцианы незначительно отличаются друг от друга, например, заместителями в фенольном ядре и углеводными частями молекулы (остатки глюкозы, галактозы). Разнообразие окраски антоцианов связано с тем, что в зависимости от кислотности среды происходит их структурные изменения. Антоцианы хорошо растворимы в воде и обладают хорошими индикаторными свойствами. Диапазон цветов изменяется благодаря наличию в растениях в основном трех моделей антоцианов. Они отличаются между собой числом гидроксо-групп: пеларгонидин (красный), цианидин (фиолетовый) и дельфинидин (синий). Пеларгонидин, цианидин и дельфинидин представляют собой пирилиевые соли, которые образуются при нагревании с разбавленными кислотами или в результате действия некоторых ферментов.

Существует ряд факторов, которые влияют на содержание антоцианов в сырье или продуктах. К ним относятся разбавление или концентрирование, кислотность среды (pH), температура, действие окислителей, ферментов, ионов металлов, продолжительность хранения.

Для получения природных индикаторов в данной работе использовали сахарные сиропы и замороженные ягоды черной смородины, клубники и клюквы. К растертым с сахарным песком ягодам добавляли несколько миллилитров спирта или воды и нейтрализовали экстракт мелом. При этом наблюдали окрашивание раствора, что являлось подтверждением отношения антоцианов к водорастворимым пигментам.

Изучение чувствительности проводили, определяя интенсивность контрастных изменений природных индикаторов в кислой и щелочной среде. При добавлении кислоты или щелочи, наблюдали, что из растительных индикаторов наиболее контрастные изменения получены у клюквы и, чёрной смородины. Следовательно, растительные индикаторы, полученные на основе клюквы и чёрной смородины, обладают высокой

чувствительностью. В то же время в результате эксперимента установлено, что не все вещества обладают ярко выраженными индикаторными свойствами.

Как известно, поверхность нашей кожи имеет слабокислую среду [4], что защищает ее от бактерий. На кожу влияют также стиральные порошки, моющие средства и другие вещества, имеющие щелочную среду. В данной работе проведено определение возможности использования природных индикаторов для характеристики свойств косметико-гигиенических и моющих средств. Была изучена реакция природных индикаторов на крем для рук, жидкое мыло и стиральный порошок. При использовании в качестве индикатора сиропа чёрной смородины окраска жидкого мыла и крема для рук стала розовой, что свидетельствовало о слабокислом характере среды. При добавления клюквенного индикатора к стиральному порошку окраска изменилась на темно-синюю, т.е. характер среды – щелочной.

К сожалению, почти все отвары природных индикаторов довольно быстро портятся, поэтому чаще используются более устойчивые спиртовые растворы. Кроме того, у природных индикаторов слишком широкий интервал изменения цвета. В то же время такие индикаторы экологически безопасны, и их можно приготовить и использовать в быту.

Таким образом, данные, полученные в ходе изучения растительных объектов, показали, что в плодах, листья и цветах растений содержатся красители (пигменты), которые обладают индикаторными свойствами. Растительные индикаторы можно получить из любого вида сырья (сахарного сиропа, свежих ягод) в виде отваров, вытяжек и сока. Растительные индикаторы, полученные на основе клюквы и чёрной смородины можно с успехом применять в качестве универсальных для определения характера среды слабокислых и слабощелочных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зенкевич И.Г.* Аналитическая химия. В 3 т. Т.3. Химический анализ. М.: ИЦ Академия, 2010. 368 с.
2. *Запрометов М.Н.* Основы биохимии фенольных соединений. М.: Высшая шк., 1974. 214 с.
3. *Меженский В.Н.* Растения-индикаторы. М.: ООО «Изд-во АСТ»; Донецк: «Сталкер», 2004. 76 с.
4. Антоцианы. Лечебные травы [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://travi.uvaga.biz/>.

УДК 628.31

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

А.О. Шамина, Т.Н. Судзиловская

Научный руководитель - **Т.Н. Судзиловская**, канд. хим. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Проведен анализ методов очистки сточных вод. Выполнен микробиологический анализ активного ила очистных сооружений отдельных районов Ярославской области после аэробной очистки сточных вод.

Ключевые слова: сточные воды, коагулянты, флокулянты, сорбенты, флотация, флоктация, аэробные и анаэробные методы.

THE ANALYSIS OF WASTEWATER TREATMENT METHODS

A.O. Shamina, T.N. Sudzilovskaya

Scientific Supervisor – **T.N. Sudzilovskaya**, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The analysis of wastewater treatment methods has been carried out as well as microbiological analysis of the activated sludge from wastewater treatment plants in selected areas of the Yaroslavl region after aerobic treatment of wastewater.

Keywords: wastewater, coagulants, flocculants, sorbents, flotation, floctation, aerobic and anaerobic methods.

Сточные воды – это пресные воды, представляющие собой отходы бытовой и производственной деятельности человека и изменившие в результате свои свойства. В них содержатся загрязнения органического происхождения и минеральные вещества, которые могут представлять опасность, поскольку многие из них содержат токсичные вещества.

Различают бытовые, атмосферные и производственные сточные воды. Загрязняющие вещества могут находиться в них в виде механических примесей, растворённом и коллоидном состояниях.

Для оценки содержания растворимых органических загрязнений используют значения биологической потребности в кислороде (БПК) и

химической потребности в кислороде (ХПК). Бытовые сточные воды имеют БПК = 100-400 мг/л, а ХПК = 150-600 мг/л. При хранении они способны загнить через 12–24 ч (при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

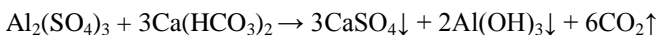
Для очистки сточных вод использует физико-механические, физико-химические, химические и биохимические методы. При выборе технологической схемы очистки применение этих методов может варьироваться в зависимости от состава сточных вод и необходимой степени очистки воды.

Физико-химические методы обычно применяются для очистки воды от биологически трудно окисляемых или не окисляемых загрязнений. Их преимуществами является:

- возможность очистки воды от любых видов загрязнений в непрерывном или периодическом режиме работы;
- возможность легко изменять систему очистки воды при изменении параметров поступающей воды или требований к степени ее очистки.

Одним из физико-химических методов является очистка производственных сточных вод с использованием *коагулянтов* и *флокулянтов*. Механизм действия коагулянтов и флокулянтов заключается в увеличении размера частиц за счет их агрегации. Коагулянт вызывает сжатие двойного электрического слоя, что сокращает расстояние между частицами и усиливает межмолекулярное притяжение между ними. Флокулянты (крахмал, силикагель и др.) усиливают процесс коагуляции. Данный вид очистки применяется для извлечения из воды коллоидных и тонкодисперсных загрязнений с дисперсностью менее 100 мкм. Это могут быть гидрофобные (нефтепродукты, жиры) или гидрофильные (гумусовые вещества, белки и др.) органические соединения, а также минеральные примеси.

В качестве коагулянтов наиболее часто используют соли алюминия и железа. Например, сульфат алюминия взаимодействует с содержащимися в воде гидрокарбонатами, образуя гидроксид алюминия:



Одним из способов глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ является *сорбция*. Сорбционные методы очистки сточных вод наиболее экологически чистые и высокоэффективные. При выборе материала для доочистки сточных вод оцениваются, в первую очередь, его дисперсность, пористая структура, химический состав. В качестве сорбентов применяют различные искусственные и природные пористые материалы. Для поглощения загрязнений сточных вод необходимы достаточно мелкопористые сорбенты, например активированные угли. Воды, подвергнутые

сорбционной очистке, могут использоваться в системе оборотного водоснабжения.

Для удаления из сточных вод нерастворимых веществ с развитой поверхностью и мало отличающихся от воды по плотности используется метод флотации. После освобождения сточных вод от осаждающихся и всплывающих примесей в отстойниках, жириловушках дальнейшую очистку проводят флотацией.

Сущность флотации заключается в том, что создается тонкая суспензия из взвешенных частиц загрязнений, которую насыщают пузырьками воздуха. Гидрофобные частицы прилипают к пузырькам воздуха и всплывают вместе с ними на поверхность очищаемой воды.

В очистке производственных сточных вод все шире используется *флоктация*, представляющая собой сочетание флокуляции и флотации.

Кроме химических методов для очистки сточных вод применяется *биохимический метод*. Он основан на способности микроорганизмов использовать в качестве источников питания разнообразные органические соединения, подвергая последние биохимическим превращениям.

Существуют аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Аэробный метод основан на использовании аэробных групп микроорганизмов, для жизнедеятельности которых требуется постоянный приток кислорода и температура 20-40 °С. В случае анаэробной очистки микроорганизмы культивируются в активном иле или биопленке, и биохимические процессы протекают без доступа кислорода. Аэробные процессы биохимической очистки могут протекать в природных условиях и в искусственных сооружениях. Искусственными сооружениями являются аэротенки и биофильтры разной конструкции. Перед использованием воды, очищенной биологическим методом, в системе технического водоснабжения ее обрабатывают хлором.

В настоящей работе были исследованы пробы активного ила с очистных сооружений отдельных районов Ярославской области (микрорайонов «Волжский» и «Копасово», поселка ГЭС).

На очистные сооружения мк/р-на «Волжский» поступают не только бытовые, но и производственные воды с ОДК – Газовые турбины. Сточные воды поступают первоначально в усреднитель, где они смешиваются, затем направляются в песколовку для освобождения сточных вод от тяжелых примесей минерального происхождения с размером частиц 0,25–1 мм. Из песколовки песок отводится в песковую карту, а жидкость поступает в первичные отстойники, где освобождается от более мелких взвесей. Далее вода направляется в аэрофильтр (биофильтр). В нем происходит биохимическая очистка. Воздух подается в фильтр под давлением в пространство между щелистым и истинным

дном при помощи вентиляторов. Поверхность аэрофильтров равномерно орошается определенным количеством сточной жидкости с помощью специальных распределительных устройств. В аэрофилтрах располагаются камни активного ила, на них находятся разнообразные микроорганизмы. Из аэрофильтров вода поступает во вторичные отстойники, из которых осадок поступает в иловую карту. Там его подсушивают. Во вторичные отстойники поступает хлор, который должен находиться в воде не менее часа. После этого вода выпускается в р. Волга.

На очистных сооружениях поселка ГЭС биохимическая очистка производится в аэротенках, в которых активный ил, представляющий собой скопления зооглейных бактерий, должен находиться во взвешенном состоянии. Для поддержания нормальной жизнедеятельности бактерий в аэротенки непрерывно подается воздух. Очищенная вода подается на установку ультрафиолета, а оттуда в р. Шексна.

Микробиологический анализ проб активного ила показал наличие в их составе следующих микроорганизмов: простейшие - инфузории туфельки, стилонихии, спириостомум, фронтонии, сувойки, арцеллы, аскеназии; серные бактерии – тионовые бактерии; круглые черви – коловратки; кольчатые черви – аэлозомы; тихоходки; членистоногие – водяные клещи. Через год провели аналогичные исследования активного ила. Сравнение с ранее полученными данными показало изменение количества и качества микроорганизмов.

Состав сточных вод влияет на характер биохимических процессов и качество активного ила. Анализ их в настоящее время имеет важное значение, поскольку появляется возможность использования данного продукта в качестве удобрений, кормовых добавок или сырья для получения ферментов, витаминов и пр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гетманцев С.В.* Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С.В. Гетманцев, И.А. Нечаев, Л.В. Гандурина. М.: АСВ, 2008. 271 с.
2. *Филатова Е.Г.* Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. №2. С. 97-104.
3. Биологическая очистка сточных вод [Электронный ресурс]: Транснациональный экологический проект. Режим доступа http://hydropark.ru/projects/biological_treatment.htm

УДК 546.722/723-44

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Л.О. Жаворонкова, Л.Г. Аниканова

Научный руководитель – **Л.Г. Аниканова**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются реологические характеристики образцов оксида железа. Показано влияние температуры приготовления образцов гематита на его пористую структуру и распределение частиц оксида железа по размерам.

Ключевые слова: реологическая структура, пористая структура, размер частиц, оксид железа, гематит, температура приготовления.

RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF IRON OXIDE

L.O. Zhavoronkova, L.G. Anikanova

Scientific Supervisor - **L.G. Anikanova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Rheological characteristics of iron oxide samples are considered. The effect of the temperature of preparing hematite samples on its porous structure and the distribution of iron oxide particle size is shown.

Keywords: rheological structure, porous structure, particle size, iron oxide, hematite, cooking temperature.

Железооксидные катализаторы, промотированные оксидами щелочных металлов, являются наиболее эффективными из всего класса активных каталитически активных систем в реакциях дегидрирования алкилароматических углеводородов [1]. Они отличаются способностью работать непрерывно без регенерации в течение 18000...20000 часов.

Основными стадиями синтеза катализатора являются:

- смешение исходных компонентов с добавлением растворителя (H_2O);
- экструдирование;
- сушка на воздухе;

- прокалка на воздухе с последующей термообработкой в водяном паре;

- активационная разработка с постепенным восстановлением катализатора в условиях, приближающихся к реальному режиму работы контакта.

Анализ литературных данных и результаты наших исследований позволяют предположить, что характеристики оксида железа, относящиеся к различным иерархическим уровням структуры (кристаллографической структуре, тонкой кристаллической структуре и реологической структуре порошка), влияют на свойства катализатора на каждой из стадий приготовления. Вероятно, на первых стадиях приготовления катализатора наиболее важными являются поверхностные свойства оксида железа, определяющие степень гомогенизации пасты. Однако эти свойства не могут однозначно определять реологические параметры конечного продукта. Следует отметить, что прокалка на воздухе играет наиболее важную роль в формировании керамической структуры образца катализатора.

По данным [1] предпочтительным методом получения оксидов железа, используемых для приготовления катализаторов дегидрирования, является термическое разложение соединений двухзарядного железа. Оксид железа, полученный из гидроксида, не пригоден для приготовления промышленного катализатора, так как образуется очень мелкодисперсный порошок с высокой степенью неупорядоченности структуры. Такой образец требует дополнительной механической и термической обработки. Другие соли, также позволяющие получить гематит, не используют для приготовления промышленных катализаторов, вследствие образования высокодисперсных оксидов, что приводит к низкой избирательности катализатора. Некоторые соединения железа, например хлориды и нитраты, не удаётся разложить до высокой степени превращения. Они оказываются загрязнены хлорид-ионами или содержат избыточный решеточный кислород. Для приготовления железоксидных катализаторов дегидрирования в качестве исходных солей кислородосодержащих кислот используются сульфаты, карбонаты железа (II), а также пигментные оксиды железа, прекурсором для которых служат алкоголяты [2, 3].

Формирование пористой структуры железоксидного катализатора дегидрирования происходит на стадии прокаливании исходных соединений. Основой катализатора является гематит. Морфология и дефектность частиц основного компонента $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оказывают определяющее влияние на формирование прочностных характеристик, развитой удельной поверхности и термостабильности пористой структуры катализатора. Указанные параметры могут меняться в

противоположных направлениях в зависимости от выбранного режима синтеза. Таким образом, необходима оптимизация условий приготовления катализатора, предусматривающая одновременное рассмотрение фазового состава, тонкой кристаллической структуры и динамики изменения реологических характеристик катализатора в процессе приготовления и эксплуатации. Представляется целесообразным рассмотреть реологических параметров исходных образцов оксида железа с целью прогнозирования динамики их изменения в процессе синтеза катализатора.

Размер частиц гематита зависит от природы исходного соединения железа, которая в свою очередь обуславливает температуру формирования оксида железа, и от условий термического разложения исходной соли, т.е. от того насколько температура синтеза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ превышает температуру начала формирования гематита.

Если температура приготовления образцов гематита значительно превышает температуру начала формирования гематита данной химической предыстории, то образуется высокая концентрация зародышей, и происходит их активный рост. Увеличение температуры термообработки образцов приводит к укрупнению частиц при их спекании. Все это может приводить к уменьшению количества мелких пор. И общему перераспределению пор по размерам.

Кроме того, важными параметрами является скорость удаления газообразных продуктов в ходе термообработки. Исходная степень неупорядоченности кристаллической решетки гематита в значительной мере определяет физико-механические характеристики гранул контакта. Распределение частиц по размеру влияет на каталитические свойства, обуславливая долю эффективных пор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дворецкий Н.В.* Генезис промотированных железооксидных катализаторов дегидрирования / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Анканова. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. 112 с.
2. *Ламберов А.А.* Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим» / А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов. Казань: Изд.-во Казанского (Приволжского) федерального ун-та. 2012. 404 с.
3. Кинетические закономерности растворения оксидов железа различной термической и химической предыстории в соляной кислоте / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Анканова, З.Г. Малышева, Г.Н. Кошель // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75, №8. С. 1233-1236.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛИФЕРРИТОВ КАЛИЯ

Н.Р. Маликов, М.А. Морева, Н.В. Дворецкий

Научный руководитель – **Н.В. Дворецкий**, д-р хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

С целью выяснения механизма влияния добавок ионов металлов различной природы и зарядности на электронную проводимость материала были синтезированы полиферриты калия типа β'' -глинозема состава $K_2Fe^{II}Fe^{III}_{10-q}Ln_qO_{17}$, где $q = 0, 1 \dots 1, 0$, $Ln - Sm, Y, K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}M_qO_{17}$, где $q = 0, 1 \dots 1, 0$, $M - Zr, Ce$, и $K_2Fe^{II}_{1-q}Me_qFe^{III}_{10}O_{17}$, где $q = 0, 1 \dots 1, 0$, $Me - Mg, Zn$. Помимо этого приведено сравнение для детального рассмотрения проявляемых эффектов, производимых легирующими добавками на систему в целом.

Ключевые слова: электронная проводимость полиферритов калия типа β'' -глинозема, легирующие добавки, зарядовая компенсация.

ELECTRONIC CONDUCTIVITY OF DOPED POTASSIUM POLYFERRITES

N.R. Malikov, M.A. Moreva, N.V. Dvoretiskii

Scientific Supervisor – **N.V. Dvoretiskii**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

In order to find out the mechanism of the effect of metal ion dopants of different nature and charge on electronic conductivity of the material, potassium polyferrites of the β'' -alumina type $K_2Fe^{II}Fe^{III}_{10-q}Ln_qO_{17}$, where $q = 0, 1 \dots 1, 0$, $Ln - Sm, Y, K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}M_qO_{17}$, where $q = 0, 1 \dots 1, 0$, $M - Zr, Ce$, and $K_2Fe^{II}_{1-q}Me_qFe^{III}_{10}O_{17}$, where $q = 0, 1 \dots 1, 0$, $Me - Mg, Zn$, were synthesized. In addition, a comparison is given for detailed consideration of the effects shown by the dopants on the system as a whole.

Keywords: electronic conductivity of potassium polyferrite of the β'' -alumina type, dopants, charge compensation.

В настоящее время большое внимание уделяется целенаправленному модифицированию каталитически активных полиферритов калия легирующими добавками. Действие данных добавок

определяется их количеством и природой. Эффект, производимый добавками, может быть двойственным. Например, улучшая такие эксплуатационные характеристики, как термическая стабильность пористой структуры, коррозионная устойчивость, невосприимчивость к каталитическим ядам, модификаторы могут негативно сказаться на каталитических свойствах ферритных систем. Таким образом, возникает необходимость тестирования целого комплекса характеристик модифицированного катализатора, что требует больших затрат времени, использования сложного и дорогостоящего оборудования.

Для ускорения процесса исследования, оптимизации затрат необходим поиск представительных параметров, наиболее адекватно характеризующих то или иное свойство материала. Электронный обмен в полиферритной решётке является необходимым условием для проявления материалом высокой каталитической активности в реакциях дегидрирования, что соответствует одному из основных положений теории сдвоенных центров. Одним из наиболее чувствительных индикаторов соотношения железа (2) и железа (3) в структуре полиферрита является его электронная проводимость.

С целью выяснения механизма влияния добавок ионов металлов различной природы и зарядности на электронную проводимость материала были синтезированы полиферриты калия типа β "-глинозема состава $K_2Fe^{II}Fe^{III}_{10-q}Ln_qO_{17}$, где $q=0,1\dots1,0$, Ln – Sm, Y, $K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}MqO_{17}$, где $q=0,1\dots1,0$, M – Zr, Ce, и $K_2Fe^{II}_{1-q}Me_qFe^{III}_{10}O_{17}$, где $q=0,1\dots1,0$, Me – Mg, Zn. Электронную проводимость таблетированных образцов измеряли при 570 K на постоянном токе, используя установку комплексного импеданса.

Мнения большинства исследователей сходятся в том, что перескок электрона в рассматриваемой системе происходит между ионами $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, что и обеспечивает относительно высокий уровень электронной проводимости. Селективность действия катализатора в решающей степени определяется соотношением трёх- и двухзарядного железа в поверхностных слоях. Большая доля железа (3) обеспечивает высокую конверсию, но растёт и крекирующая активность катализатора, что сопровождается заметным падением селективности. При этом наблюдается повышение выхода побочных продуктов и интенсивное образование углеродистых отложений на поверхности катализатора. Низкая доля железа (3) свидетельствует о перевосстановлении катализатора, приводит к снижению каталитической активности и в итоге – к разрушению каталитически активного компонента.

Ранее было показано, что соотношением различных зарядовых форм железа можно управлять в широких пределах не только за счёт изменения окислительно-восстановительных свойств атмосферы, но и

путём введения различных добавок в структуру основного каталитически активного компонента – полиферрита калия типа β'' -глинозёма.

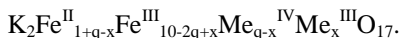
По нашим данным, максимальной электронной проводимостью обладают полиферриты, легированные четырёхзарядными ионами циркония и церия.

Возрастание проводимости по сравнению с нелегированным образцом ($q=0$) можно объяснить, скорее всего, компенсационным увеличением содержания двухзарядного железа при введении в систему четырёхзарядного иона, что подтверждается химическим анализом.

Полнота зарядовой компенсации определяет термодинамическую устойчивость структуры и выражается формулой $K_2Fe^{II}_{1+q}Fe^{III}_{10-2q}Me_q^{IV}O_{17}$

Введение добавок иттрия вызывают снижение электронной проводимости. Трёхзарядные ионы редкоземельного элемента, внедряясь в цепь передачи электронов $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, затрудняют обмен и приводят к падению исследуемого показателя.

«Самариевый» образец демонстрирует незначительное уменьшение электронной проводимости. Это связано с возможностью восстановления части трёхзарядного самария до Sm^{2+} . То есть происходит видоизменение механизма зарядовой компенсации, схожее с тем, что имеет место для «цериевого» образца:



Эту разновидность можно назвать «подвижным равновесием зарядовой компенсации», когда концентрация двухзарядного железа зависит от зарядового состояния данной легирующей добавки.

Сопоставимый по величине с «иттриевым», но более глубокий спад электронной проводимости наблюдается для образцов, легированных двухзарядными ионами. Этот факт объясняется принципиально другим механизмом зарядовой компенсации, который описывается эмпирической формулой:



Происходит замещение двухзарядного железа в полиферрите на двухзарядные ионы близкого размера, что приводит к образованию наиболее стабильной модификации β'' -фазы, структура которой стремится к идеальной с точки зрения кристаллографии. Указанная модификация обладает минимальной электронной проводимостью, так как практически полностью отсутствует возможность электронного обмена. В то же время стабильность и малодефектность структуры данного соединения предполагает низкую каталитическую активность.

Таким образом, измеряя электропроводность, можно быстро получить информацию о свойствах полиферрита, не проводя

каталитических испытаний. Это весьма интересно при постановке эксперимента по выбору модификаторов и проверке теоретических положений концепции фиксированной базовой структуры. Указанные комплексные эксперименты предполагают большие объёмы каталитических испытаний, и использование относительно легко получаемых представительных параметров, позволяющих оценить будущую дегидрирующую активность, весьма благоприятно скажется на сроках выполнения работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дворецкий Н.В. Устойчивость калий-цезиевых ферритных систем, легированных редкоземельными металлами / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. №. 1. С. 31-35.
2. Haglesan A. Modeling of ethylbenzene dehydrogenation catalyst deactivation on an industrial scale / A. Haglesan, R. Alizadeh, E. Fatehifar // Pet. Sci. Technol. 2016. V. 34, N 6. P. 499-504. DOI: 10.1080/10916466.2015.1126603
3. Аниканова Л.Г. Стабилизация щелочных промоторов в структуре железооксидных катализаторов дегидрирования / Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий // Катализ в пром-ти. 2012. Т. 12, № 4. С. 18-23. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-4-18-23.

УДК 546.722/723-44

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИФЕРРИТОВ КАЛИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

М.В. Шиянов, Н.В. Дворецкий

Научный руководитель – **Н.В. Дворецкий**, д-р хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

С целью выяснения способа размещения легирующих агентов и механизма их влияния на коррозионную стойкость были синтезированы образцы полиферритов калия с добавками двухзарядных катионов металлов, относящихся к s- и d-семействам элементов. Показано влияние природы, размера и мольной доли легирующих ионов на устойчивость полиферритов к воздействию агрессивной окружающей среды.

Ключевые слова: полиферриты калия, коррозионная стойкость, легирование, двухзарядные ионы.

CORROSION RESISTANCE OF POTASSIUM POLYFERRITES DOPED BY TWO-CHARGED CATIONES

M.V. Shiyanov, N.V. Dvoretzkii

Scientific Supervisor – **N.V. Dvoretzkii**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

In order to clarify the method of placement of alloying agents and the mechanism of their influence on corrosion resistance, samples of potassium polyferrites were synthesized with the addition of doubly charged metal cations belonging to the s- and d-families of elements. The effect of the nature, size, and molar fraction of doping ions on the stability of polyferrites to the effects of an aggressive environment is shown.

Keywords: potassium polyferrites, corrosion resistance, doping, doubly charged ions.

Полиферрит калия со структурой типа β'' -глинозёма является базовым активным компонентом катализаторов дегидрирования алкилароматических и олефиновых углеводородов [1]. Катализатор эксплуатируется при температурах около 600 °С в агрессивной атмосфере перегретого водяного пара, что со временем приводит к потере щелочного

промотора – калия, и как следствие, к снижению активности контакта. Кроме того, каталитически активная фаза для продолжительного и эффективного функционирования должна быть устойчива к действию каталитических ядов [2]. В связи с этим проблема повышения коррозионной стойкости полиферрита весьма актуальна.

С целью выяснения способа размещения легирующих агентов и механизма их влияния на коррозионную стойкость были синтезированы образцы полиферритов калия с добавками двухзарядных катионов металлов, относящихся к *s*- и *d*-семействам элементов. Варьировали размер катионов, долю введённых добавок изменяли в широком диапазоне. Для данных образцов измеряли электронную проводимость, коррозионную устойчивость. Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгеновской дифрактометрии.

Установлено, что при увеличении доли легирующих двухзарядных ионов Mg, Ni, Zn происходит падение электронной проводимости полиферрита калия типа β"-глинозема.

Ранее было показано, что падение электронной проводимости связано со снижением концентрации двухзарядного железа в полиферритной системе [2]. Вследствие этого увеличивается расстояние между двух- и трехзарядными ионами железа, что вызывает падение интенсивности электронного обмена между Fe^{2+} - Fe^{3+} .

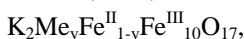
Двухзарядное железо располагается в шпинелеподобном блоке в позиции Биверса – Росса. Эта позиция, которая находится вблизи ион проводящего слоя. Таким образом, двухзарядные ионы Mg, Ni, Zn, размер которых сопоставим с радиусом Fe^{2+} , могут входить в шпинелеподобный блок и замещать указанное железо в этих позициях.

В свою очередь, введение двухзарядных ионов Ca и Sr в структуру полиферрита практически не оказывало воздействия на электронную проводимость. Это значит, что данные легирующие ионы не способны замещать двухзарядное железо. Можно предположить, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не входят в шпинельный блок, а размещаются в межблочном пространстве или создают отдельную фазу. Но в нашем случае отдельной фазы не появилось. Это было определено с помощью рентгенофазного анализа, который подтвердил образование однофазной системы.

Полученные данные также можно объяснить, учитывая тот факт, что верхний предел изоморфной замещимости в октаэдрической пустоте, при котором легирующие ионы могут входить в состав шпинелеподобного блока, составляет $0,99\text{Å}$ [2]. Указанный предел был определен с помощью кристаллографических расчетов плотнейшей шаровой упаковки кислородных ионов: $1,36 \cdot 0,73 = 0,9928\text{Å}$, где $1,36\text{Å}$ – радиус иона O^{2-} , $0,73$ – верхний предел замещимости для октаэдрической пустоты.

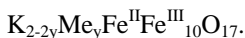
Таким образом, если рассматривать величину радиусов легирующих двухзарядных ионов Mg, Ni, Zn, то она меньше данного предела и, следовательно, ионы могут входить в шпинелеподобный блок. Этого нельзя сказать об ионах Ca^{2+} и Sr^{2+} , радиусы которых превышают предел изоморфной заместимости. Поэтому размещение данных ионов, при котором будет сохраняться целостность структуры, возможно, как упоминалось выше, только в межблочном пространстве.

Полученные результаты позволяют утверждать, что механизм зарядовой компенсации полиферрита калия, легированного двухзарядными ионами с радиусами меньше $0,99 \text{ \AA}$, можно представить как



где Me - двухзарядные ионы Mg, Ni, Zn, что согласуется с ранее полученными данными.

При легировании двухзарядными ионами кальция и стронция данный механизм не работает, что приводит к образованию двухфазной системы. Поэтому вышеописанный механизм нельзя использовать для систем, радиусы ионов которых превышают верхний предел изоморфной заместимости в октаэдрической пустоте. Однофазная система реализуется, если соотношение компонентов удовлетворяет формуле



То есть предложен другой механизм зарядовой компенсации, который учитывает то предположение, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} входят в межблочное пространство, замещая ионы калия:

Эти формулы отражают различные механизмы зарядовой компенсации в полиферрите калия, а также различные способы размещения легирующей добавки в структуре.

Одной из важнейших характеристик катализатора, определяющей срок его службы, является коррозионная стойкость. Именно она зачастую страдает при попытке придания гранулам катализатора механической прочности и термостабильности путём введения добавок двухзарядных ионов.

Химическую устойчивость полиферритов оценивали по специально разработанной методике [3].

Она предполагает определение динамики потери щелочного металла полиферритом под воздействием углеводорода, содержащего высокую концентрацию агента, вызывающего разрушение активных центров, т.е. каталитического яда. Концентрация анионов хлора подбиралась таким образом, чтобы эмиссия щелочного металла из решетки полиферрита протекала с заметной скоростью. Хлорид-ионы вводились в испаритель для приготовления смеси этилбензол-водяной пар в виде соляной кислоты [4].

Химическая устойчивость полиферрита калия в случае, когда в качестве легирующего иона выступает Ca^{2+} или Sr^{2+} , увеличивается.

Вероятно, входя в межблочное пространство, данные ионы препятствуют эмиссии щелочного металла. Это может быть связано с тем, что двухзарядные ионы прочно закрепляются в катионпроводящем слое межблочного пространства, тем самым уменьшая подвижность катионов калия.

Относительная устойчивость β'' -полиферрита выше в случае легирования ионом стронция, по сравнению с образцом с добавками кальция. Вероятно, это связано с размерным фактором, то есть чем больше будет радиус вводимого иона, тем значительно увеличится химическая устойчивость. Можно предположить, что похожий эффект легирования будет достигаться и для двухзарядного иона бария, который находится в подгруппе кальция и стронция.

Цинк индифферентен, то есть он никак не влияет на полиферритную систему в отношении эмиссии щелочного промотора и поэтому его введение нецелесообразно, а вот добавки магния и никеля заметно ухудшают химическую устойчивость.

Крупные катионы с постоянным зарядом +2 кальция и стронция, перспективны в качестве добавок, повышающих механическую прочность и термостабильность гранул катализатора, так как химическая устойчивость контакта не только не падает, но даже повышается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дворецкий Н.В.* Типы активных центров на поверхности промотированного железоксидного катализатора / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова, З.Г. Мальшева // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2018. Т. 61, №.6. С. 61-68.
2. *Аниканова Л.Г.* Стабилизация щелочных промоторов в структуре железоксидных катализаторов дегидрирования / Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий // Катализ в пром-ти. 2012. Т. 12, № 4. С. 18-23. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-4-18-23.
3. *Дворецкий Н.В.* Устойчивость калий-цезиевых ферритных систем, легированных редкоземельными металлами / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56, №. 1. С. 31-35.
4. *Дворецкий Н.В.* Устойчивость полиферритов калия и цезия / Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканова // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2011. Т. 54, № 9. С. 64-66.

УДК 666.1.001.5

ВЫСОКОСВИНЦОВЫЕ СОСТАВЫ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ

В.А. Малявская, А.Г. Сидоревич, М.В. Дяденко

Научный руководитель – **М.В. Дяденко**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлены результаты разработки составов высокосвинцовых радиозащитных стекол, предназначенных для ослабления воздействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Ключевые слова: электромагнитное излучение, радиозащитное стекло, коэффициент стоячей волны, показатель ослабления, температурный коэффициент линейного расширения.

HIGH-LEAD ELECTROMAGNETIC SHIELDING GLASS COMPOSITIONS

V.A. Malyavskaya, A.G. Sidorevich, M.V. Dyadenko

Scientific Supervisor – **M.V. Dyadenko**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

Results of development of alkali-free electromagnetic shielding glass compositions to reduce the impact of electromagnetic radiation in the microwave range are presented.

Keywords: electromagnetic radiation, electromagnetic shielding glass, standing wave ratio, attenuation index, temperature coefficient of linear expansion.

В последнее время все более значительную роль приобретают стекла, способные ослаблять электромагнитное излучение (ЭМИ) в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне. Особенностью данного типа стекол является их способность отражать или ослаблять СВЧ-излучение. Взаимодействие стекол с электромагнитным излучением предопределяет комплекс особых требования к ним наряду с отсутствием кристаллизации: требуемое значение диэлектрической проницаемости, суммарная величина поглощения и отражения электромагнитного излучение СВЧ-диапазона должна быть не менее 75 %, величина плотности стекол должна быть

достаточно высокой, так как ее уровень определяет степень отражения такого излучения. В связи с этим целью исследований, проводимых в данной работе, является разработка составов радиозащитных стекол, которые обеспечивают ослабление электромагнитного излучения в диапазоне 1–3 ГГц.

Ослабление электромагнитного излучения зависит в основном от уровня диэлектрических потерь, величина которых определяется природой оксидов-модификаторов, а также их содержанием в составе опытных стекол. В качестве основы для получения радиозащитных стекол предложена система BaO–ZnO–PbO–B₂O₃. Выбор данной системы обусловлен отсутствием в составе стекол оксидов щелочных металлов, которые значительно снижают химическую устойчивость стекол. Вводимые катионы бария и цинка являются не только достаточно крупными по размерам, но и легкополяризуемыми, что в свою очередь будет определять повышенный уровень диэлектрических потерь.

Синтез опытных стекол осуществлялся в электрической печи периодического действия при температуре 1000±20 °С, с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

С целью определения кристаллизационной способности опытных стекол проведена их градиентная термическая обработка в интервале температур 490–700 °С, по результатам которой установлено, что образцы, включающие 6,5–7,0 PbO/ZnO характеризуются наличием поверхностной пленки, что свидетельствует об их недостаточно высокой устойчивости стеклообразного состояния. Стекла остальных составов не проявляют признаки фазового разделения.

Энергия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую [1]. В связи с этим радиозащитный материал должен иметь высокую термостойкость. Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит, в первую очередь, от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определение которого осуществляется dilatометрическим методом.

Установлено, что ТКЛР опытных стекол изменяется в пределах $(75,40–103,26) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При этом минимальная величина ТКЛР характерна для стекол, в которых соотношение PbO/B₂O₃ составляет 2,4–3,2. Дело в том, что с ростом содержания B₂O₃, вводимого взамен ZnO, наблюдается снижение ТКЛР опытных стекол, так как введение оксида бора в их состав способствует полимеризации структурного каркаса стекла за счет образования прочных координационных полиэдров [BO₄] [2, 3].

Поглощение СВЧ-излучения стеклами в диапазоне 1–3 ГГц оценивалось волноводным методом, который позволяет определить

ослабление электромагнитной волны, а также коэффициент стоячей волны (КСВ) стекловидными образцами. Выбор частотного диапазона для исследований обусловлен особенностями распространения ЭМИ, используемого измерительной техникой, и перспективой использования разрабатываемых материалов при защите от электромагнитного излучения базовых станций сотовой связи. Основные элементы станции: СВЧ-источник, который генерирует электромагнитное излучение сверхвысокой частоты: GSM 900 (900МГц), DCS 1800(1800МГц), 3G/UMTS 2100(2100МГц),4G/LTE2500(2500МГц); и установленные на матчах антенны, расположенные теперь повсеместно – в застройке жилых домов, детских садов, школ и больниц.

Величина показателя ослабления изменяется от 0,40 до 2,78 дБ/мм, а коэффициент стоячей волны – в пределах 0,22–1,02 дБ/мм.

На рис. 1 представлена графическая зависимость показателя ослабления электромагнитного излучения от содержания ZnO.

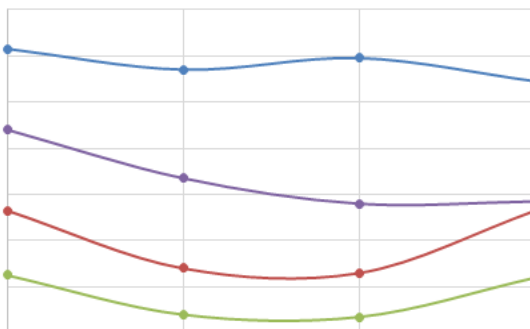


Рис. 1. Зависимость показателя ослабления опытных от содержания ZnO

Как следует из рис. 1, величина показателя ослабления электромагнитного излучения определяется главным образом частотой прилагаемого электрического поля. Так, максимальная величина показателя ослабления наблюдается при частоте 1,84 ГГц. Вместе с тем введение ZnO в состав опытных стекол взамен PbO в количестве от 5 до 20 % мас., несколько снижает данный показатель.

Одним из источников релаксационных потерь в неорганических полупроводниках являются слабосвязанные ионы щелочных либо щелочноземельных металлов. Прилагаемое электрическое поле вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего возникает электромагнитное поле, что проявляется в росте показателя ослабления [4].

Коэффициент стоячей волны характеризует степень отражения электромагнитной волны. Величина коэффициента стоячей волны (КСВ) зависит от плотности: чем выше ее значение, тем большее количество электромагнитного излучения может быть отражено стеклом.

Экспериментально определено, что увеличение содержания PbO в составе опытных стекол при частотах поля 2,28 и 2,52 ГГц вызывает рост КСВ, а при частотах 1,84 и 2,98 ГГц – его незначительное снижение.

Тангенс угла диэлектрических потерь характеризует способность материала рассеивать энергию при воздействии на него электрического поля. По результатам проведенных исследований установлено, что максимальная величина тангенса угла диэлектрических потерь в интервале частот 1–3 ГГц наблюдается при частоте 1,84 ГГц. С ростом содержания PbO от 60 до 65 % мас. наблюдается незначительное уменьшение исследуемого показателя, а при дальнейшем увеличении содержания PbO от 65 до 70 % мас. для частот 1,84, 2,28 и 2,98 ГГц характерно увеличение $\text{tg}\delta$.

Увеличение концентрации ZnO от 10 до 25% мас. не вызывает существенного изменения тангенса угла диэлектрических потерь. При этом в обоих случаях следует отметить, что приложение частоты электромагнитного поля в интервале 2,28–2,98 ГГц практически не оказывает влияния на тангенс угла диэлектрических потерь.

Таким образом, в результате выполненных исследований в качестве материала, значительно ослабляющего электромагнитное излучение в диапазоне 1–3 ГГц и максимально отвечающего предъявляемым к нему требованиям, могут быть использованы стекла, в составе которых содержится 60–65 % мас. PbO, а соотношение ZnO/PbO находится в пределах 0,22–0,25.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машкович В.П.* Защита от ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1995. 496 с.
2. *Аппен А. А.* Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.
3. *Шелби Дж.* Структура, свойства и технология стекла. М.: Мир, 2006. 288 с.
4. Аморфные полупроводники / под ред. М. Бродски. М.: Мир, 1982. 419 с.

УДК 666.266.6

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Э.Л. Купрацевич, Л.Ф. Папко

Научный руководитель – Л.Ф. Папко, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлены результаты исследования кристаллизующихся стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с целью получения высокотемпературных вакуумплотных спаев.

***Ключевые слова:** стеклокристаллический материал, температурный коэффициент линейного расширения, кристаллизация, фазовый состав.*

GLASS CERAMIC BASED ON THE $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ SYSTEM

E.L. Kupratsevich, L.F. Papko

Scientific Supervisor – L.F. Papko, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Belarusian State Technological University

The results of the study of glass ceramics based on the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system with the aim of obtaining vacuum sealed high temperature solder are presented.

***Keywords:** glass ceramic, thermal expansion coefficients, crystallization, crystal structure.*

Стеклокристаллические материалы, предназначенные для получения герметичных спаев элементов изделий технического назначения, находят все новые сферы применения. Преимуществом кристаллизующихся спаев в сравнении со стекловидными является гораздо более высокая рабочая температура, а также возможность регулирования такого важного показателя, как температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

Одним из актуальных направлений применения стеклокристаллических материалов является использование их в качестве

герметиков при создании твердооксидных топливных элементов. Рабочая температура таких элементов достигает 900 °С, ТКЛР герметика может составлять до $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1].

Стеклокристаллические материалы с высокими показателями ТКЛР, составляющими порядка $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, разработаны на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и содержат в качестве основной кристаллической фазы нефелин $\text{NaAl}[\text{SiO}_4]$. В более сложных по составу системах типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, включающих инициаторы кристаллизации, такие как ZrO_2 , F^- , P_2O_5 , получены стеклокристаллические материалы медицинского и технического назначения [2].

В системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ разработаны износостойкие стеклокристаллические материалы, в которых в качестве основной кристаллической фазы выделяется диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ или твердые растворы на его основе [3].

В работе [4] в результате исследования стекол систем $\text{SrO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ установлено возможность получения высокотемпературных кристаллизующихся материалов для спаивания с высоким ТКЛР на основе натриймагнийалюмосиликатной системы при частичной эквимольярной замене MgO на CaO .

Целью настоящей работы является синтез и исследование стеклокристаллических материалов на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, предназначенных для получения вакуумплотных спаев с высокой рабочей температурой. ТКЛР материала должно находиться в пределах $(9-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Составы опытных стекол включают, % мол.: SiO_2 50–52, Na_2O 11–14, Al_2O_3 3–7, MgO 0–25, CaO 0–25. В качестве добавок вводились TiO_2 , B_2O_3 . Варку стекол осуществляли в корундовых тиглях при температуре 1450 °С в газовой печи периодического действия при скорости подъема температуры 250 °С/ч с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Кристаллизационную способность синтезированных стекол определяли по результатам градиентной термической обработки и данным термического анализа. Градиентная кристаллизация проводилась в электропечи в интервале температур 600–1100 °С с выдержкой в течение 15 мин и 1 ч. Термический анализ проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus в интервале температур 20–1100 °С в режиме нагрева со скоростью 10 °С/мин. На рис.1 приведены термограммы опытных стекол с различным содержанием оксидов магния и кальция.

По данным градиентной кристаллизации монолитные образцы опытных стекол проявляют склонность к поверхностной

кристаллизации, при этом увеличение времени выдержки приводит лишь к расширению температурного интервала кристаллизации. Однако при получении сплавов используется порошок стекла, поэтому наличие развитой поверхности раздела стекло–воздух стимулирует выделение кристаллов по всему объему.

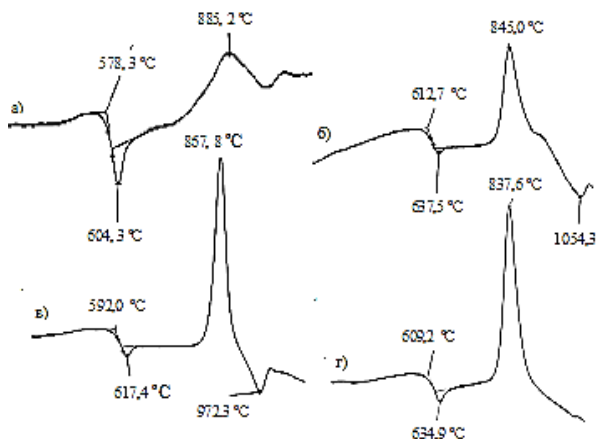


Рис. 1. Термограммы опытных стекол с различным молярным соотношением MgO и CaO

Низкую способность к кристаллизации проявляют стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Это проявляется образованием кристаллической пленки при градиентной термической обработке. На термограмме стекла, относящегося к данной системе, имеется размытый экзоэффект небольшой интенсивности (рис. 1, а). Более выраженную склонность к кристаллизации проявляют стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 1, б).

Устойчивость стеклообразного состояния существенно снижается при одновременном введении MgO и CaO в состав опытных стекол, что проявляется на кривых ДСК наличием интенсивных экзоэффектов с максимумами при температурах 845,0–885,2 °С. По данным ДСК наибольшую склонность к кристаллизации проявляют стекла, содержащие MgO и CaO в молярном соотношении 2:3 и 1:1 (рис. 1, в, г).

Согласно данным рентгенофазового анализа при совместном введении MgO и CaO в качестве кристаллических фаз выделяются диопсид $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$. При кристаллизации стекло системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в качестве основной фазы выделяется геленит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$. В стеклокристаллических материалах

на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ выделяются энстатит $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ и нефелин $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$.

Дилатометрические кривые стекол и стеклокристаллических материалов снимали на электронном дилатометре DIL 402 PC фирмы «Netzsch» в интервале температур 20–400 °С. Для исследования стеклокристаллических материалов методом дилатометрии сформованные из порошков стекол образцы обжигали при температуре 1070 °С с выдержкой 15 мин. Результаты определения ТКЛР в интервале температур 20–400 °С представлены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели ТКЛР стекол и стеклокристаллических материалов

Система	ТКЛР стекала, $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	ТКЛР стеклокерамики $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Фазовый состав
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	7,42 – 8,31	8,05 – 8,80	Энстатит, нефелин
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	8,43 – 9,12	9,47 – 10,75	Диопсид, нефелин
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	9,25 – 9,40	10,52 – 10,74	Геленит

Как следует из табл. 1, кристаллизация стекла обуславливает повышение ТКЛР материалов, особенно в случае синтеза их на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Оптимизация соотношения оксидов магния и кальция в составе исходных стекол позволяет регулировать показатели ТКЛР, достигая заданных значений в интервале от $9 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

В результате проведенных исследований синтезированы стеклокристаллические материалы, которые по технологическим и термическим свойствам могут быть использованы для спаивания и герметизации твердооксидных топливных элементов. Стеклокристаллический материал оптимального состава имеет следующие характеристики: ТКЛР в интервале температур 20–400 °С составляет $9,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, температура пайки 1070 °С, температура максимума кристаллизации 840 °С, температура размягчения 860 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gurbinder Kaur*. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Springer International Publishing Switzerland, 2016. 408 p.
2. *Höland Wolfram*. Glass-ceramic technology / Höland Wolfram, George H. Beall. 2012. 414 p.
3. *Бобкова Н.М.* Основы технологии ситаллов. Минск: БГТУ. 2004. 66 с.
4. *Папко Л.Ф.* Высокотемпературные стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов / Л.Ф. Папко, М.В. Дяденко, А. Кузьмин, Н.М. Поротникова // Труды БГТУ. Сер. 2. 2018. №. 2. С. 94–99.

УДК 661.832.532

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА
ОАО «МОГИЛЕВХИМВОЛОКНО»**

М.В. Титок, М.С. Мохорт, А.Н. Гаврилюк

Научный руководитель – **А.Н. Гаврилюк**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлены физико-химические особенности процессов, протекающих при переработке пастообразного отхода производства МЭЖК ОАО «Могилевхимволокно» в водорастворимое, бесхлорное удобрение сульфат калия.

***Ключевые слова:** удобрения, сульфат калия, отход, перекристаллизация, растворение.*

**PECULIARITIES OF PRODUCING POTASSIUM SULPHATE
FROM PRODUCTION WASTE
OF OJSC «MOGILEVCHEMVOLOKNO»**

M.V. Tsitok, M.S. Mokhart, A.N. Hauryliuk

Scientific Supervisor – **A.N. Hauryliuk**, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor

Belarusian State Technological University

The physico-chemical features of the processes occurring during the processing of paste-like waste produced by fatty acid methyl esters of OJSC «Mogilevkhimvolokno» into a water-soluble, chlorine-free potassium sulfate fertilizer are presented.

***Keywords:** fertilizers, potassium sulfate, waste, recrystallization, dissolution.*

Сульфат калия является одним из наиболее популярных бесхлорных удобрений, применяется в производстве стекла, различных квасцов и других соединений калия, в качестве флюса в металлургии.

Основными способами его получения являются переработка полиминеральных руд, содержащих сульфат калия галургическими, флотационными, комбинированными методами и с помощью конверсии хлорида калия серной кислотой и сульфатами натрия, магния, аммония, кальция, однако многие из них имеют ряд недостатков.

Поэтому для создания альтернативы имеющимся вариантам многими авторами выполняются работы по разработке способов получения сульфата калия из отходов различных производств. В качестве одного из таких отходов можно рассматривать пастообразный сульфат калия, образующийся в производстве МЭЖК на ОАО «Могилевхимволокно».

В связи с этим, целью представленной работы является разработка способа переработки отхода на кристаллический сульфат калия, пригодного к применению в качестве минерального удобрения, получение экспериментальных данных, позволяющих определить оптимальные технологические параметры основных стадий, а также изучение состава получаемого продукта. Для исследования процесса очистки пастообразного сульфата калия использовались 2 образца: образец №1 с содержанием основного вещества, сульфата калия, и образец №2 – с содержанием сульфата калия. Состав пастообразного отхода, согласно данным предприятия, приведен в табл. 1.

Таблица 1. Пастообразный сульфат калия.

Наименование показателя	Значение показателя	Метод анализа
1. Внешний вид	Пастообразный	Визуальный
2. Массовая доля сульфата калия (K_2SO_4), %	50÷70	п. 3.2 ГОСТ 4145-74
3. Массовая доля воды, %, не более	20	ГОСТ 14870-77
4. Массовая доля метанола, %, не более	10	МВИ «Могилёвхимволокно» ГХ-12-2014.
5. Массовая доля глицерина, %	5÷10	СТБ РБ Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей.
6. Массовая доля метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), %	5÷30	

Образцы отличаются тем, что №1 хранился в течение нескольких лет и за это время произошло отделение жидкой фазы, благодаря этому, используемый пастообразный сульфат калия имеет большую концентрацию K_2SO_4 , чем образец №2 – свежеполученный отход, в котором содержатся примеси (МЭЖК, свободные жирные кислоты, метанол и глицерин) в большем количестве.

Для выделения сульфата калия из исходного сырья воспользуемся изменяющейся от температуры его растворимостью. Так, с увеличением температуры до 100 °С его растворимость увеличивается практически в два раза. Следовательно, для осуществления перекристаллизации

предварительно необходимо растворить пастообразный сульфат калия в воде, при этом K_2SO_4 перейдет в раствор, а органические и механические примеси, содержание которых нормируется в целевом продукте, можно будет отделить механическими способами.

Для изучения процесса очистки сульфата калия методом перекристаллизации был проведен ряд экспериментов, в которых в качестве изменяющихся параметров были приняты: 1) температура; 2) состав исходного сырья; 3) способ разделения образующейся эмульсии.

Первые эксперименты были проведены при различных температурах на стадии растворения, с дальнейшим фильтрованием образующейся эмульсии с целью изучения влияния температуры на выход продукта. Так как с увеличением температуры растворимость сульфата калия в воде возрастает, то эксперименты проводились при температурах 70–95 °С. Опыты осуществлялись параллельно для двух образцов исходного сырья. Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты экспериментов в зависимости от температуры растворения

Характеристика	№ образца	Температура, °С			
		70	80	90	95
Содержание K_2SO_4 , % мас.	1	96,19	96,89	97,82	95,44
	2	98,63	99,15	99,91	99,25
Выход продукта, %	1	59,21	63,0	62,75	71,31
	2	84,17	-	-	67,39
Коэффициент избытка воды	1	1,0	1,0	1,05	1,0
	2	1,4	1,34	1,4	1,2
Цвет продукта, визуальная оценка	1	белый	прозрачно-белый	белый	белый
	2	желтоватый	желтый	желтоватый	желтый

Исходя из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- из более чистого исходного сырья (образец №1) получается менее концентрированный продукт;
- при использовании образца №2 требуется значительный избыток воды для растворения навески, что свидетельствует о понижении растворимости сульфата калия в воде из-за наличия примесей, в результате этого масса практически полученного осадка выше массы теоретически рассчитанной;
- повышение температуры не влияет на содержание K_2SO_4 в продукте, но оказывает существенное влияние на его выход.

Следовательно, необходимой стадией, в технологии получения сульфата калия, является подготовка исходного пастообразного сырья, с

целью удаления органических примесей. В качестве подготовительных стадий рассматривались термообработка и центрифугирование.

Термообработку осуществляли при 700 °С, так как при данной температуре обеспечивает полное выгорание органических примесей. В результате продукт покрывается тонкодисперсной пленкой сажи, имеет серо-черный оттенок, который невозможно удалить промывкой. Следовательно, метод прокалки является нецелесообразным как по качеству получаемого продукта, так и по энергопотреблению.

В результате центрифугирования исходного сырья №2 при количестве оборотов 3500 об/мин, в течение одного часа количество отделяемой жидкой фазы составило 23 % от исходной массы, а содержание основного компонента увеличилось с 69 до 87,9 %, что существенно упрощает последующие стадии и улучшает качество конечного продукта.

При растворении пастообразного сульфата калия в воде образуется эмульсия, состоящая из двух жидких фаз: насыщенного раствора по сульфату калия и жидкой фазы содержащей органические примеси, находящиеся в исходном сырье. Проводились исследования двух видов разделения: фильтрования и декантация. Установлено, что при выделении органических примесей методом декантации выход продукта больше, чем при проведении фильтрации, при прочих равных условиях.

Так как в сырье после центрифуги есть нерастворимый остаток, его нужно выделять методом фильтрования для предотвращения загрязнения целевого продукта. Однако предварительно необходимо очистить раствор от органических примесей, так как они образуют пленку, которая засоряет фильтр и ухудшает процесс фильтрования. Исходя из этого после растворения образующуюся эмульсию разделяли методом декантации, а далее раствор, насыщенный по сульфату калия, подвергали горячему фильтрованию, так как при обычном фильтровании при охлаждении раствора из него начинает кристаллизоваться сульфат калия, что ведет к потере полезного вещества.

Для идентификации фазового состава продукта, полученного при очистке пастообразного сульфата калия, был проведен рентгенофазовый анализ выборочных продуктов. При этом установлено, что наиболее вероятными фазами являются, арканит, сульфат калия, гидросульфат калия и моногидрат сульфата калия.

На основании полученных данных можно заключить, что при проведении процесса по вышеописанной методике можно получить целевой продукт, соответствующий ГОСТ 4145-74.

УДК 661.832.532

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО УДОБРЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ ПАСТООБРАЗНОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА МЭЖК

А.Н. Писаренко, А.С. Духович, М.В. Титок, А.Н. Гаврилюк

Научный руководитель – **А.Н. Гаврилюк**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлены основные технологические стадии получения водорастворимого бесхлорного удобрения сульфата калия из пастообразного отхода производства МЭЖК ОАО «Могилевхимволокно».

***Ключевые слова:** удобрения, сульфат калия, технология, перекристаллизация.*

TECHNOLOGY FOR THE PREPARATION OF WATER-SOLUBLE FERTILIZER OF POTASSIUM SULPHATE FROM PASTE-LIKE WASTE OF FATTY ACID METHYL ESTERS PRODUCTION

A.N. Pisarenko, A.S. Dukhovich, M.V. Tsitok, A.N. Hauryliuk

Scientific Supervisor – **A.N. Hauryliuk**, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor

Belarusian State Technological University

The main technological stages of obtaining water-soluble, chlorine-free fertilizer of potassium sulfate from paste-like waste from production of fatty acid methyl esters of OJSC «Mogilevkhimvolokno» are presented.

***Keywords:** fertilizers, potassium sulfate, technology, recrystallization.*

Особое внимание уделяется удобрениям, применяемым в защищенном грунте, так как растения в теплицах находятся на «особом» положении: для них создаются комфортные влажностные и температурные условия, культуры становятся независимыми от атмосферных осадков. Соответственно, и удобрение почвы в теплице должно быть не таким, как в открытом грунте, а специфическим, с учетом потребностей растений, выращиваемых на ограниченном пространстве. Одним из самых востребованных является сульфат калия. Калий

серноокислый относится к водорастворимым бесхлорным удобрениям, которые нашли широкое применение в тепличных хозяйствах. Современные системы капельного орошения предусматривают подачу питательных элементов к растениям в виде водных растворов через капилляры. Поэтому одним из наиболее важных требований к удобрениям, используемым в тепличных хозяйствах, является отсутствие в их составе водонерастворимых примесей, вредных примесей, в частности хлора, так как большинство овощных культур являются хлорофобными. В то же время в качестве источника калия в большинстве выпускаемых промышленностью комплексных удобрениях используется хлорид калия, содержащий в своем составе до 47 % мас. хлора. По этой причине такие комплексные удобрения не могут применяться в теплицах.

Сульфат калия можно получить с помощью переработки полиминеральных руд, содержащих сульфат калия, галургическими, флотационными, комбинированными методами и с помощью конверсии хлорида калия с серной кислотой и сульфатами натрия, магния, аммония, кальция.

Производимый в настоящее время сульфат калия является дорогостоящим, а также имеют сложную технологию получения. Многие производства имели ряд недостатков, которые не позволили им существовать в дальнейшем. Поэтому выполняется множество работ по разработке способов получения сульфата калия, которые будут более выгодными, например, использование в качестве исходного сырья отходы производства. В качестве одного из таких отходов производства МЭЖК может выступить пастообразный сульфат калия. Его получают при производстве метиловых эфиров жирных кислот (биодизеля) в качестве побочного продукта, где применяется технология очистки сульфата калия от примесей с помощью метанольной промывки, декантации и сушки. Объем образующихся отходов составляет 1100 тонн в год.

В данном материале представлена разработанная технология переработки пастообразного сульфата калия – отхода производства МЭЖК, с целью выпуска кристаллического водорастворимого сульфата калия, пригодного к применению в качестве минерального удобрения. Ранее был выполнен комплекс исследований, на основании которого определены технологические параметры основных стадий процесса и обоснован выбор оптимального технологического режима получения кристаллического водорастворимого сульфата калия.

В соответствии с выполненными исследованиями предлагается следующая блок-схема (рис. 1) получения сульфата калия, которая включает в себя следующие стадии:

1. Отделение жидкой фазы преимущественно органической составляющей от пастообразного сульфата калия. Пастообразный сульфат

калия, содержащий около 70 % K_2SO_4 , подается в фильтрующую центрифугу, после центрифугирования пастообразный сульфат калия содержит около 90 % K_2SO_4 . Жидкая фаза из центрифуги собирается в сборнике органической фазы и возвращается в производство МЭЖК.

2. Растворение пастообразного сульфата калия и разделение образующейся эмульсии. После центрифуги пастообразный сульфат калия, подается в смеситель, где осуществляются процессы растворения пастообразного сульфата калия.

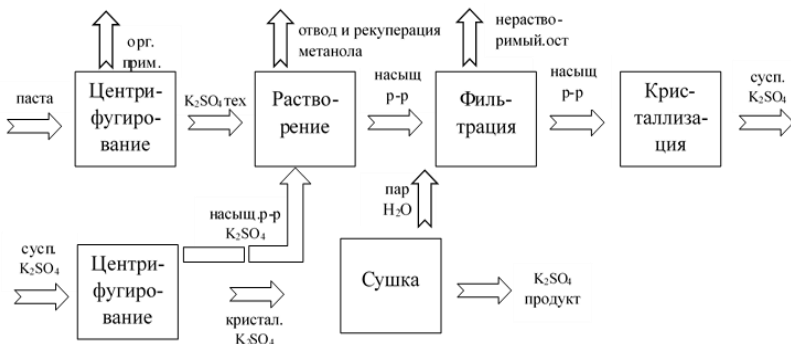


Рис. 1. Блок-схема получения сульфата калия

Смеситель снабжен мешалками, и процесс растворения осуществляется при непрерывном перемешивании. Оптимальное время растворения 20 минут. Оптимальная температура 90 °С

Вначале в смеситель подается маточный раствор из сборника маточного раствора, который подогревается в течение 15–20 минут до температуры 90 °С паром с температурой 200 °С, подающемся в рубашку смесителя. После достижения температуры 90 °С в смеситель подается пастообразный сульфат калия. Понижение температуры процесса приводит к увеличению времени растворения, потерям сульфата калия.

После полного растворения кристаллической фазы, образующаяся эмульсия поступает в сепаратор. После чего насыщенный раствор по сульфату калия сливают в обогреваемый нутч-фильтр, для проведения горячего фильтрования, а органическая фаза после сепаратора сливается в бак.

3. Улавливание паров метанола. В процессе растворения исходного сырья при температуре 90 °С в газовую фазу уходят пары воды и метанола, попадание которых в атмосферу недопустимо. Газовая фаза после смесителя поступает в установку для улавливания и рекуперации паров метанола.

4. Горячее фильтрование. Раствор после смесителя, поступает в обогреваемый нутч-фильтр, где происходит отделение механических примесей, которые содержатся в растворе. Для предотвращения кристаллизации сульфата калия поддерживается температура раствора 90 °С.

После окончания процесса разделения эмульсии, насыщенный раствор подвергается фильтрации, так как при длительном хранении раствора начинается кристаллизация сульфата калия из раствора. Кристаллы сульфата калия выпадают в осадок, в результате чего увеличиваются потери продукта со шламом.

5. Кристаллизация сульфата калия K_2SO_4 . Процесс кристаллизации осуществляется периодически в одном из 2-х кристаллизаторов, снабженных мешалками. Кристаллизация осуществляется на протяжении 2-х часов.

Температура раствора в кристаллизаторе снижается до 18 °С за счет подачи в течение первого часа в рубашку кристаллизатора охлажденной воды с температурой 28 °С, а в последний час – захлажденной воды. Подача сначала воды оборотного цикла, а затем захлажденной воды необходима для получения более крупных кристаллов.

Процесс кристаллизации считается законченным, когда массовая доля K_2SO_4 в маточном растворе устанавливается 13,45 %, что соответствует температуре маточного раствора 18 °С.

Образовавшаяся при кристаллизации суспензия, подается в приемный бак, из которого подается в фильтрующую центрифугу.

6. Центрифугирование сульфата калия. Из приемного бака суспензия поступает в центрифугу, где происходит разделение твердой и жидкой фазы за счет центробежной силы. Влажные кристаллы сульфата калия срезаются механизмом среза и выгружаются в бункер центрифуги. Маточный раствор сульфата калия из центрифуги собирается в сборнике маточного раствора и возвращается на стадию растворения в смеситель, предварительно смешавшись с необходимым количеством воды.

После центрифуги сульфат калия, с влажностью не более 2,5 % попадает на стадию сушки.

7. Сушка кристаллов сульфата калия. Сушка и транспортировка продукта производится теплым воздухом с температурой 40–45 °С подогретым в калорифере паром давлением от 0,29 до 0,6 МПа.

Данная технология производства сульфата калия позволяет получить K_2SO_4 ГОСТ 4145-74, из пастообразного отхода, который можно применять в качестве водорастворимого, бесхлорного минерального удобрения.

ФУРАНОВЫЕ СМОЛЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Д.К. Насакина, П.А. Егоров, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин

Научный руководитель – **О.Е. Насакин**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Рассматриваются вопросы получения полимербетонов с использованием фурановых мономеров и олигомеров для придания бетонам новых ценных свойств, включая кислотоустойчивость

***Ключевые слова:** полимербетоны, фурановые мономеры, бензолсульфо-кислота, таловое масло.*

FURAN RESINS IN CONSTRUCTION

D.K. Nasakina, P.A. Egorov, S.Yu. Vasilieva, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - **O.E. Nasakin**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The problems of obtaining polymer concrete with the use of furan monomers and oligomers are considered for enriching concrete new valuable properties, including acid resistance.

***Keywords:** polymer concrete, furan monomers, benzenesulfonic acid, tall oil.*

Известно, что цементные бетоны существенно проигрывают по своим свойствам (физикохимия, химстойкость) полимербетонам. Применение последних позволяет повысить долговечность строительных конструкций, работающих в агрессивных средах в 3-4 раза и уменьшить материалоемкость в 1.5-2 раза. Кроме того они имеют более высокие показатели прочности и износостойкости. Существенными недостатками бетонов являются значительная ползучесть при длительном воздействии нагрузки, высокий коэффициент температурного расширения, сравнительно низкая теплостойкость. Полимербетоны по сравнению с цементными бетонами обладают более высокой усадкой. Этот показатель уменьшается при введении наполнителя и при изготовлении полимербетонов по каркасной технологии. У полимербетонов большой

коэффициент температурного расширения, что ведет к повышению внутренних напряжений. Прочность полимербетонов определяется их составом и в некоторой степени режимом твердения. Ценным качеством полимербетонов по сравнению с цементными является низкая истираемость, в особенности бетонов на эпоксидных и фурановых полимерах. В отличие от обычного цементного бетона полимербетон обладает высокой стойкостью к действию кислот, растворов солей и нефтепродуктов. Стойкость полимербетона в той или иной среде зависит от вида полимерного вяжущего, стойкости заполнителей и ряда других факторов. Например, для кислотостойких бетонов необходимо применять кислотостойкие заполнители (кварц, андезит, графит и т. п.).

Целью данной работы является усовершенствование технологии получения полимербетонов на основе фурфуролацетоновой смолы. Для этого в данной работе предполагается оптимизировать состав полимербетона и связующего: использовать не только мономер (ФАМ)-дифурфурилиденацетон, но и монофурфурилиденацетон (ФА) и фурфурол. Проведенные испытания показали, на заметное повышение активности процесса отверждения фурановых смол в присутствии фурфурола. А использование моно и дизамещенных фурфурилиденацетонов позволяет оптимизировать состав полимербетонов, понизить их хрупкость. Также в данной работе была произведена замена катализатора – вместо широко используемого кислотного катализатора - серной или бензолсульфо кислоты (БСК) - мы применили менее кислотный катализатор –сульфированное таловое масло. Основные связующие для получения полимербетона – фурфурилиденацетоновые смолы из фурфурол и ацетона использовали покупные.

Изготовление фурфуролацетонового пластбетона нами проводилось аналогично изготовлению цементного бетона на одинаковом оборудовании, но при более длительном перемешивании. Первоначально перемешиваются инертные компоненты, включая цемент, затем вводится смола, и смесь вновь перемешивается в течение 5-7 мин. Смола ФАМ относится к поликонденсационным смолам, для отверждения которых требуется добавлять кислый отвердитель. При получении пластбетона на основе ФАМ чаще всего используется бензолсульфо кислота - БСК. Недостатками данного способа является то, что сульфокислоты не взаимодействуют со смолами и хорошо растворяются в воде. Это приводит к их экстрагированию, что увеличивает пористость, уменьшают адгезию фурфуролацетоновых смол с минеральными связующими и ухудшают физико-механические показатели композитов.

Фурфуролацетоновый пластбетон с песчаным наполнителем имеет состав в процентах по весу: мономер ФАМ – 12 %, молотый кварцевый

песок – 22 % (или КЦ – 25 %), БСК – 2,5-3 %, остальное - песок крупностью до 2 мм. В зависимости от условий изготовления и гранулометрического состава песка эти цифры могут несколько изменяться. Песчаный фурфуrolацетоновый пластбетон может применяться в конструкциях, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивной среды, включая серную кислоту.

Новый способ полимербетон на основе смесей фурфурилиденацетоновых мономеров и сульфированного талового масла. Результат достигается тем, что полимербетонная смесь дополнительно содержит добавку таллового масла. Технология смешивания заключается в том, что минеральные наполнители предварительно смешиваются с талловым маслом (ТМ) в количестве 0,8-1,5 % от их веса. Далее в полученную смесь вносят смолу, перемешивают, после чего загружают БСК, в расплаве или растворенную в любом растворителе.

Положительным результатом предложенного способа получения ПБС является увеличение предела прочности при сжатии на 30-40 %, а влагопоглощение уменьшается. Фурфуrolацетоновый пластбетон с песчаным наполнителем имеет состав (применительно к СНиП I-V. 27-62) в процентах по весу: мономер ФАМ – 12 %, молотый кварцевый песок – 22 % (или КЦ-25 %), БСК – 2,5-3 %, остальное – песок крупностью до 2 мм. В зависимости от условий изготовления и гранулометрического состава песка эти цифры могут несколько изменяться. Песчаный фурфуrolацетоновый пластбетон может применяться при армировании его стержневой или дисперсной арматурой там же, где и цементный раствор, но в конструкциях, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивной среды.

1,2,4-ОКСАДИАЗОЛЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ

А.К. Камбалина, А.С. Данилова, Е.Р. Кофанов, М.В. Тарасенко

Научный руководитель – **М.В. Тарасенко**, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Синтезирована библиотека 3,5-замещенные-1,2,4-оксадиазолов и исследована их активность против различных патогенных штаммов бактерий.

Ключевые слова: 1,2,4-оксадиазолы, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*.

1,2,4-OXADIAZOLES AS PROMISING ANTIBACTERIAL AGENTS

A.K. Kambalina, A.S. Danilova, E.R. Kofanov, M.V. Tarasenko

Scientific Supervisor – **M.V. Tarasenko**, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The paper examines the synthesis of 3,5-substituted-1,2,4-oxadiazoles and their activity against various pathogenic bacterial strains.

Keywords: 1,2,4-Oxadiazoles, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*.

В настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал по синтезу и свойствам 1,2,4-оксадиазолов. Данный класс гетероциклических соединений представляет большой интерес в медицинской химии в связи с тем, что 1,2,4-оксадиазольный цикл является биоизостером эфиров, амидов и мочевины.

Исследование биологической активности 1,2,4-оксадиазолов, начавшееся в 1970-х годах, продолжается, вследствие широкого применения этих соединений для синтеза многих лекарственных средств[1].

В последнее десятилетие публикуется большое количество статей, в которых описываются различные биологически активные свойства 1,2,4-оксадиазолов. Наиболее глубоко исследуются их антимикробные свойства. Это связано с тем, что крайне важным является поиск новых

антибактериальных препаратов, поскольку многие бактериальные штаммы приобретают устойчивость к известным антибиотикам. Особенно остро эта проблема стоит в госпитальном секторе. Например, *Enterococcus faecium* является важным внутрибольничным возбудителем, который имеет высокую склонность к модификации гена, что привело к появлению новых мультирезистентных штаммов. Они трудно поддаются лечению клинически одобренными антибиотиками. 1,2,4-Оксадиазолы проявляют антимикробную активность против грамположительных штаммов и, следовательно, обладают терапевтическим потенциалом для лечения *E. Faecium* [2].

Большая библиотека 3,5-замещенных-1,2,4-оксадиазолов была исследована против грамположительных (*Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli* и *Serratia marcescens*) бактериальных патогенных микроорганизмов [3] и показала хорошие результаты.

Нами уже был осуществлен синтез библиотеки 1,2,4-оксадиазолов, содержащих в своем составе аленильные и аминифенильные фрагменты, и исследованы свойства данных соединений против грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*) штаммов. Однако, хотя данные соединения показали удовлетворительные результаты, их активность оказалась низкой по сравнению с известными препаратами [4].

Из литературных данных установлено, что соединения, содержащие в своем составе карбоксильную группу проявляют большую антимикробную активность. Например, 1,2,4-оксадиазол (5-(4-(3,4-дихлор-5-метил-1H-пиррол-2-карбоксамид)фениламин)-1,2,4-оксадиазол-3-карбоновая кислота) показал антимикробную активность против штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Причем было установлено, что это соединение в отношении *Staphylococcus aureus* в 10 раз активнее, чем клинически одобренный антибиотик «Новобиоцин» [5].

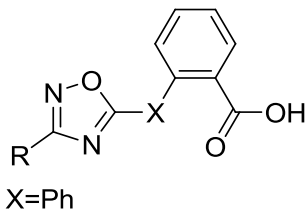


Рис. 1. Общая формула 1,2,4-оксадиазолов для исследования на проявление антимикробной активности против *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*

Поэтому мы решили создать библиотеку ароматических карбоновых кислот с 1,2,4-оксадиазольным фрагментом, общей формулой, представленной на рис. 1, и проверить полученные соединения на антимикробную активность против патогенных штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piccionello A. P.* Rearrangements of 1,2,4-oxadiazole: «one ring to rule them all» / A.P. Piccionello, A. Pace, S. Buscemi // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017. Vol. 53(9). P. 936–947.
2. 1,2,4-Oxadiazole antimicrobials act synergistically with daptomycin and display rapid kill kinetics against MDR *Enterococcus faecium* / G.P. Carter, J.R. Harjani, L. Li, N.P. Pitcher, Y. Nong, T.V. Riley, D.A. Williamson, T.P. Stinear, J.B. Baell, B.P. Howden // *J Antimicrob Chemother.* 2018. Vol. 73. P.1562–1569. doi:10.1093/jac/dky064
3. Synthesis and preliminary antibacterial evaluation of Linezolid-like 1,2,4-oxadiazole derivatives / A.P. Piccionello, R. Musumeci, C. Cocuzza, C.G. Fortuna, A. Guarcello, P. Pierro, A. Pace // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2012. Vol.50. P. 441-448.
4. An efficient synthesis and antimicrobial evaluation of 5-alkenyl- and 5-styryl-1,2,4-oxadiazoles / M. Tarasenko, V. Sidneva, A. Belova, A. Romanycheva, T. Sharonova, S. Baykov, A. Shetnev, E. Kofanov, M. A. Kuznetsov // *Arkivoc*. 2018. Vol. vii. P.1-13.
5. Discovery of substituted oxadiazoles as a novel scaffold for DNA gyrase inhibitors / Z. Jakopin, J. Ilas, M. Barancokova, M. Brvar, P. Tammela, M.S. Dolenc, T. Tomasic, D. Kikelj // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017. Vol. 130. P. 171-184.

ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ АРЕНОВ ЦИКЛОАЛКЕНДИКАР- БОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

К.Н. Кустова, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов

Научный руководитель – **А.А. Фирстова**, канд. хим. наук,
ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются способы синтеза арилциклоалкандикарбоновых кислот
– перспективных мономеров для полимеров специального назначения.*

Ключевые слова: алкилирование по Фриделю-Крафтсу, арилциклоалкан-
дикарбоновые кислоты, циклогексанный и норборнанный фрагмент.

ABOUT ALKYLATION OF ARENES WITH CYCLOALKENDICARBOXYLIC ACIDS

K.N. Kustova, A.A. Firstova, E.R. Kofanov

Scientific Supervisor – **A.A. Firstova**, Candidate of Chemical Scienc-
es, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The paper examines methods of synthesis of arylcycloalkanedicarboxylic acids
– perspective monomers for special polymers.*

Keywords: Friedel-Crafts alkylation, arylcycloalkanedicarboxylic acids, cyclo-
hexane and norbornane fragment.

Среди существующих современных материалов важное место занимают полимеры и материалы на их основе. Они находят применение в различных областях человеческой деятельности: автомобилестроение, авиация, ракетная и космическая техники, приборостроение, электроника, оргтехника, компьютерная и бытовая техника, машиностроение, оборонная и медицинская промышленности и пр.

Среди различных классов полимеров можно выделить полиэфиры благодаря наличию у них ряда свойств, таких как тепло- и термостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред и пламени.

Одним из широко применяемых полимеров в настоящее время являются полиарилэфирамиды, которые благодаря наличию гибких эфирных связей в основной цепи полимера, не только сохраняют превосход-

ные физические свойства, но также приобретают хорошую растворимость [1, 2].

Целью работы является синтез арилциклоалкандикарбоновых кислот, содержащих норборнанный или циклоалкановый фрагменты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) Разработать способ синтеза арилциклоалкан-1,2-дикарбоновой кислоты с норборнанным и циклогексановым фрагментами;

2) Изучить реакции алкилирования анизолы непредельными дикарбоновыми кислотами с применением различных каталитических систем и подобрать наилучшие условия для получения чистого продукта с высоким выходом.

Алкилирование ароматических соединений алкенами протекает в соответствии с механизмом электрофильного ароматического замещения [3, 4] (схема 1). Ранее в статье [5] было показано, что алкилирование бензола циклоалкендикарбоновыми кислотами протекает с высоким выходом при использовании в качестве катализатора хлорида алюминия.

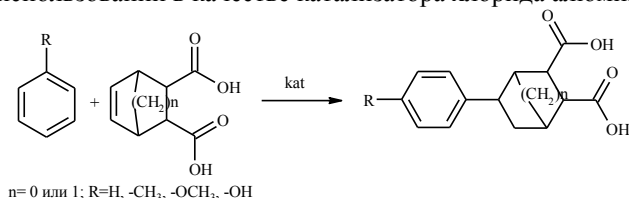


Схема 1

Нами было проведено исследование реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу для различных аренов в условиях катализа различными кислотами Льюиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gan D. Formation of nanoporouspoly(arylamideether) (PAAE) films byselectiveremoval of poly(ethyleneglycol) (PEG) from PEG/PAAEcompositefilms / D. Gan, S. Luand, W.W. Cao // Eur. Polym. J. 2004. V.40. P. 2481-2486.
2. Mallakpour S. Preparation and Properties of New Copoly(amide-imideether-urethane)s based on Bis(p-amido benzoic acid)-Ntrimellitylimido-L-leucine by Two Different Polymerization Methods / S. Mallakpour, F. Refiemanzelat // Polym. Bull. 2007. V.58. P.339-350.
3. Дмитриева А.А. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу [Электронный ресурс] / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева // Бюллетень науки и практики: Электрон. журн. 2017. №8(21) С. 43–48.
4. Дьячкова Т.П. Процессы алкилирования / Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, К.В. Брянкин, М.Ю. Субочева // Хим. технология орган. веществ. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. Ч. 2. С. 4-29.
5. Simple and efficient synthesis of new tricarboxylic acids bearing cyclohexane and norbornane fragments / A.A. Firstova, E.R. Kofanov, G.G. Krasovskaya, A.S. Danilova // Russian Chemical Bulletin. 2017. No. 5. P.867-869.

ПОЛУЧЕНИЕ 5-АЛКЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

В.В. Сиднева, М.А. Егорова, М.В. Тарасенко, Е.Р. Кофанов

Научный руководитель – **Е.Р. Кофанов**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются особенности синтеза 3,5-замещенных 1,2,4-оксадиазолов, содержащих ароматический фрагмент в положении 3 и алкенильный фрагмент в положении 5 оксадиазольного кольца.

***Ключевые слова:** гетероциклические соединения, 3,5-замещенные 1,2,4-оксадиазолы, O-ациламидоксимы, ацилирование, циклодегидратация.*

SYNTHESIS OF 5-ALKENYL-1,2,4-OXADIAZOLES

V.V. Sidneva, M.A. Egorova, A.D. Evdokimova, M.V. Tarasenko

Scientific Supervisor - **E.R. Kofanov**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines specifics of synthesis of 3,5-substituted-1,2,4-oxadiazoles, containing aromatic moiety in position 3 and alkenyl moiety in position 5 of oxadiazole ring synthesis.

***Keywords:** heterocycles, 3,5-substituted 1,2,4-oxadiazoles, O-acylamidoximes, acylation, cyclodehydration.*

Полигетероатомные циклические соединения имеют большое значение в фармацевтической химии, а также и в других областях науки, техники и производства, поэтому синтез и исследование свойств данных соединений является актуальной задачей.

1,2,4-Оксадиазолы широко применяются в фармацевтической промышленности. Они входят в состав таких противокашлевых препаратов, как «Периброн» и «Либексин», а также противовирусного препарата «Плеконарил». Также оксадиазолы являются агонистами серотонина, т.е. избирательно воздействуют на серотониновые рецепторы сосудов, вызывая их сужение, но не оказывая существенного влияния на кровоток. Это

свойство применяется для лечения мигрени [1]. Было доказано, что ряд 1,2,4-оксадиазолов обладает противоопухолевой активностью.

Установлено, что 1,2,4-оксадиазолы, содержащие фрагмент пальмитиновой кислоты, проявляют противовоспалительную активность, так же как аспирин и ибупрофен, выступающие в качестве ингибиторов амид-гидролазы жирных кислот. С увеличением длины углеводородного заместителя увеличивается противовоспалительная активность [2].

1,2,4-Оксадиазолы, содержащие аминокислотный фрагмент обладают антимикробной активностью. Соединения, содержащие фрагмент лейцина, изолейцина или аспарагиновой кислоты наиболее активны против различных грамположительных и грамотрицательных бактерий [2].

1,2,4-Оксадиазолы востребованы не только как полупродукты для фармацевтических препаратов, а также и для материалов, обладающих жидкокристаллическими и нелинейно-оптическими свойствами и т.д.

Соединения, содержащие алкенильный фрагмент интересны также тем, что их можно использовать в качестве промежуточных соединений в органическом синтезе и осуществлять реакции по двойной связи.

Известно два основных способа синтеза 1,2,4-оксадиазолов:

1) 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитрила (1) к оксиду нитрила.

2) Взаимодействие амидоксима с производным карбоновой кислоты.

В обоих способах исходным веществом является нитрил, имеющий заместитель у атома углерода, который впоследствии занимает положение C5 в молекуле целевого оксадиазола в случае 1,3-диполярного циклоприсоединения, или положение C3 в случае взаимодействия с амидоксимом. В качестве производных карбоновой кислоты могут применяться эфиры, хлор- или фторангидриды, ангидриды карбоновых и аминокарбоновых кислот.

Однако в большинстве случаев синтез проводят в достаточно жестких условиях, а именно при нагревании, повышенном давлении или при воздействии микроволнового излучения. Это приводит к образованию побочных продуктов и, следовательно, к снижению выхода целевого продукта. Особое значение условия синтеза имеют при получении соединений, имеющих двойную связь. Из литературных данных известно, что сила многих оснований в диметилсульфоксиде (ДМСО) выше, чем в других растворителях. Группой ученых из Ярославского государственного технического университета и Санкт-Петербургского государственного университета предложен вариант осуществления циклизации О-ациламидоксима в среде КОН/ДМСО при комнатной температуре [3, 4, 5].

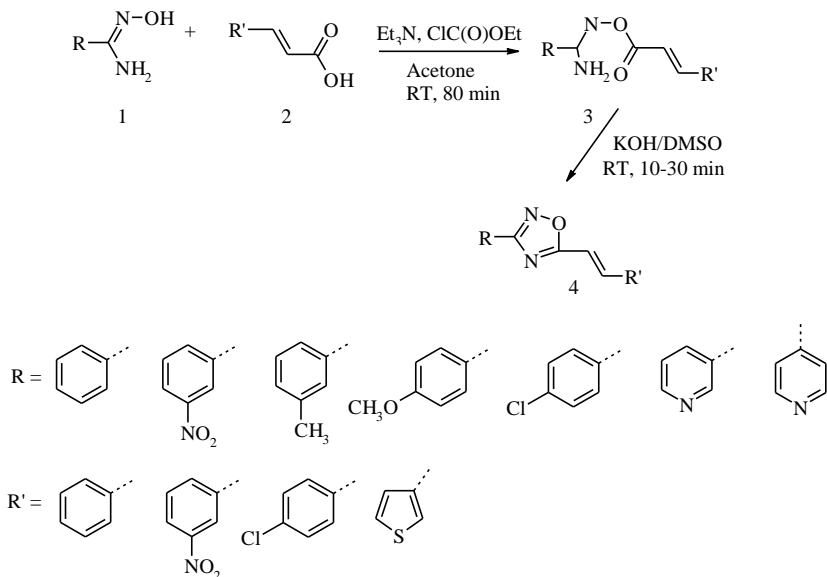


Схема 1

В данной работе синтез 3,5-замещенных 1,2,4-оксадиазолов, содержащих в положении 5 алкенильный фрагмент, осуществляли следующим образом. На первой стадии проводили ацилирование amidоксима (1) ароматической кислотой (2) в присутствии триэтиламина и этилхлорформиата. На 1 моль amidоксима брали 1 моль кислоты, 1,3 моль триэтиламина и 1,3 моль этилхлорформиата. Растворяли кислоту в ацетоне, добавляли триэтиламин и этилхлорформиат. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 минут, затем добавляли 1 моль amidоксима. Реакцию проводили в течение 60 минут при комнатной температуре. Циклизацию полученного O-ацилаmidоксима (3) осуществляли в среде KOH/ДМСО при комнатной температуре в течение 10-30 мин. В результате получены 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолы с выходами 50-90 %.

Строение и чистота полученных соединений подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В дальнейшем нами планируется введение полученных оксадиазолов в реакцию окислительного фталимидаозиридинирования и исследование полученных соединений на предмет наличия у них биологической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuned methods for conjugate addition to a vinyl oxadiazole; synthesis of pharmaceutically important motifs / A.R. Burns, J.H. Kerr, J. Passmore, L.C. Paterson, A.J.B. Watson // *Organic and Bimolecular Chemistry*. 2010. Vol. 8. P. 2777-2783.

2. *Pace A.* The new era of 1,2,4-oxadiazoles / A. Pace, P. Pierro // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2009. Vol. 7. P. 4337- 4348.
3. A convenient and mild method for 1, 2,4-oxadiazole preparation: Cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbases system MOH/DMSO / S. Baykov, T. Sharonova, A. Osipyan, S. Rozhkov, A. Shetnev, A. Smirnov // *Tetrahedron Lett.* 57. P. 2898–2900.
4. Room temperature synthesis of pharmaceutically important carboxylic acids bearing the 1,2,4-oxadiazole moiety / M. Tarasenko, N. Duderin, T. Sharonova, S. Baykov, A. Shetnev, A.V. Smirnov// *Tetrahedron Letters*. 2017. Vol. 58 (37). P. 3672-3677.
5. An efficient synthesis and antimicrobial evaluation of 5-alkenyl- and 5-styryl- 1,2,4-oxadiazoles / M. Tarasenko, V. Sidneva , A. Belova, A. Romanycheva, T. Sharonova, S. Baykov, A. Shetnev, E. Kofanov, M. Kuznetsov // *Arkivok*. vii. P. 458–470.

СПОСОБЫ СИНТЕЗА ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Д.М. Богданова, Р.С. Бегунов

Научный руководитель - **Р.С. Бегунов**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Разработан новый электрохимический способ синтеза замещенных пиридо[1,2-а]бензимидазолов электролизом растворов солей N-(2-нитроарил)пиридиния. Проведено исследование влияния концентрации кислоты, природы спирта и материала катода на выход целевых продуктов.

Ключевые слова: восстановительная циклизация, пиридо[1,2-а]бензимидазолы, хлорид олова (II), N-(2-нитроарил)пиридиний, электролиз.

SYNTHESIS METHODS FOR SUBSTITUTED PYRIDO [1,2-A] BENZIMIDAZOLES

D.M. Bogdanova, R.S. Begunov

Scientific Supervisor – **R.S. Begunov**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

A new electrochemical method has been developed for the synthesis of substituted pyrido [1,2-a] benzimidazoles by electrolysis of solutions of N- (2-nitroaryl) pyridinium salts. A study of the effect of acid concentration, the nature of alcohol and cathode material on the yield of the target products has been made.

Keywords: reductive cyclization, pyrido [1,2-a] benzimidazoles, tin (II) chloride, N- (2-nitroaryl) pyridium, electrolysis.

Проблема получения гетероциклических соединений, проявляющих широкий спектр биологической активности, неразрывно связана с разработкой новых способов их синтеза. К одному из наиболее интересных со стороны фармхимии классов веществ относятся конденсированные полициклические производные имидазола, обладающие различными видами биоактивности [1-2].

В настоящее время в литературе описано большое количество способов их синтеза [3].

Большинство из существующих способов обладают такими недостатками как: применение малодоступных реагентов, что накладывает ограничение на разнообразие получаемых гетероциклических структур; проведение процессов в жестких условиях; низкий выход и чистота целевых продуктов; образование нескольких изомерных или побочных продуктов.

Наиболее перспективным и в то же время наименее изученным является метод, основанный на формировании имидазольного цикла пиридо[1,2-*a*]бензимидазольной системы в результате восстановительной внутримолекулярной циклизации солей 1-(2-нитроарил)пиридиния. Малое использование этого метода связано с недостаточностью данных о влиянии различных факторов на процесс восстановительного аминирования.

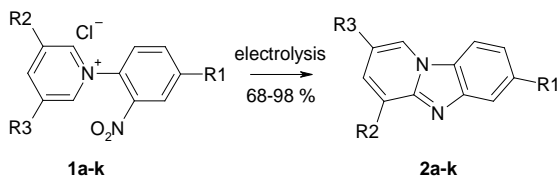
Наиболее существенным фактором при этом является природа донора электронов [4, 5]. В зависимости от структуры последнего возможно протекание ряда альтернативных внутримолекулярному аминированию процессов: восстановление пиридинового фрагмента до пиперидинового [4, 5], образование 1-(2-аминоарил)производного [5], взаимодействие пиридиновой соли с реагентом (если восстановитель – фенилгидразин) [4].

Применение в качестве восстанавливающего агента хлорида олова (II) позволило получить замещенные производные пиридо[1,2-*a*]бензимидазолов из хлоридов N-(2-нитроарил)пиридиния. Однако к недостаткам такого подхода следует отнести использование относительно дорогого восстановителя (SnCl_2), продукты трансформации которого необходимо утилизировать, а также длительную процедуру выделения целевых веществ, включающую экстракцию.

Одним из современных способов восстановления нитроаренов является электрохимический, обладающий рядом преимуществ: экологическая безопасность, возможность контроля селективности и скорости процесса за счет изменения электродного потенциала, мягкие условия реакции.

Поэтому в данной работе изучались особенности электролиза растворов солей N-(2-нитро-4-R1-арил)-3,5-R2,R5-пиридиния (схема 1), а также влияние на выход целевых продуктов таких факторов, как концентрация кислоты, природа спирта и материал катода.

Электрохимическое восстановление проводили в бездиафрагменной ячейке, в гальваностатическом режиме, пропуская $5\text{--}5,5 \text{ F моль}^{-1}$ электричества. Полярнографически при этом фиксировалось отсутствие в катодите исходной соли. После подщелачивания раствора выпадал продукт, который отфильтровывали под вакуумом. Идентификацию структур проводили с помощью ЯМР ^1H -, ЯМР ^{13}C -спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS).



где а - R₁= CF₃, R₂= R₃= H, б - R₁= CN, R₂= R₃= H, в - R₁= COOCH₃, R₂= R₃= H, д - R₁= COOC₂H₅, R₂= R₃= H, е - R₁= COOPh, R₂= R₃= H, и - R₁= CF₃, R₂= R₃= CH₃, к - R₁= CN, R₂= R₃= CH₃.

Схема 1

В качестве модельного соединения применяли хлорид N-(2-нитро-4-трифторметилфенил)пиридиния **1a**. Было установлено, что восстановление **1a** на свинцовом катоде при плотности тока 4 мА/см² и нагреве до 40 °С сопровождалось образованием **2a** с выходами 55–63 % при использовании в качестве католита соляной кислоты. Следует отметить, что с увеличением концентрации HCl в реакционной массе выход продукта циклизации уменьшался. При проведении синтеза в 36 % соляной кислоте из реакционной смеси помимо целевого продукта было выделено значительное количество первичного амина - хлорида N-(2-4-трифторметилфенил)пиридиния. Данный факт свидетельствовал, что с увеличением протогенных свойств среды процесс восстановления нитрогруппы до амина, становился более конкурентоспособным, по сравнению с реакцией восстановительной циклизации.

Добавление спирта в реакционную массу приводило к увеличению содержания **2a** в ряду: метиловый < этиловый < изопропиловый.

Варьирование материала катода показало, что помимо свинца успешно могут применяться никель, платина и графит, однако, при некотором уменьшении количества **2a**.

В итоге были подобраны оптимальные условия, которые были использованы для синтеза **2a-k** с выходами 68–98 %. Таким образом, предложен новый способ синтеза пиrido[1,2-а]бензимидазолов, который характеризуется эффективностью и простотой условий его проведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. One step synthesis of pyrido[1,2-a]benzimidazoles derivatives of aryloxy pyrazole and their antimicrobial evaluation / H.H. Jardosh, C.B. Sangani, M.P. Patel, R.G. Patel // Chinese Chemical Letters. 2013. 24. P. 123-126.
2. Refaat H.M. Synthesis of potential anticancer derivatives of pyrido[1,2-a]benzimidazoles // Med. Chem. Res. 2012. 21. P. 1253-1260.
3. Бегунов П.С. Синтез пиrido[1,2-а]бензимидазолов и других конденсированных производных имидазола с узловым атомом азота / П.С. Бегунов, Г.А. Рызванович // Успехи химии. 2013. Т.82, № 1. С. 77-97.
4. Osterheld V.K., Prajsnar B., Hauser H.J. // Chem. Ztg. 1979. 103. P. 190.
5. Beck D., Schenker K. // Helv. chem. acta. 1971. 54. P. 734.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В РЯДУ ИНДОЛИЛАЛКИЛАМИНОВ

К.Э. Корниенко, П.П. Исаев

Научный руководитель – **П.П. Исаев**, д-р хим., наук, профессор

Костромской государственной университет

Рассматривается связь между радиозащитным действием индолилалкиламинов и изменениями в их электронной структуре, вносимыми в молекулу различными заместителями. Предполагается механизм радиозащитного действия соединений ряда индолилалкиламинов на молекулярном уровне.

Ключевые слова: молекулярная структура индолилалкиламинов, радиозащитное действие, молекулярный уровень.

RELATIONSHIP OF MOLECULAR STRUCTURE IN INDOLEALKYLAMINES

K.E. Kornienko, P.P. Isaev

Scientific Supervisor – **P.P. Isaev**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Kostroma State University

The relationship between the radioprotective action of indolylalkylamines and changes in their electronic structure introduced by various substituents into the molecule is considered. The mechanism of the radioprotective action of compounds of indolylalkylamines at the molecular level is assumed.

Keywords: molecular structure of indolylalkylamines, radioprotective effect, molecular level.

Радиопротекторы – это синтетические химические вещества или продукты природного происхождения, применение которых способны обеспечить защиту организма от поражающего действия смертельных доз радиации или уменьшить степень выраженности лучевого поражения. Из многих изученных средств отобраны наиболее эффективные радиопротекторы, относящиеся к двум большим классам — серосодержащим соединениям и индолилалкиламинам. К серосодержащим радиопротекторам относятся также аминокилтиофосфаты, аминокилизитиурониевые производные, серосодержащие аминокислоты, пептиды (глута-

тион) и их соответствующие дисульфиды. К индолилалкиламинам относятся гомологи и производные триптамина. Наиболее эффективные радиопротекторы из класса индолилалкиламинов – серотонин и мексамин, а также их производные являются природными соединениями – биогенными аминами. Все они получены синтетическим путем.

Цель: Изучение взаимосвязи молекулярной структуры и поиск эффективных радиопротекторов в ряду индолилалкиламинов и других биологически активных соединений. Анализ квантово-химических параметров и биологической активности веществ и надёжное прогнозирование физико-химических свойств и физиологического действия исследуемых молекул.

Проблема: Исследование взаимосвязи химической структуры молекул и физиологической активности с физико-химическими свойствами веществ для целей анализа и прогноза. Поиск корреляционных соотношений между структурными квантово-химическими индексами, физиологическими радиопротекторными свойствами и структурными характеристиками молекул и выполнение надёжного прогноза для веществ, которые еще не изучены экспериментально.

Текст: В данной работе рассмотрена связь между радиозащитным действием индолилалкиламинов и изменениями в их электронной структуре, вносимыми в молекулу различными заместителями. Химические соединения, обладающие радиорезистентной активностью, имеют больший отрицательный потенциал по сравнению с соединениями с низкой активностью. Предполагается механизм радиозащитного действия соединений ряда индолилалкиламинов на молекулярном уровне. Если корреляционный анализ позволяет установить наличие или отсутствие связи между объясняющим и объяснимыми факторами, то регрессионный анализ даёт возможность получить количественные характеристики взаимосвязи с множеством факторов, то есть построить уравнение, отражающее связь одной зависимой переменной и набор независимых факторов. Такое уравнение может использоваться для прогнозирования значения зависимой переменной, для оценки влияния независимых исходных факторов на зависимую переменную и т.п.

Анализ молекулярной биоактивности, комплементарность молекул к рецептору – необходимое требование для проявления способности химического соединения к запуску механизма антирадиационной защиты. Установлено, что дальнодействующие кулоновские взаимодействия определяют не только взаимодействие с активным центром, но, прежде всего, направление трансляционного перемещения молекулы к рецептору, а короткодействующие взаимодействия участвуют в связывании молекулы с рецептором, причём лимитирующим фактором становится размер заместителя боковой цепи.

Результаты: Выполнен корреляционный анализ многопараметровой системы с использованием таких физико-химических свойств как: температура вспышки вещества, дипольный момент молекулы во второй степени и энергия нижней свободной молекулярной орбитали органического соединения. В данном приближении установлена явная зависимость между данными физико-химическими параметрами данного ряда индолилалкиламинов его биологической активностью (степень достоверности 60 %).

Таблица 1

Название	Твсп	НОМО-LUMO Energy	A
5-хлортриптамин	454,15	-8,507	68
5-бромтриптамин	480,85	-8,528	52
Серотонин	395,15	-8,426	54,3
Триптамин	458,15	-8,572	23
N,N-диметилтриптамин	429,81	-8,563	10
Мексамин	456,65	-8,189	30,1
5-метокситриптамин	457,15	-8,535	69,3
N-уредотриптамин	497,85	-8,573	0
N-ацетил-5-метокситриптамин	457,75	-8,324	0
6-окситриптамин	456,75	-8,312	3,2
5-фенилтриптамин	465,75	-8,140	10

Также были рассмотрены и другие физико-химические свойства, где степень достоверности 70-80 % (табл. 2).

Таблица 2

Название	Твсп	НОМО-LUMO Energy	U (потенциал ионизации)	logP	logA
5-хлортриптамин	454,15	-8,507	8,785	2,30	1,83
5-бромтриптамин	480,85	-8,528	8,797	2,31	1,72
Серотонин	395,15	-8,426	8,697	0,53	1,64
Триптамин	458,15	-8,572	8,721	2,32	1,36
N,N-диметилтриптамин	429,81	-8,563	8,718	1,80	0,82
5-метокситриптамин	457,15	-8,535	8,687	1,55	1,84
N-уредотриптамин	497,85	-8,573	8,729	0,67	0
N-ацетил-5-метокситриптамин	457,75	-8,324	8,664	0,71	0
6-окситриптамин	456,75	-8,312	8,603	1,04	0
5-фенилтриптамин	465,75	-8,140	8,688	2,57	1,00

Температура вспышки (T_f) – одна из важных характеристик горючих свойств органических веществ. Она определяется как нижняя граница температуры, при которой смесь паров данного вещества с воздухом может быть подожжена при иницировании.

Разница между энергиями (Δ) верхней (HOMO) и нижней (LUMO) - разность энергий между HOMO и LUMO называется разрывом HOMO-LUMO. HOMO и LUMO иногда называют пограничными орбиталями в теории молекулярных орбиталей. Разница в энергии между этими двумя граничными орбиталями может быть использована для прогнозирования прочности и устойчивости переходных металлов комплексов. Степень ионизации - каждое вещество в данном растворителе и при данных условиях характеризуется определенной степенью ионизации. Степенью ионизации вещества в растворе называется отношение числа молей ионизированного вещества к общему числу молей растворенного. Степень ионизации в основном определяется электронно-донорными и электронно-акцепторными свойствами растворенного вещества и растворителя. *Липофильность* – физико-химическое свойство, характеризует способность химического соединения растворяться в жирах, маслах, липидах и неполярных растворителях, например, в толуоле или гексане. Липофильные вещества склонны растворяться друг в друге. Липофильность имеет принципиальное значение при разработке лекарств. Это свойство влияет на фармацевтическое, фармакокинетическое, фармакодинамическое поведение вещества. Липофильность является одним из важных параметров в QSAR (Quantitative Structure – Activity Relationships) – методе описания зависимости свойства соединения (биологической активности) от его структуры путем построения корреляции между величиной свойства и значениями так называемых дескрипторов. Набор дескрипторов отражает особенности структуры, от которых может зависеть исследуемое свойство. Липофильность является продолжением гидрофобного эффекта и включает в себя взаимодействия растворенного вещества и растворителя, которые способствуют распределению растворенного вещества между водой и органическим растворителем. Как правило, коэффициент распределения выражается в логарифмическом виде ($\log P$).

Выводы: 1. Построены количественные соотношения «структура-свойство» (KCCC-QSPR), вычислены соответствующие физико-химические свойства, построена математическая модель «структура-свойство» и выполнен расчет параметров математической модели. Установлена взаимосвязь биологической активности – радиопротекторной эффективности с температурой вспышки, разницей между энергиями верхней и нижней свободной молекулярной орбитали, потенциалом ионизации и липофильностью в ряду индолилалкиламинов.

2. Получено корреляционное QSAR уравнение общего вида:

$$Y = X_4 \cdot m_4 + X_3 \cdot m_3 + X_2 \cdot m_2 + X_1 \cdot m_1.$$

Для данной биологической активности индолилалкиламинов уравнение выглядит следующим образом:

$$A = T_{\text{всп}} \cdot 0,67 + \Delta H_{\text{НОМО}} - L_{\text{УМО}} \cdot (-0,75) + U \cdot (-1,54) + \log P \cdot (-0,01),$$

где A – биологическая активность веществ, со степенью достоверности 86 %.

3. Проведена количественная оценка тесноты причинно-следственных связей между объясняющими параметрами и откликом системы и выявлены математическая зависимость этих влияний и их физико-химических обоснований. Знание количественной стохастической связи между химической структурой молекулы и ее физиологической активностью имеет важное теоретическое и прикладное значение и необходимо как для выяснения механизма биохимического действия молекул, так и для поиска перспективных новых препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухоморов В.К. Моделирование биологической активности химических соединений. М.: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. С. 79-89.
2. Квантовохимические методы расчёта молекул / Г.А. Щембелов, В.М. Устынюк, В.М. Мамаев [и др.]. М.: Изд-во «Химия», 1980. 256 с.
3. Жеребченко Н.Г. Противолучевые свойства индолилалкиламинов. М.: Атомиздат. 1971, 199 с.
4. Слэтер Дж. // Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. 588 с.
5. Гершанович М.Л. Симптоматическое лечение при злокачественных новообразованиях / М.Л. Гершанович, М.Д. Пайкин. М.: Медицина, 1986. 288 с.

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ИНДОЛОВ НА ОСНОВЕ 6-ПРОПАРГИЛЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ

А.С. Орёл, С.Г. Михалёнок

Научные руководители – **С.Г. Михалёнок**, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Изучено взаимодействие 6-пропаргилциклогекс-2-енонов с первичными аминами. Разработан метод синтеза N-замещённых индолов и получены новые представители данной группы соединений.

Ключевые слова: N-замещённые индолы, 6-пропаргилциклогекс-2-еноны, 5-exo-dig-циклизация.

SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED INDOLS BASED ON 6-PROPARGYLCYCLOGEX-2-ENONES

A.S. Arol, S.G. Mikhalyonok

Scientific Supervisors – **S.G. Mikhalyonok**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

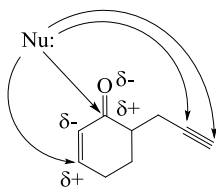
Belarusian State Technological University

The reaction of 6-propargylcyclohex-2-enones with primary amines has been studied. A method for the synthesis of N-substituted indoles has been developed and new representatives of this group of compounds have been obtained.

Keywords: N-substituted indoles, 6-propargylcyclohex-2-enones, 5-exo-dig cyclization.

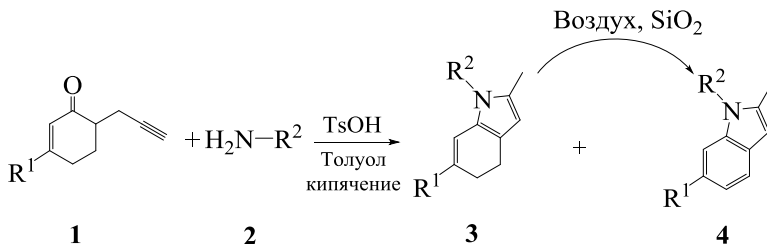
Индолы являются одними из самых важных гетероциклических соединений благодаря их широкому распространению в природных источниках и их высокой биологической активности [1–3]. В связи с этим органики-синтетики постоянно стремятся найти новые методы построения индольной системы. Одной из самых привлекательных платформ для построения гетероциклов являются полиненасыщенные кетоны. Направленные трансформации таких кетонов активно изучаются на кафедре органической химии БГТУ (г. Минск) [4].

В молекуле 6-пропаргилзамещённых циклогекс-2-енонов сосредоточено несколько реакционноспособных электрофильных центров, что предопределяет возможность реализации различных путей протекания взаимодействия с нуклеофильными частицами.



С целью изучения взаимодействия 6-пропаргилзамещённых циклогекс-2-енонов **1** с первичными аминами **2** была проведена серия экспериментов с использованием в качестве исходных соединений 3-(4-метоксифенил)-6-пропаргилциклогекс-2-енона **1** и *n*-толуидин **2**. Для установления возможности реализации как основного, так и кислотного катализа в качестве катализаторов были опробованы наиболее часто используемые пиридин и *n*-толуолсульфокислота (TsOH). Экспериментальные данные показали, что применение пиридина в качестве катализатора в различных растворителях (пропанол-2, толуол) неэффективно. Анализ реакционной смеси показал наличие только исходных соединений. Применение же кислотного катализа оказалось эффективным. ПМР-анализ реакционной смеси выявил образование смеси продуктов 4,5-дигидроиндола **3** и индола **4**. Стоит отметить, что 4,5-дигидроиндолы **3** изучены достаточно плохо и в настоящий момент известно лишь несколько примеров их синтеза [5]. При выполнении данной работы было зафиксировано, что данные соединения достаточно легко окисляются на силикагеле кислородом воздуха до индолов **4**.

В продолжение данного исследования, для подтверждения общности реакции была осуществлена серия экспериментов с использованием различных первичных аминов, а также циклогекс-2-енонов. Выходы продуктов составляют 17–71 %. Наименьший выход достигнут при использовании *n*-нитроанилина, что легко может быть объяснено пониженной электронной плотностью на аминном атоме азота, что в свою очередь затрудняет нуклеофильное присоединение данного амина.



$R^1 = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4; 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4;$

$R^2 = \text{C}_6\text{H}_5; 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4; 4\text{-BrC}_6\text{H}_4; 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4; \text{Bn}; \text{CH}_2\text{COOCH}_3; \text{аллил}; n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}.$

Изучено взаимодействие 6-пропаргилзамещённых циклогексенонов с первичными аминами. Показано, что в результате реакции образуется смесь 4,5-дигидроиндолов и индолов. В свою очередь 4,5-дигидроиндолы легко подвергаются окислению кислородом воздуха на силикагеле с получением соответствующих ароматических производных. Разработан способ синтеза ранее неописанных 6-арил-2-метииндолов на основе 6-пропаргилзамещённых циклогексенонов. Показана эффективность данного способа при использовании арил-, алкил-, аллиламинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gribble G.W.* Indole ring synthesis from natural products to drug discovery // Wiley, 2016. 688 p.
2. *Sravanthi T.V.* Indoles – A promising scaffold for drug development / T.V. Sravanthi, S.L. Manju // European Journal of Pharmaceutical Sciences. 2016. Vol. 91. P. 1-10.
3. *Alves F.R.* From Nature to Drug Discovery: The Indole Scaffold as a «Privileged Structure» / F.R. Alves, E.J. Barreiro, C.A.M. Fraga // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2009. Vol. 9, № 7. P. 782–793.
4. *Литвинов Д.А.* Метод синтеза замещённых бензофуранов / Д.А. Литвинов [и др.] // Достижения молодых учёных: химические науки: материалы всероссийской молодёжной конференции, Уфа, 24-27 мая 2015 г. : тез. докл. / Уфа: БашГУ, 2015. С. 108.
5. *Sha Q.* Three-Component Cascade Reactions with 2,3-Diketoesters: A Novel Metal-Free Synthesis of 5-Vinyl-pyrrole and 4-Hydroxy-indole Derivatives / Q. Sha, H. Arman, M.P. Doyle // Org. Lett. 2015. Vol. 17, № 15. P. 3876–3879.

СИНТЕЗ 2,3,4,9-ТЕТРАГИДРО-1Н-КАРБАЗОЛ-1-ОНА

А.И. Савельев, С.Г. Михалёнок, В.С. Безбородов

Научные руководители – **С.Г. Михалёнок**, канд. хим. наук, профессор; **В.С. Безбородов**, д-р хим. наук, профессор

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается способ получения 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол-1-она окислением 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола оксидом селена (IV), а также оптимизация условий проведения данной реакции.

Ключевые слова: 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол-1-он, окисление, оксид селена (IV), 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол.

SYNTHESIS OF 2,3,4,9-TETRAHYDRO-1H-CARBAZOL-1-ONE

A.I. Savelyev, S.G. Mikhalyonok, V.S. Bezborodov

Scientific Supervisors – **S.G. Mikhalyonok**, Candidate of Chemical Sciences, Professor; **V.S. Bezborodov**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Belarusian State Technological University

A method for obtaining 2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-1-one by oxidation of 2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazole with selenium (IV) oxide, as well as optimization of the conditions of this reaction, is considered.

Keywords: 2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazol-1-one, oxidation, selenium (IV) oxide, 2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazole.

В последнее время возрос интерес к производным тетрагидрокарбазола в качестве перспективных фармацевтических субстанций [1]. Введение в карбазольный остов различных функций позволяет придать ему фармакофорные признаки, необходимые для проявления определенного вида биологической активности [2].

Получить 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол-1-он **1** возможно построением тетрагидрокарбазольного цикла, содержащего карбонильную группу в необходимом положении [3], либо оксигенированием 2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазола **2**. Для введения карбонильной группы в поло-

жение один тетрагидрокарбазола **2** широко используются высоковалентные соединения иода, такие как иодная кислота и оксид иода (V) [4]. Реакция окисления органических соединений диоксидом селена, содержащих активированную метиленовую группу, известна как Реакция Райли. Окисление производных тетрагидрокарбазола с помощью SeO_2 слабо освещено в литературе [5].

В своей работе мы провели оптимизацию условий реакции окисления тетрагидрокарбазола **2** диоксидом селена. Реакцию проводили при кипячении раствора **2** в диоксане с SeO_2 (рис. 1).

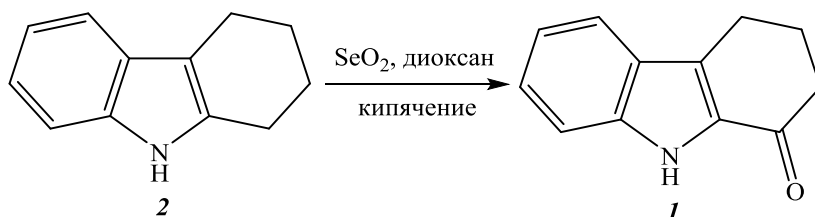


Рис. 1. Схема окисления 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2**

С целью оптимизации условий проведения реакции нами было проведено четыре опыта, которые отличались соотношением количества диоксана к тетрагидрокарбазолу **2** и оксида селена (IV) к **2** (данные сведены в табл. 1).

Таблица 1. Оптимизация условий реакции окисления 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2**

№ опыта	Диоксан/ 2 (мл/г)	SeO_2 / 2 (моль/моль)	Время реакции, мин	Выход 1 , %
1	75	1,5	20	19
2	150	1,5	30	29
3	220	1,1	60	46
4	1000	1,1	120	52

Условия проведения реакции, примененные в опыте №2, описаны для тетрациклического аналога **2** [5]. Из данных представленных в таблице 1 видно, что выход тетрагидрокарбазолон **1** возрастает при увеличении соотношения диоксан/тетрагидрокарбазол **2**. Также при увеличении соотношения растворитель/тетрагидрокарбазол **2** возрастает время проведения реакции. Соотношение SeO_2 /тетрагидрокарбазол **2** было уменьшено в опытах №3 и №4 в сравнении с №1 и №2, чтобы предотвратить дальнейшее окисление **1**. При уменьшении соотношения растворитель/**2** выход **1** и время проведения реакции уменьшается. Максимальный выход

продукта **1** был достигнут в четвертом опыте. Это, по-видимому, связано с уменьшением возможности дальнейшего окисления **1**, в связи с меньшим количеством окислителя, и более мягкими условиями окисления в связи с разбавлением реакционной смеси. Время реакции определяли, контролируя полноту протекания процесса, методом тонкослойной хроматографии.

Таким образом, в результате проведенного исследования отработана препаративная методика синтеза 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она **1** окислением 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола **2** диоксидом селена. Индивидуальность полученных продуктов была подтверждена методом ТСХ, а структура доказана на основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Design, synthesis and evaluation of hybrid of tetrahydrocarbazole with 2,4-diaminopyrimidine scaffold as antibacterial agents / L. Su [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2019. Vol. 162. P. 203-211.
2. Синтез алкенил- и алкинилзамещенных карбазолонов [Электронный ресурс] / А.И. Савельев [и др.] // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов XII студен. науч.-практ. конф. факультета технологии орган. веществ, 5 декабря 2018 года, г. Минск. Минск: БГТУ, факультет ТОВ, 2018. С. 79. Режим доступа: https://tov.belstu.by/usdata/news/456afd78-ed18-438e-bf14-449d145f6981/%D0%A1%D0%B1%D0%BE%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA_2018%20.pdf. Дата доступа: 15.03.2019.
3. *Chakraborty S.* Novel CAN-SiO₂-mediated one-pot oxidation of 1-keto-1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles to carbazoloquinones: efficient syntheses of Murrayaquinone A and Koeniginequinone A / S. Chakraborty, G. Chattopadhyay, C. Saha // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2011. Vol. 48, P. 331-338.
4. Synthesis and oxidative cleavage of oxazinocarbazoles: atropselective access to medium-sized rings / G. Liu [et al.] // *Synthesis*. 2014. Vol. 46, P. 2808-2814.
5. Total synthesis of uleine-type and strychnos alkaloids through a common intermediate / J. Gracia [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. 1994. Vol. 59. P. 3939-3951.

УДК: 547.979.057:661.7.091

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ R-ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ С F-ЭЛЕМЕНТАМИ

К.А. Налимова, Т.В. Тихомирова

Научный руководитель – **Т.В. Тихомирова**, канд. хим. наук,
ст. научный сотрудник

Ивановский государственный химико-технологический университет

Реакцией нуклеофильного замещения получен 4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталонитрил. На основе которого синтезированы одно- и двухпалубные комплексы 2,9,16,23-тетра-[[{(1,1'-бифенил)-4-ил]окси}фталоцианинов лютеция, эрбия, гадолиния и неодима. Исследованы спектральные характеристики синтезированных комплексов.

Ключевые слова: фталоцианин, синтез, редкоземельные металлы, электронные спектры поглощения.

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF THE METAL COMPLEXES OF R-PHENOXIF TALOCYANINES WITH F-ELEMENTS

K.A. Nalimova, T.V. Tikhomirova

Scientific Supervisor – **T.V. Tikhomirova**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher

Ivanovo State University of Chemical Technology

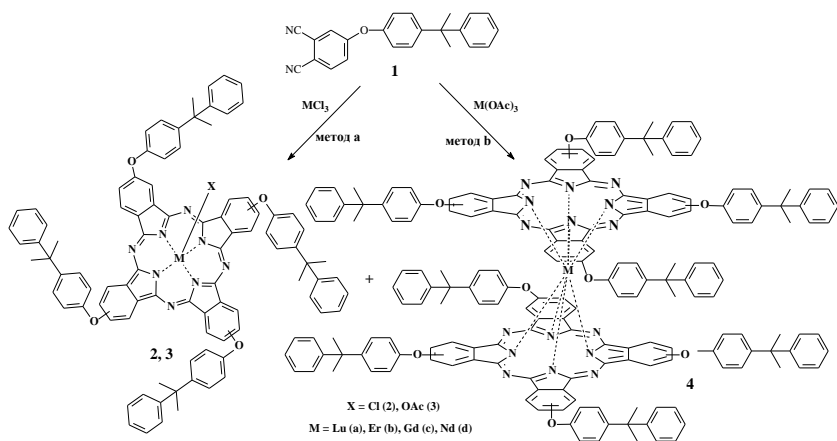
4-[4-(1-Methyl-1-phenylethyl)phenoxy]phthalonitrile has been obtained by nucleophilic substitution. Mono- and doubledecker complexes of 2,9,16,23-tetra-[[{(1,1'-biphenyl)-4-yl]oxy}phthalocyanines and lutetium, erbium, gadolinium and neodymium are synthesized based on the phthalonitriles. Synthesized complexes have been studied spectrally.

Keywords: phthalocyanine, synthesis, rare-earth metals, electronic absorption spectra.

Комплексы фталоцианинов с металлами являются соединениями, которые обладают перспективными свойствами. За счет высокой химиче-

ской, термической и фотостабильности соединения фталоцианинового класса могут быть использованы при создании новых функциональных материалов для широкого круга областей их применения. Наиболее перспективным направлением в использовании фталоцианинов и их комплексов с *d*- и *f*-металлами являются фотосенсорика и PDT [1], катализ и фотокатализ [2], органические материалы для электронных устройств, создание молекулярных машин [3].

Разработка методов направленного синтеза лантанидных комплексов арилоксизамещенных фталоцианинов как планарного, так и сэндвичевого строения представляет интерес, поскольку, основной проблемой при достижении данной цели является образование смеси продуктов различного строения, которую трудно разделить. В настоящем сообщении описывается синтетический путь для получения новых металлокомплексов фталоцианинов, содержащих на периферии 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппы с лютецием, эрбием, гадолинием и неодимом различного состава.



Синтез металлокомплексов 2,9,16,23-тетра-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина проводили по схеме 1 с использованием 4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталодинитрила (**1**), полученного нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталодинитриле на фрагмент 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенола [4].

Экспериментально было установлено, что наиболее мягким способом получения металлокомплексов фталоцианинов, содержащих на периферии 4-(1-метил-1-фенилэтил)феноксигруппы с лантанидами был темплатный синтез на основе соответствующего нитрила (**1**) с избытком катиона металла в кипящем *i*-амиловом спирте в присутствии DBU. Кон-

троль протекания реакции и выделения из реакционной смеси целевых продуктов осуществляли с привлечением электронной спектроскопии (ЭСП). Получение смеси фталоцианинов как планарного, так и сэндвичевого строения обусловлено присутствием в реакционной массе DBU. На первой стадии процесса из фталонитрила образовывались монофталоцианины, которые затем преобразовались в сэндвичевые комплексы, что ранее отмечалось для алкилзамещенных фталоцианинов [5]. Разделение продуктов реакции проводили с привлечением колоночной хроматографии, контролируя фракции спектрометрически, так как каждый тип комплексов характеризуется индивидуальным видом ЭСП, которые различаются между собой. Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением ИК, ¹H ЯМР и электронной спектроскопии, MALDI-TOF спектрометрии.

Установлено, что на состав реакционной массы сильное влияние оказывает ионный радиус металла, так с его увеличением количество образующегося двухпалубного комплекса возрастает.

Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в различных растворителях, выявлено влияние природы растворителя и металла на характер и положение основной полосы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baygu Y and Gök Y // Inorg. Chem. Commun. 2018. 96. 133-138.
2. Liang Q, Zhang M, Liu C, Xu S and Li Z // Appl. Catal. A Gen. 2016. 519. 107-115.
3. Tashiro K, Konishi K and Aida T. // J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. 7921-7926.
4. Takagi Y, Ohta K, Shimosugi S, Fujii T and Itoh E. // J. Mater. Chem. 2012. 22. 14418-14425.
5. Martynov AG, Safonova EA, Gorbunova YG and Tsvadze AY. Russ. // J. Inorg. Chem. 2010. 55. 347-354.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ БИФЕНИЛЬНЫЙ ОСТАТОК, И ИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

А.А. Пеледина, А.Е.Федотова, Т.В. Тихомирова

Научный руководитель – **Т.В. Тихомирова**, канд. хим. наук,
ст. науч. сотрудник

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ химии макрогетероциклических соединений

Нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле получены 4-{{(1,1'-бифенил)-4-ил}окси}-и4-{{моно/диметил(1,1'-бифенил)-4-ил}окси}-фталонитрилы, которые затем использованы для синтеза соответствующих фталоцианинов с медью и кобальтом. Были получены их сульфокислоты с привлечением реакции сульфохлорирования и последующего гидролиза. Изучены спектральные свойства и устойчивость к нагреванию полученных соединений.

Ключевые слова: 4-нитрофталонитрил, фталоцианин, синтез, сульфокислоты, электронные спектры поглощения.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRA- SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES CONTAINING ON THE PERIPHERY OF BIPHENYL RESIDUE AND THEIR SULF ACID

A. A. Peledina, A.E. Fedotova, T.V. Tikhomirova

Scientific Supervisor – **T.V. Tikhomirova**, Candidate of Chemical
Sciences, Senior Researcher

Ivanovo State University of Chemical Technology,
Research Institute of Macroheterocycles

Nucleophilic substitution of the nitro group in 4-nitrophthalonitrile has been used for obtaining 4-{{(1,1'-biphenyl)-4-yl}oxy}- and 4-{{mono/dimethyl(1,1'-biphenyl)-4-yl}oxy}phthalonitrile, which are then used for the synthesis of the corresponding phthalocyanines of copper, cobalt and zinc. Their sulfonic acids has been produced by involving the reaction of sulphochlorination and subsequent hydrolysis. The spectral properties and the heat resistance of the obtained compounds have been studied.

Keywords: 4-nitrophthalonitrile, phthalocyanine, synthesis, sulfonic acids, electronic absorption spectra.

Производные фталоцианина (Pc) являются интересными объектами для создания новых материалов [1]. Благодаря гибкости подходов к синтезу, физико-химические свойства фталоцианина могут быть легко модифицированы путем изменения природы металлокомплексобразователя в макроциклической полости его молекулы или введения различных периферийных заместителей [2]. Обнаружено, что наличие объемных групп приводит к снижению агрегации, проявлению жидкокристаллических, сенсорных, флуоресцентных и других полезных свойств.

Интерес к соединениям с бифенильными фрагментами связан с возможностью синтеза на их основе биологически активных веществ, в том числе лекарственных препаратов [3]. Кроме того, известно, что наличие в молекуле фталоцианина объемных арилоксильных заместителей должно обеспечить им хорошую растворимость в органических растворителях, что облегчит процесс выделения и очистки целевых продуктов, а также расширит возможные области применения этих соединений.

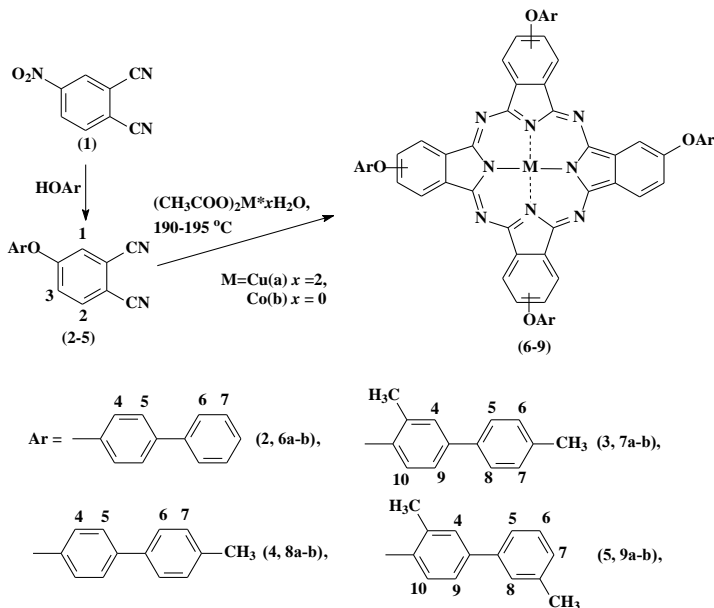


Схема 1

Известно из литературных данных о синтезе фталоцианинов, что наиболее удобным способом является нитрильный. В связи с этим на первом этапе работы были получены 4-арилоксифталонитрилы, содержащие на периферии бифенильные остатки. Синтез осуществляли нук-

леофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталоцитриле (**1**), на остатке 4-гидроксибифенилов в среде ДМФА при температуре 90-95 °С в присутствии поташа, выступающего в качестве депротонирующего агента (схема 1).

На следующем этапе работы взаимодействием синтезированных фталоцитрилов **2-5** с ацетатами кобальта и меди при температуре 185-190 °С в присутствии мочевины синтезировали соответствующие металлокомплексы (**6-9**).

Полученные фталоцианины **6-9** – порошкообразные вещества синевато-зеленого цвета, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях (ацетон, толуол, хлороформ, ДМФА).

Сульфохлорированием синтезированных фталоцианинов (**6-9**) с последующим гидролизом образовавшихся сульфохлоридов получали соответствующие сульфокислоты тетра-4-{[(1,1'-бифенил)-4-ил]окси} (**10**) и 4-{[моно/диметил(1,1'-бифенил)-4-ил]оксифталоцианинов (**11-13**) (схема 2).

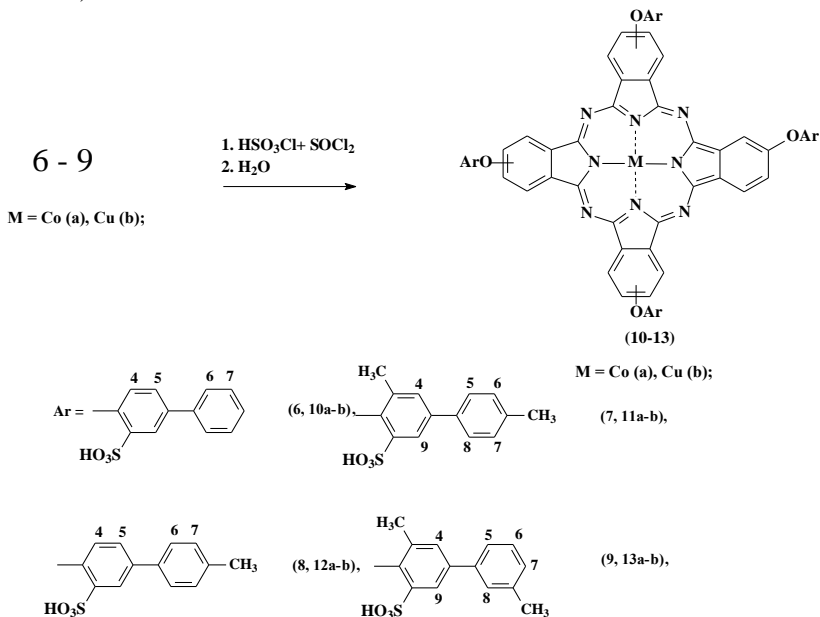


Схема 2

Синтезированные фталоцианины (**10-13**) теряют способность растворяться в хлороформе и ацетоне, но приобретают растворимость в воде и водно-щелочных растворах.

Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений (2-13) проводили с привлечением элементного анализа, ЯМР ¹H, ИК, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI-TOF).

Изучены спектральные свойства синтезированных фталоцианинов в различных растворителях, выявлено влияние заместителей на положение основной полосы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 4.1929.20017/4.6 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N.* // *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. P. 191. DOI: 10.6060/mhc2012.120990w
2. *Шапошников Г.П.* Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш; под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
3. *Çetinkaya M., Pişkin M., Altun S., Odabaş Z., Durmus M.* // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2017. V. 335. P. 17. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.11.009

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОКСИАРЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Д.А. Кузнецова, В.Е. Майзлиш

Научный руководитель – **В.Е. Майзлиш**, д-р хим. наук, профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет

Нуклеофильным замещением нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле или брома в 4-бромфталонитриле на остатки о- и м-гидроксибензойной, о-аминобензойной, о- и м-меркаптобензойной кислот синтезированы соответствующие фталонитрилы. Получены соответствующие фталоцианины методом темплатной конденсации синтезированных фталонитрилов с ацетатами металлов. Выделены лиганды–фталоцианины деметаллированием магниевых комплексов концентрированной серной кислотой. Обработкой полученных фталоцианинов этилатом натрия в этиловом спирте получены соответствующие натриевые соли карбоновых кислот. Изучены их спектральные свойства.

Ключевые слова: фталонитрил, фталоцианин, металлокомплексы, электронные спектры поглощения.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOXYIARENATED PHTHALOCYANINES

D.A. Kuznetsova, V.E. Maislish

Scientific Supervisor - **V.E. Maizlish**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Ivanovo State University of Chemical Technology

Nucleophilic substitution of the nitro group in 4-nitrophthalonitrile or bromine in 4-bromophthalonitrile for residues of o- and m-hydroxybenzoic, o-aminobenzoic, o- and m-mercaptobenzoic acids was used for synthesis of corresponding phthalonitriles. The corresponding phthalocyanines were obtained by template condensation of synthesized phthalonitriles with metal acetates. Phthalocyanine ligands have been isolated by demetallization of magnesium complexes with concentrated sulfuric acid. By treating the resulting phthalocyanines with sodium ethylate in ethyl alcohol, the corresponding sodium salts of carboxylic acids were obtained. Their spectral properties have been studied.

Keywords: phthalonitrile, phthalocyanine, metal complexes, electronic absorption spectra.

В течение долгих лет не ослабевает интерес к фталоцианину (H_2Pc) и его металлокомплексам (МРС), обусловленный уникальным строением и физико-химическими свойствами этих соединений [1-2]. Особое место среди замещенных фталоцианинов занимают соединения, имеющие в своем составе карбоксильные группы. Подобные соединения в виде солей щелочных металлов прекрасно растворимы в воде, кроме того наличие карбоксильных заместителей предоставляет удобную возможность для дальнейшей функционализации молекулы фталоцианина, например, за счет реакции этерификации.

С целью расширения ассортимента карбоксизамещенных фталоцианинов и установления закономерностей влияния природы периферийных заместителей, содержащих карбоксильную группу, на свойства соединений фталоцианинового ряда синтезированы замещенные фталоцианины, содержащие фрагменты *o*-амино-, *o*-гидрокси- и *o*- и *m*-меркаптобензойной кислот. Нитрильный метод получения фталоцианинов является наиболее эффективным [1].

В качестве исходных соединений для получения замещенных нитрилов являлись 4-нитрофталодинитрил (**1**) [3] и 4-бромфталодинитрил (**4**) [4]. Из литературных данных следует [1], что указанные нитрилы являются в настоящее время наиболее популярными в качестве субстратов для реакций нуклеофильного замещения. В работе использовались нуклеофилы различной природы – это коммерчески доступные *o*---, *o*- и *m*-меркапто- и *o*-гидроксибензойная кислоты. Реакции нуклеофильного замещения проводят в присутствии щелочного агента (триэтиламин, поташ). Важную роль в протекании реакции нуклеофильного замещения имеет растворитель. Выбор ДМФА в качестве растворителя связан с тем, что в апротонных растворителях скорость реакции нуклеофильного замещения увеличивается на 3-5 порядков по сравнению с протонными неполярными растворителями [5].

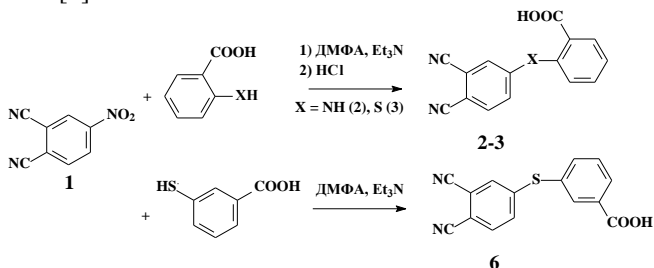


Схема 1

Взаимодействием 4-нитрофталодинитрила с *o*-аминобензойной и *o*- и *m*-меркаптобензойной кислотами в присутствии триэтиламина в ДМФА были получены 4-(2-карбоксифениламино)- (**2**), 4-(2-карбоксифенилтио)-

(3) и 4-(3-карбоксифенилтио)фталонитрилы (6) (схема 1). Провести реакцию 4-нитрофталонитрила с *o*-гидроксibenзойной кислотой в аналогичных условиях не удалось. Конечный продукт представлял собой вязкую массу коричневого цвета, состоящую в основном из осмолов и 4-нитрофталонитрила, что было доказано ИК-спектроскопией. В связи с этим в качестве субстрата использовался 4-бромфталонитрил (4), реакция проводилась в присутствии поташа, а не триэтиламина (схема 2).



Схема 2

Синтезированные фталонитрилы (2, 3, 5, 6) представляют собой порошки бежевого цвета, хорошо растворимые в ацетоне и ДМФА, ДМСО. Отмечено, что природа мостиковой группы в молекуле фталонитрилов оказывает влияние на их температуру плавления. Фталонитрил, имеющий остаток *o*-меркаптobenзойной кислоты, имеет температуру плавления 141 °С, при замене «мостикового» атома с серы на кислород температура плавления равна 146 °С, а наличие NH-группы увеличивает температуру плавления до 161 °С.

Идентификацию полученных фталонитрилов (2,3,5, 6) осуществляли с привлечением данных элементного анализа, ИК и ЯМР 1H спектроскопии и MALDI-TOF- спектрометрии.

После проведения идентификации полученных фталонитрилов (2, 3, 5, 6) на их основе были синтезированы и исследованы соответствующие фталоцианины. Получение металлофталоцианинов (7-9, 11-12) осуществлялось «нитрильным» методом (схемы 3, 4).

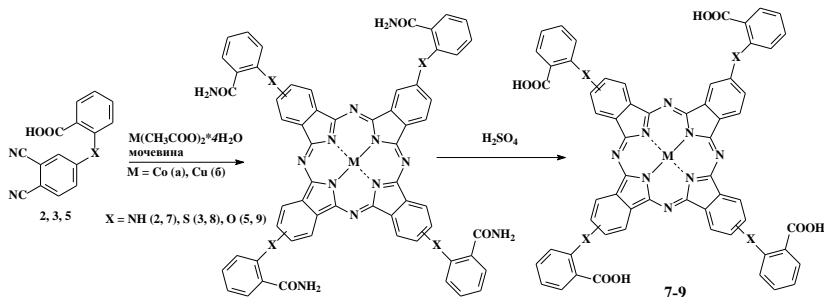


Схема 3

Замещенные фталонитрилы (**2, 3, 5, 6, 10**) тщательно растирали с ацетатами кобальта или меди, полученную смесь нагревали при 180-190 °С в присутствии мочевины. Очистка полученных комплексов проводилась путем переосаждения из концентрированной серной кислоты.

В результате синтеза получены фталоцианины, обладающие растворимостью в ДМФА, но не растворимые в воде и щелочных растворах, что свидетельствовало об образовании Рс, содержащих карбамоильные группы (-CONH₂). Полученные продукты переосаждали из концентрированной серной кислоты, что привело к кислотному гидролизу карбамоильных групп и переводу фталоцианинов в соответствующие карбоновые кислоты.

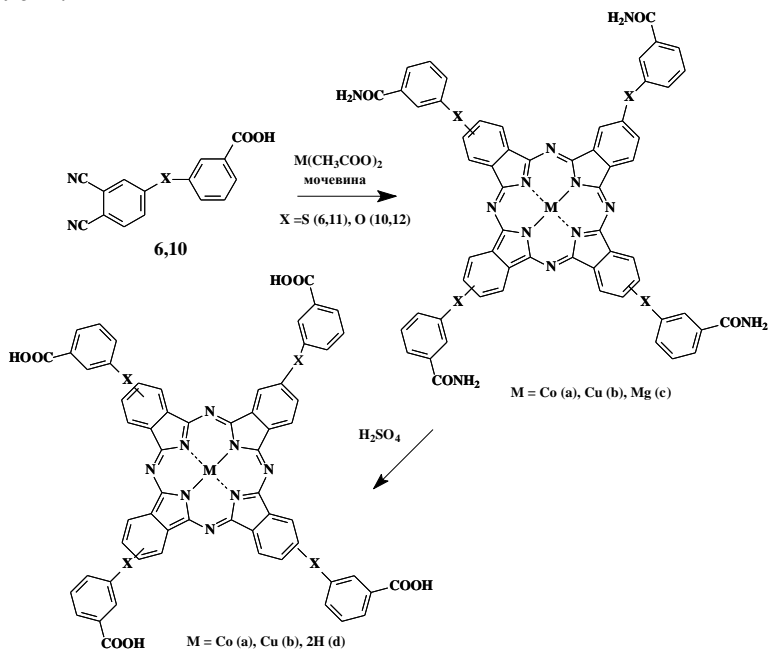


Схема 4

Полученные фталоцианины (**6-8**) представляют собой порошки сине-зелёного цвета, растворимые в ДМФА, водных растворах щелочей.

Путем взаимодействия фталонитрилов (**3, 5, 10**) с ацетатом магния в присутствии мочевины при температуре 180-190 °С получены соответствующие фталоцианины магния, переосаждением которых из концентрированной серной кислоты выделены соответствующие лиганды (**12d, 13, 14**) (схема 4, 5).

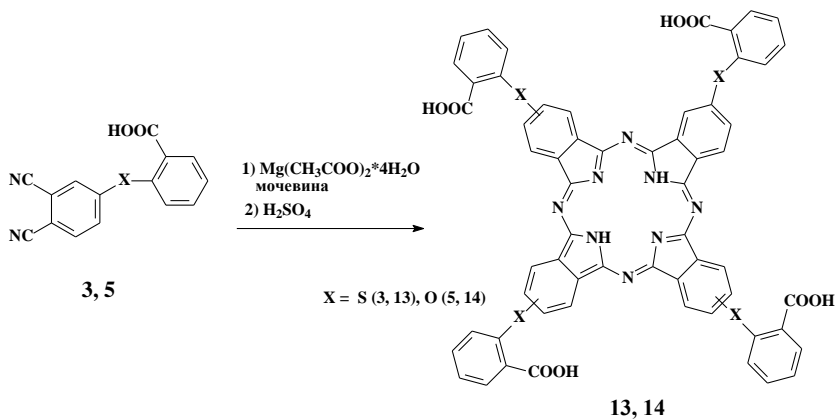


Схема 5

Полученные лиганды фталоцианинов (**12d**, **13**, **14**) обладают растворимостью в ДМФА, и в водных растворах щелочей. Провести синтез с 4-(2-карбоксофениламино)фталонитрилом в аналогичных условиях не удалось.

Известно, что натриевые соли карбоновых кислот фталоцианинов обладают хорошей растворимостью в воде, что важно с точки зрения полезных прикладных свойств [1, 2]. В связи с этим синтезированные фталоцианины (**7-9**, **11-14**) обрабатывали раствором этилата натрия в этаноле с получением натриевых солей соответствующих фталоцианинов. Синтезированные фталоцианины были охарактеризованы данными элементного анализа, электронной спектроскопии и MALDI-TOF – спектрометрии.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексов кобальта (**7a**, **8a**, **9a**) в ДМФА, характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области (рис. 1). Следует отметить, что природа спейсерной группы не оказывает влияние на положение полосы поглощения.

При переходе от комплекса кобальта (**8a**) к комплексам меди (**7b**, **8b**) можно заметить небольшое батохромное смещение положения Q-полосы в ЭСП, снятом в ДМФА. Также отметим, что полосы поглощения комплексов меди уширены, что свидетельствует о том, что соединения находятся преимущественно в ассоциированном состоянии.

При переходе от металлокомплексов фталоцианинов к лигандам наблюдается расщепление Q-полосы на две равноинтенсивные составляющие, что объясняется понижением симметрии молекулы от D_{4h} до D_{2h} и характерно для фталоцианинов-лигандов.

Следует отметить, что положение карбоксильной группы по отношению к спейсеру оказывает влияние на положение полос поглощения.

Так при переходе от *o*-замещенных фталоцианинов (**8a**, **9a**) к *m*-замещенным (**11a**, **12a**) в обоих случаях наблюдается небольшое bathochromное смещение Q-полос в ЭСП, снятых в ДМФА.

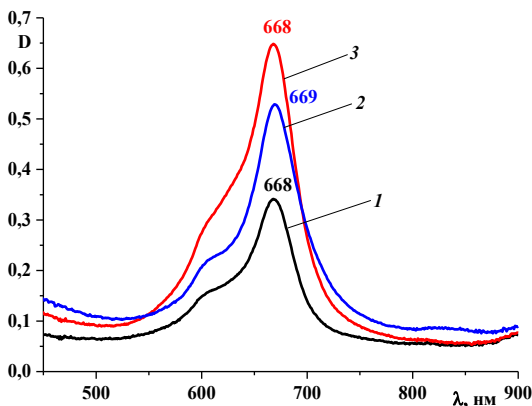


Рис. 1. ЭСП комплексов кобальта в ДМФА:
1 – соединение **9a**, 2 - соединение **7a**, 3 – соединение **8a**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.Е. Майзлиш, В.П. Кулинич. М.: Красанд, 2012. 480 с.
2. The Porphyrin Handbook / К.М. Kadish, К.М. Smith, R. Guilard, Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA), 2003. Vol. 15. 3925 p.
3. Thiel W. Mayer R. // J. Prakt. Chem., 1986. Bd. 328, N.4. S. 497-514.
4. Галогенонитрофталимиды и фталодинитрилы на их основе / О.В. Шишкина, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников [и др.] // Журн. общей химии. 1997. Т.67, вып.5. С.842-845.
5. Шейн С.М. Исследование реакций нуклеофильного замещения ароматических соединений: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1970. 46 с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЮ ЦИТРУСОВОГО ПЕКТИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ФЛОКУЛЯЦИИ

Е.С. Кашина, И.О. Занина, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинов

Научный руководитель – **Ю.Г. Галяметдинов**, д-р хим. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

В режиме свободного (нестесненного) оседания, на модельной дисперсной системе – суспензии диоксида титана в водной и водно-солевой средах, изучена флокуляция хитозана, цитрусового пектина, его модифицированных образцов, а также органических гибридов на их основе. Проанализировано влияние ионной силы на конформационное состояние макромолекул природных полисахаридов и на механизм агрегацию частиц диоксида титана.

***Ключевые слова:** природные полисахариды, органические гибриды, флокуляция, флокулирующий эффект.*

INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD ON FUNCTIONALI- ZATION OF CITRUS PECTIN AND ITS APPLICATION IN THE FLOCCULATION PROCESS

E.S. Kashina, I.O. Zanina, V.E. Proskurina, Yu.G. Galyametdinov

Scientific Supervisor – **Yu.G. Galyametdinov**, Doctor of Chemical
Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The effect of citrus pectin concentration, its modified samples, chitosan and their organic hybrids on their flocculating properties was studied in the free sedimentation mode on a model dispersion system - a suspension of titanium dioxide in water and water-salt media. The influence of ionic strength on the conformational state of the macromolecules of natural polysaccharides has been analyzed. The aggregation mechanism of titanium dioxide particles was studied.

***Keywords:** natural polysaccharides, organic hybrids, flocculation, flocculating effect.*

Растущие требования к экологической безопасности производств, бурное развитие микробиологии и биотехнологии определяют высокий интерес к использованию природных полимеров в качестве биосорбентов, флокулянтов и деэмульгаторов в технологиях водоподготовки и переработки сточных вод, а также разделения и концентрирования клеточных суспензий и других биокolloидов. Устойчивость к биологической деструкции, токсичность и канцерогенность синтетических полимерных флокулянтов ограничивают их применение в пищевой промышленности, биотехнологии, фармации и других отраслях, где они могут представлять прямую угрозу здоровью и жизни человека или животных. Именно в этих областях биоразлагаемые и нетоксичные природные полимеры могут стать экономически обоснованной альтернативой синтетическим флокулянтам. Благодаря широкой распространенности в природе, доступности и уникальным структурным особенностям, наиболее высокий промышленный потенциал в качестве эффективных флокулянтов имеют полисахариды – амилопектин и крахмал. Разработка новых продуктов на их основе – не только перспективный способ ликвидации недостатков синтетических полимеров, но и путь более рационального использования возобновляемых биоресурсов и переработки биоотходов.

В настоящей работе на количественном уровне оценена эффективность флокулянтов нового поколения - органических гибридных материалов на основе природных полисахаридов хитозана, цитрусового пектина и его модифицированных образцов на модельной дисперсной системе (ДС) – суспензии TiO_2 в водной и водно-солевой (NaCl) средах. Выбор суспензии обусловлен стабильными характеристиками по средним размерам $R_{\text{cp}} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м, полидисперсности по размерам и физико-химическим свойствам поверхности раздела фаз у частиц TiO_2 ($\xi = -11$ мВ). В качестве полимерных добавок использованы природные полисахариды – цитрусовый пектин ($M = 3,32 \cdot 10^5$ и $\beta = 26$ % мол.) и хитозан ($M = 0,8 \cdot 10^5$ и $\beta = 51,2$ % мол.). Предложен простой способ получения органических гибридов путем смешения водных растворов природных полимерных флокулянтов при комнатных условиях без проведения полимеризации, при соотношении исходных компонентов полисахарид ÷ полисахарид 1÷1, при котором наблюдалось изменение динамической вязкости и увеличение флокулирующей способности по сравнению с индивидуальными образцами. Во всех экспериментах pH для суспензии составило 8,6 и при введении микроколичеств полимерных флокулянтов значения pH варьировались в пределах от 8,2 до 8,9.

С целью расширения ассортимента флокулирующих систем была проведена модификация природного полисахарида – пектина двумя способами: с использованием микроволнового излучения и методом химической модификации с участием катионного мономера – (1,2-

эпоксипропил) триэтиламмоний хлорида [2]. Для идентификации строения модифицированного пектина были получены и сравнены между собой спектры исходного образца пектина и модифицирующего агента акриламида методом ИК-спектроскопии. Сравнительный анализ спектров показал появление характерных полос сегментов пектина и акриламида на ИК-спектре модифицированного образца. Полоса поглощения в области гидроксильных групп (3404 см^{-1}) становится более интенсивной и сдвигается в коротковолновую область. Исчезает пик в области валентных колебаний карбоксильной группы (1746 см^{-1}), но появляется полоса при 1673 см^{-1} , соответствующая валентным (асимметричным) колебаниям группы $>C=O$, характерной для акриламида. Наблюдается также полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям N–H-группы (1610 см^{-1}).

Для оценки седиментационной устойчивости ДС в присутствии полимера в качестве количественного критерия использовали интегральный флокулирующий эффект D , рассчитываемый по формуле

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1,$$

где \bar{u}_i , \bar{u}_0 – средние скорости седиментации (расчеты проведены для фиксированных значений безразмерного параметра $\frac{m(t)}{m_{\max}} = 0,7$) суспен-

зии соответственно в присутствии полимерного флокулянта (концентрации C) и в его отсутствие.

В режиме свободного оседания изучено влияние концентрации и природы флокулирующих агентов на седиментацию частиц TiO_2 в водной и в водно-солевой ($NaCl$) средах. Все выбранные полимеры обладают высокой комплексообразующей способностью, склонностью к самоорганизации в разбавленных растворах, обеспечивают возможность связывания компонентов ДС неорганической и органической природы и формирование устойчивых агрегатов-флокул при низких концентрациях. При сравнительном анализе эффективности действия индивидуальных природных полимеров и гибридов на их основе выявлено, что органические гибриды имеют более высокие значения флокулирующего эффекта D при низких концентрациях как в водной, так и в водно-солевой средах. Полученные модифицированные полимеры на основе цитрусового пектина проявили лучшую флокулирующую способность по сравнению с исходным полимером. Что связано с тем, что модифицированные полимеры имеют более разветвленную структуру. Для органических гибридов на основе хитозана и модифицированных полимеров наибольшие значения флокулирующего эффекта установлены при соотношении компонентов $1:1$ при $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

Отмечено снижение вискозиметрического параметра для индивидуальных полисахаридов в области низких ионных сил. При увеличении концентрации электролита, преобладающим становится эффект ослабления электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами вдоль по цепи макромолекулы (для пектина – отрицательных, для хитозана – положительных), что приводит к переходу макромолекул полимеров из развернутых к более свернутым конформациям макромолекулярных клубков.

Полученные новые флокулирующие системы вносят существенный вклад в разработку и внедрение оптимальной технологии направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных, многокомпонентных дисперсных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das S. Graft copolymeric flocculant using functionalized starch towards treatment of blast furnace effluent / S. Das, P. Patra, K. Singha, P. Biswas, S. Sarkar, S. Pal // International journal of biological macromolecules. 2019. V. 125. P. 35-40.
2. Синтез модифицированного пектина и его флокулирующие свойства / В.Е. Проскурина, Е.С. Шаброва, А.П. Рахматуллина, Ю.Г. Галяметдинов // Журн. приклад. химии. 2017. Т. 90, №. 10. С. 1378-1384.
3. Флокуляция суспензии SiO₂ органическими гибридами в водной и водно-солевой средах / В.Е. Проскурина, Е.С. Кашина, И.О. Занина, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Технол. ун-та. 2018. Т. 21, №. 10. С. 7-10.

**ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРА С КОНЦЕВЫМИ
АМИНОАРОМАТИЧЕСКИМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ-400 И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
ПАРААМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

А.Д. Тарасова, В.А. Ефимов, Е.Г. Зиновьева, О.А. Колямшин

Научные руководители – **В.А. Ефимов**, канд. хим. наук, доцент;
О.А. Колямшин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

В работе рассмотрен способ синтеза полифункциональных олигомеров с концевыми аминоароматическими группами и приведены их некоторые константы.

Ключевые слова: олигомеры, мономеры, переэтерификация, аминолиз, полимеры, свойства.

**OBTAINING OLIGOMER WITH TERMINAL
AMINOAROMATIC GROUPS ON THE BASIS
OF POLYETHYLENE GLYCOL-400 AND METHYL ETHER
PARAAMINOBENZOIC ACID**

A.D. Tarasova, V.A. Efimov, E.G. Zinov'eva, O.A. Kolyamshin

Scientific Supervisors – **V.A. Efimov**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **O.A. Kolyamshin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

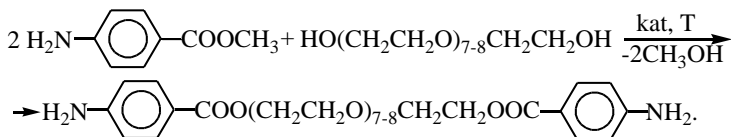
I.N. Ulyanov Chuvash State University

In this paper a method for the synthesis of polyfunctional oligomers with terminal aminoaromatic groups is considered and some of their constants are given.

Keywords: oligomers, monomers, transesterification, aminolysis, polymers, properties.

Одним из эффективных методов синтеза полифункциональных мономеров и олигомеров с концевыми гидроксидными (амино)группами является реакция переэтерификации и/или аминолиза эфиров карбоновых кислот. Метод отличается простотой, одностадийностью, отсутствием растворителей и количественным выходом целевых продуктов [1-3].

В данной работе синтез проводили взаимодействием полиэтиленгликоля молекулярной массы 400 (ПЭГ-400) и метиловым эфиром парааминобензойной кислоты (МЭ ПАБК) при мольном соотношении компонентов 1 к 2 соответственно, в токе азота, в присутствии катализатора переэтерификации и антиоксиданта по схеме:



Реакция начинается при 210 °С и сопровождается выделением метилового спирта, который отгоняли из реакционной смеси. Для более полного протекания реакции температуру повышали до 260 °С и завершали синтез под вакуумом (2-3 мм рт. ст.) до полного удаления метанола. В результате был получен (выход 99,8 %) олигомер с концевыми аминоксигматическими группами, представляющий собой густое масло янтарного цвета ($n_d^{20}=1,5550$). Продукт растворим в воде и полярных органических растворителях, нерастворим в гексане. Структура полученного олигомера подтверждена данными ИК-спектроскопии.

В дальнейшем на основе олигомера с концевыми аминоксигматическими группами планируется получить олигомеры с концевыми малеимидными группами, полиуретаны и полиэпоксиды, которые будут обладать высокими эксплуатационными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ефимов В.А.* Синтез и свойства N-гидроксиэтилзамещенных амидов и гидразидов дикарбоновых кислот, мочевины и семикарбазидов / В.А. Ефимов, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Доклады РАН. 1997. Т. 355, № 6. С. 768-773.
2. *Ефимов В.А.* Полиэфирамидоуретановые эластомеры на основе гидроксиэтиламинов дикарбоновых кислот и макродиизоцианатов / В.А. Ефимов, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. 1997. № 1. С. 5-8.
3. *Ефимов В.А.* Усовершенствованный метод синтеза N,N'-бис(2-гидроксиэтил)амида янтарной кислоты / В.А. Ефимов, Е.Г. Зиновьева // Сб. материалов VI Всерос. конф. с междунар. участием «Современные проблемы химической науки и фармации». Чебоксары: изд-во ЧГУ. 2017. С. 35-36.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

А.О. Нефедова, К.Н. Ткаченко, Н.С. Кичева

Научный руководитель – **Н.С. Кичева**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Уделяется внимание различным параметрам методики (длина волны падающего на раствор светового потока, условия получения малорастворимых соединений, концентрация сульфат-ионов в минеральных водах, и др.), оказывающих влияние на погрешность определения сульфат-ионов методом турбидиметрического титрования.

***Ключевые слова:** турбидиметрический метод анализа, абсорбционная спектроскопия, универсальный монохроматор, статистическая обработка результатов анализа.*

SELECTION OF OPTIMAL PARAMETERS OF THE METHOD FOR DETERMINING SULFATE-IONS IN MINERAL WATER BY TURBIDIMETRIC TITRATION

A.O. Nefedova, K.N. Tkachenko, N.S. Kicheva

Scientific Supervisor – **N.S. Kicheva**, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Attention is paid to various parameters of the technique (the wavelength of the light flux incident on the solution, the conditions for obtaining poorly soluble compounds, the concentration of sulfate-ions in mineral waters, etc.), affecting the error in determining sulfate ions by turbidimetric titration.

***Keywords:** turbidimetric analysis method, absorption spectroscopy, universal monochromator, statistical analysis of the analysis results.*

Целью работы является выбор оптимальных параметров методики определения сульфат-ионов методом турбидиметрического титрования.

Объектом исследования был выбран ряд минеральных вод.

Присутствие сульфат-ионов в природных минеральных и лечебных водах обусловлено рядом причин:

- растворением некоторых серосодержащих минералов (гипс), окислением сульфидов и серы;
- переносом дождями сульфатов, содержащихся в воздухе,
- загрязнением стоками промышленных производств, в которых используется серная кислота, а так же водами коммунального хозяйства и сельскохозяйственного производства
- окислением наземных и водных веществ растительного и животного происхождения.

Для маломинерализованных вод характерна ионная форма: SO_4^{2-} . Сульфатные ионы могут образовывать при увеличении минерализации устойчивые нейтральные пары типа: CaSO_4 и MgSO_4 .

Содержание сульфат - ионов в природных водах может изменяться в широких пределах. Так, в речных и озерных водах концентрация сульфатов колеблется от 5-10 до 60-500 мг/дм³, в дождевых водах – от 1 до 10 мг/дм³. В подземных водах содержание сульфатов значительно превышает эти показатели. Высокое содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды, ощущение вкуса сульфатов возникает при их концентрации 250-400 мг/дм³.

Межгосударственный стандарт: «ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов» распространяется на питьевую воду и воду, расфасованную в емкости. В нем устанавливаются следующие методы определения содержания сульфат ионов: комплексонометрическое титрование с Трилоном Б, осадительное титрование с хлористым барием и турбидиметрический метод анализа.

В настоящей работе предлагается использовать для определения содержания сульфат-ионов в минеральных водах метод турбидиметрического титрования [1]. В основе метода лежит способность твердых частиц поглощать проходящий через раствор световой поток. В процессе титрования сульфат-ионов солями бария образуется малорастворимое соединение - сульфат бария ($\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}$) [2], при этом интенсивность света, прошедшего через раствор уменьшается, а абсорбция раствора увеличивается.

Для измерения абсорбции можно использовать фотоколориметры, в которых выбор длины волны, падающего на раствор светового потока ограничен набором светофильтров. В настоящей работе для расширения диапазона длин волн падающего светового потока использован универсальный монохроматор УМ-2, позволяющий выбирать аналитическую длину волны в пределах 400-750 нм. Титрование проводили в кювете, перемешивание раствора в ходе титрования осуществляли с помощью магнитной мешалки. Монохроматор УМ-2 относится к однолучевым

приборам, поэтому в ходе титрования измеряется интенсивность света, прошедшего через раствор, затем рассчитывается абсорбция раствора: $A = I/I^0$, (I/I^0 - интенсивность прошедшего через раствор и падающего световых потоков, соответственно). Абсорбция раствора зависит от концентрации раствора (C , моль/дм³), природы вещества (e - коэффициента экстинкции, дм³/моль·см) и толщины поглощающего слоя (l , см). Эта зависимость выражается основным законом абсорбционной спектроскопии - законом Ламберта-Бугера-Бера ($A = e \cdot C \cdot l$) [1].

По экспериментальным данным строятся кривые титрования в координатах: абсорбция раствора (A) – объем титранта $V(R)$. По резкому изменению хода кривых титрования определяется точка эквивалентности и объем титранта в точке эквивалентности. Концентрация сульфат-ионов в растворе рассчитывается по формулам титриметрического анализа.

Методика определения сульфат-ионов апробирована на стандартных растворах сульфата натрия. В качестве титранта использован раствор хлористого бария.

Определены следующие параметры методики:

- выбрана аналитическая длина волны для измерения абсорбции (530 нм),

- подобрана оптимальная концентрация стандартного раствора сульфата натрия ($C(1/2Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O) = 0,12$ моль/дм³) и раствора титранта - хлористого бария ($C(1/2 BaCl_2 \cdot 2 H_2O) = 0,12$ моль/дм³).

- выбраны условия титрования (толщина поглощающего слоя, скорость перемешивания раствора в кювете, скорость титрования и др.),

- оценена сходимость результатов титрования (погрешность составляет не более 2 %)

По разработанной методике проведено определение содержания сульфат - ионов в минеральных водах, получены следующие результаты:

- определена концентрация сульфат - ионов в минеральных водах, таблица,

- обнаружено, что количественная зависимость абсорбции от концентрации сульфат – ионов сохраняется только в маломинерализованных водах ($C(1/2SO_4^{2-}) \leq 50$ мг/дм³),

- проведена статистическая обработка результатов анализа,

- оценена погрешность измерения (2-4 %).

В таблице указано название минеральной воды, приведена краткая характеристика, значения концентраций сульфат-ионов, предоставленные производителем и полученные в настоящей работе. Сравнение результатов позволяет сделать вывод о том, что разработанная методика более информативна, поскольку значения концентраций сульфат – ионов приведены с указанием доверительного интервала.

Таблица 1. Экспериментальные результаты

Название минеральной воды	Краткая характеристика	Предоставленная производителем концентрация сульфат-ионов, мг/дм ³	Концентрация сульфат-ионов по экспериментальным данным, мг/дм ³
Вода питьевая «Сенежская»	Непосредственное употребление в пищу в качестве столового напитка.	Отсутствие сульфат-ионов	Отсутствие сульфат-ионов
Капелья	Вода минеральная природная столовая	Менее 50	10 ± 3
Святой источник	Чистая вода из заповедника «Сердца природы».	Менее 100	15 ± 2
Славяновская	Применяется при болезни пищевода, язвенной болезни желудка.	8000-1000	1100 ± 130
Углицкая	Применяется при болезни пищевода, язвенной болезни желудка.	2000-2350	1560 ± 180
Улейская магниевая	Применяется при болезни пищевода, язвенной болезни желудка.	2000-3000	2800 ± 140

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Т.1. / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 1996. 384 с.
2. Лурье.Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ХЛОРАМФЕНИКОЛА
РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ**

П.Л. Юлышева, В.В. Заиченко, А.Д. Изосимова, О.С. Горячева

Научный руководитель – **О.С. Горячева**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Определены физико-химические характеристики хлорамфеникола различных производителей. Установление подлинности осуществляли спектрофотометрическим методом анализа в ультрафиолетовой области. Определили температуру плавления и потерю в массе при высушивании.

Ключевые слова: хлорамфеникол, спектрофотометрический метод анализа, температура плавления.

**DEFINITION OF PHYSICAL
AND CHEMICAL CHARACTERISTICS
OF CHLORAMPHENICOL FROM VARIOUS PRODUCERS**

P.L. Yulysheva, V.V. Zaichenko, A.D. Izosimova, O.S. Goryacheva

Scientific Supervisor – **O.S. Goryacheva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Physical and chemical characteristics of chloramphenicol from various producers are defined. Verification procedure was carried out by a spectrophotometric method of the analysis in ultra-violet area. Temperature of melting and loss in weight when drying have been determined.

Keywords: chloramphenicol, spectrophotometric method of the analysis, melting temperature, loss in weight when drying.

Хлорамфеникол, N-[(1R,2R)-2-гидрокси-1-(гидроксиметл)-2-(4-нитрофенил)этил]-2,2-дихлорацетамид, в промышленности получают 10-стадийным синтезом из стирола. Этот антибиотик обладает широким спектром действия. Он обладает высокой антибактериальной активностью в отношении возбудителей инфекций и различных форм воспали-

тельных процессов. Механизм действия заключается в следующем: активное вещество нарушает процесс синтеза белка в микробной клетке. Хлорамфеникол является активным в отношении большинства штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, устойчивых к пенициллину, тетрациклинам, сульфаниламидам.

В качестве объектов исследования были взяты образцы хлорамфеникола различных производителей, которые поставляют указанную фармацевтическую субстанцию ЗАО «Ярославская фармацевтическая фабрика».

В соответствии с Государственной Фармакопеей РФ одним из методов установления подлинности хлорамфеникола является спектрофотометрический анализ в диапазоне от 200 до 400 нм.

Согласно ФС.2.1.0207.18 были приготовлены 0,002 % растворы субстанций. Затем мы записывали спектры поглощения на регистрирующем спектрофотометре Spesord UV VIS на кафедре «Органическая и аналитическая химия» ЯГТУ. Оптическая плотность полученного раствора измерялась в кювете с толщиной слоя 10 мм. Дистиллированная вода использована в качестве раствора сравнения. Типичный из полученных спектров хлорамфеникола представлен на рис. 1. В ультрафиолетовой области должно наблюдаться совпадение положений максимумов, минимумов, плеч и точек перегиба. Спектры всех пяти исследованных образцов имеют характерный для хлорамфеникола минимум поглощения на длине волны 238 нм и максимум поглощения на 278 нм. Отсутствие других полос поглощения говорит о высокой чистоте исследованных образцов. Результаты исследования представлены в табл. 1.

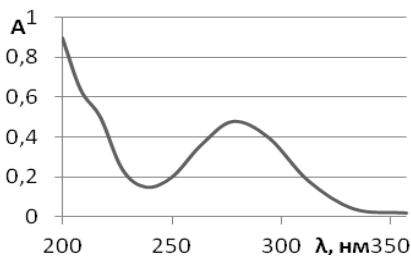


Рис. 1. Спектр хлорамфеникола

Капиллярным методом была определена температура плавления изучаемых субстанций. В соответствии с ФС.2.1.0207.18 этот показатель должен быть от 149 до 153 °С. Данные показывают, что температура плавления образца № 5 превышает нормированное значение. Для выяснения причин необходимы дополнительные исследования.

Определена потеря в массе при высушивании, её значение не должно превышать 0,5 % мас. Полученные данные свидетельствуют о соответствии этого показателя для всех образцов.

Таблица 1. Физико-химические характеристики хлорамфеникола

№	Изготовитель	$T_{пл}$, °C	A_{max} , $\lambda=278$ нм	A_{min} $\lambda=238$ нм	Потеря в массе при высушивании не более, %
1	Норсист Дженерал Фармасьютикал Фэктори	149,2-152,6	0,50	0,17	0,50
2	ООО «Спектр-СВМ»	149,3-152,4	0,49	0,18	0,45
3	ООО «Протек СВМ»	149,2-152,6	0,52	0,16	0,50
4	ООО «Радуга»	149,2-152,6	0,54	0,15	0,40
5	ООО «Эн Си-Фарм»	149,6-154,2	0,48	0,18	0,50

Таким образом, полученные данные спектрометрического, физического и весового методов анализа свидетельствуют о том, что исследуемой фармацевтической субстанцией является хлорамфеникол высокой степени чистоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная Фармакопея Российской Федерации. IV. изд. Т. 1-4. М., 2018.
2. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2017. 1216 с.
3. Анализ лекарственных смесей / А.П. Арзамасцев, В.М. Печенников, Г.М. Родионова [и др.]. М.: Компания Спутник, 2014. 275 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАБОТЫ ПЕРЫВИСТО-ЛЕНТОЧНОЙ МЕШАЛКИ

Я.В. Кудрявцев, Р.Я. Киселев, В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева

Научный руководитель – **В.К. Леонтьев**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработана и изготовлена прерывисто-ленточная мешалка. Проведены экспериментальные исследования предложенной конструкции мешалки. Построена экспериментальная зависимость коэффициента мощности как функции модифицированного критерия Рейнольдса.

Ключевые слова: перемешивание, вязкие среды, прерывисто-ленточные мешалка, коэффициент мощности, модифицированный критерий Рейнольдса.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF INTERMITTENTLY-BAND MIXER WORK

Y.V. Kudryavtsev, R.Y. Kiselev, V.K. Leontyev, O.N. Korableva

Scientific Supervisor – **V.K. Leontyev**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The intermittently-band mixer was designed and manufactured. The experimental studies of the proposed design of the mixer were made. The experimental dependence of the power factor as a function of the modified Reynolds criterion is constructed.

Keywords: mixing, viscous media, intermittent-ribbon agitators, power factor, modified Reynolds criterion

Основная масса продукции, выпускаемой лакокрасочной промышленностью – это пигментированные лакокрасочные материалы. В основе процесса производства этих материалов лежит процесс перемешивания.

Для приготовления эмульсий, суспензий и для получения гомогенных систем (растворов), а так же для интенсификации химических, тепловых и диффузионных процессов в химической промышленности применяется перемешивание в жидких средах. В последнем случае процесс

перемешивания проводится непосредственно в аппаратах, предназначенных для проведения этих процессов, оборудованных примешивающими устройствами. Процесс перемешивания сводится к внешней задаче гидродинамики – обтеканию тел потоком жидкости. Это движение можно разложить на тангенциальное (по касательной к окружности вращения), радиальное (по радиусу) и аксиальное (параллельное оси мешалки). Мешалки различных конструкций создают потоки с разным относительным распределением этих составляющих [1, 2].

Для перемешивания сред средней и высокой вязкости используются механические мешалки различных конструкций. В основу разработанной мешалки была взята конструкция ленточной мешалки. Её основной задачей является перемешивание жидкостей с повышенной вязкостью. Мешалки схожей конструкции должны обеспечивать достаточно равномерное распределение скоростей потоков жидкости, преимущественно с ламинарным режимом движения во всем объеме аппарата. Характерной особенностью ленточной мешалки является наличие замкнутых циркуляционных контуров с движением жидкости в одном направлении по кольцевой периферийной области. Отличительными свойствами данных устройств являются внушительные размеры мешалок и по высоте и диаметру аппарата [3].

Нами была разработана и реализована конструкция прерывисто-ленточной мешалки диаметром $d_m = 216 \text{ мм}$ $d_M = 216 \text{ мм}$ (рис. 1). Отличительной особенностью прерывисто-ленточной мешалки является то, что в каждом из витков сверху донизу в противоположных четвертях удалены фрагменты лент.

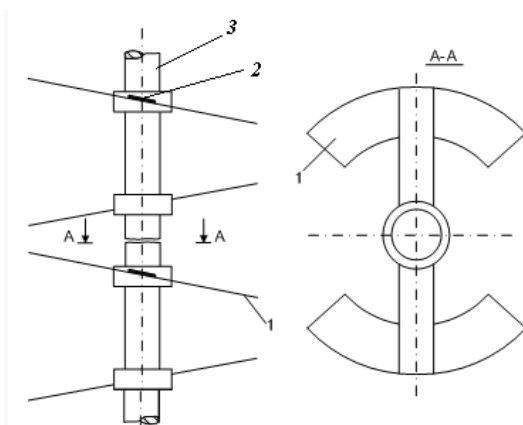


Рис. 1. Эскиз ленточно-прерывистой мешалки:
1 - куски (секторы) ленты; 2 - лопасти; 3 - вал

Экспериментальные исследования были проведены на модельном реакторе. В качестве экспериментальной жидкости использовалась вода. В процессе эксперимента замерялись: частота вращения вала n и значения крутящего момента M . Значение крутящего момента измерялось с помощью специального приспособления, представляющего собой две установленные на валу полумуфты, соединенные гибким элементом. Угол поворота между полумуфтами отградуирован на значения крутящего момента M . Расходуемая на перемешивание мощность N , рассчитывалась по выражению

$$N = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M.$$

Эта мощность представляет собой энергию, передаваемую перемешиваемой жидкости в единицу времени мешалкой и расходуемая на образование вихрей в жидкости.

По результатам эксперимента рассчитывались модифицированный критерий Рейнольдса $Re_m = \frac{\rho \cdot n \cdot d_m^2}{\mu}$ и коэффициент мощности ($K_N = \frac{N}{\rho \cdot n^3 \cdot d_m^5}$).

Для разработанной конструкции мешалки по экспериментальным данным была построена зависимость коэффициента мощности от модифицированного критерия Рейнольдса $Re_m = f(K_N)$.

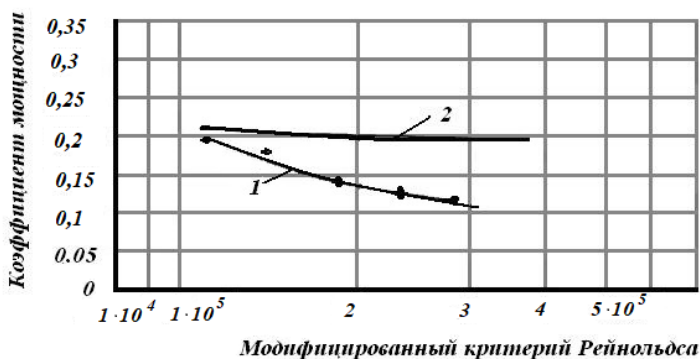


Рис. 2. Зависимость коэффициента мощности от модифицированного критерия Рейнольдса:

1 – прерывисто-ленточная мешалка; 2 – ленточная мешалка [4]

Результатом проделанной работы стала новая конструкция мешалки для перемешивания сред средней и высокой вязкости. По экспериментальным исследованиям построена зависимость коэффициента мощности

от модифицированного критерия Рейнольдса. $Re_m = f(K_N)$. В результате анализа полученных данных выяснили, что при одинаковых значениях модифицированного критерия Рейнольдса данная конструкция мешалки имеет несколько меньшие значения коэффициента мощности, т.е. меньшие затраты мощности на перемешивание по сравнению с ленточной мешалкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 15-е изд. М.: Альянс, 2009. 759 с.
2. *Гирба Е.А.* Гидромеханические процессы : учеб. пособие / Е.А. Гирба, В.К. Леонтьев; Яросл. гос. техн. ун-т. Ярославль, 2009. 91 с.
3. *Леонтьев В.К.* Разработка комбинированной мешалки для перемешивания вязких сред // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015, №5. С. 13-15.
4. *Протодьяконов И.О.* Гидромеханические основы химической технологии / И.О. Протодьяконов, Ю.Т. Чесноков. Л.: Химия, 1987. 358 с.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАПОРНОГО ГИДРОЦИКЛОНА

Д.Д. Макарова, В.Д. Генрихсон, В.К. Леонтьев

Научный руководитель – **В.К. Леонтьев**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Сконструирован и изготовлен гидроциклон на заданный диапазон производительности. Определена скорость осаждения (гидравлическая крупность) частиц для этого циклона. На экспериментальной установке проведены экспериментальные исследования по определению степени улавливания частиц.

***Ключевые слова:** гидроциклон, очистка, скорость осаждения, степень улавливания, производительность*

THE EFFICIACY OF PRESSURE HYDROCYCLONE

D.D. Makarova, V.D. Genrikhson, V.K. Leont'ev

Scientific Supervisor – **V.K. Leont'ev**, Candidate of Technicals Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The hydrocyclone for a specified performance range was designed and manufactured. The precipitation rate (hydraulic size) of particles for this cyclone was determined. The experimental investigations to determine the degree of particle capture by the experimental facility were carried out.

***Keywords:** hydrocyclone, purification, deposition rate, degree of capture, productivity*

Во время пользования промышленного оборудования всегда происходит образование сточных вод, которые необходимо очистить перед их спуском в канализацию или перед возвращением их на последующее использование. С помощью воздействия на воду центробежных сил осуществляют процесс осаждения взвешенных частиц – эта процедура происходит в гидроциклонах.

В гидроциклоне происходит вращательное движение жидкости, которое приводит к отделению частиц друг от друга. Оно обеспечивается тангенциальным подводом воды к корпусу, имеющим форму цилиндра. Движение потока позволяет частицам образовывать пространственные группы (этот процесс носит название «агломерация»), а также дает возможность увеличивать скорость осаждения частиц.

Различают 3 вида гидроциклонов: открытые гидроциклоны, многоярусные гидроциклоны и напорные гидроциклоны.

Открытые гидроциклоны используются для выделения из сточных вод тяжелых примесей, скорость осаждения которых составляет 20 мм/с и больше. Нередко открытые гидроциклоны используются в качестве первого этапа в совокупности с другими конструкциями для процесса очистки. Данный вид гидроциклонов обладает довольно высокой эффективностью за счет своей высокой удельной производительности (2-20 [м³/(м²·ч)] и небольшими потерями напора (0,5 метра и меньше).

В многоярусных гидроциклонах рабочая полость разделена на несколько ярусов, свободно вставляемых диафрагмами в форме конуса. Это позволяет высоте слоя отстаивания понижаться. Круговое движение позволяет полнее использовать полость яруса (ярусы гидроциклона функционируют независимо друг от друга) и помогает взвешенным частицам формироваться в пространственные группы.

В промышленности используют гидроциклоны с наклонными патрубками для отвода очищенной воды.

Напорные гидроциклоны состоят из двух частей: конусовидной и цилиндрической. Находясь под давлением, сточная вода движется на очистку по тангенциально расположенному пути в наивысшую составляющую цилиндра и начинает вращаться. Появляющиеся центробежные силы переносят взвешенные частицы к стенкам конструкции к патрубку выхода по спирали. Чистая вода извлекается через верхний патрубок.

На кафедре ПАХТ был изготовлен напорный гидроциклон, основные размеры которого:

- диаметр цилиндрической части – 40 мм;
- высота цилиндрической части – 120 мм;
- высота конической части – 250 мм;
- угол конусности – 8°.

Размеры входного, шламового и сливного патрубков рассчитывались по известным формулам для определения производительности гидроциклона [1].

Для изготовленного гидроциклона рассчитана скорость осаждения (гидравлическую крупность) частиц v_0 , мм/с, которую находят по упрощенной формуле [2]:

$$v_0 = \frac{15,33 \cdot k \cdot D^3}{a \cdot Q},$$

где D – диаметр цилиндрической части гидроциклона, м; Q – производительность гидроциклона, м³/с; k – коэффициент, учитывающий влияние концентрации примесей и турбулентность потока; для агрегативно-

устойчивых суспензий с небольшой концентрацией $k = 0,04$; a – коэффициент, учитывающий затухание тангенциальной скорости, $a = 0,45$.

Скорость осаждения (гидравлическая крупность) частиц составила $v_0 = 0,16$ мм/с, что соответствует эффективному диапазону работы напорного гидроциклона.

Для проведения экспериментальных исследований была изготовлена установка, представленная на рис. 1.

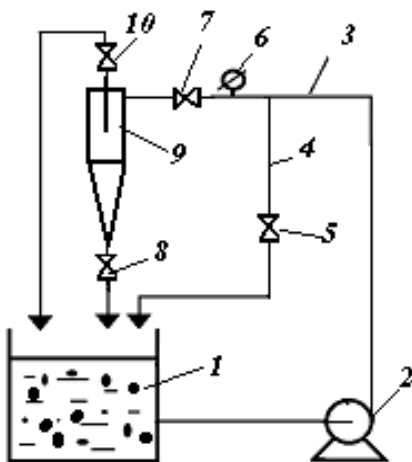


Рис. 1. Экспериментальная установка:

1 – ёмкость, 2 – центробежный насос, 3 – трубопровод, 4 – байпасная линия, 5 – кран, 6 – манометр, 7 – кран, 8 – кран, 9 – гидроциклон, 10 – кран

Эксперименты проводились на суспензии вода+тальк, в процессе эксперимента изменялась производительность и концентрация талька в суспензии. Степень улавливания частиц в гидроциклоне рассчитывалась:

$$\eta = \frac{m_{\text{ул}}}{m_{\text{ex}}} = \frac{m_{\text{ул}}}{m_{\text{ул}} + m_{\text{вых}}} = \frac{m_{\text{ex}} - m_{\text{вых}}}{m_{\text{ex}}},$$

где $m_{\text{ул}}$ – масса талька, уловленной в гидроциклоне, кг/с; m_{ex} – масса талька, поступившей с суспензией в гидроциклон, кг/с; $m_{\text{вых}}$ – масса талька в сливной линии гидроциклона, кг/с.

По результатам экспериментальных исследований построена зависимость степени улавливания частиц в гидроциклоне η в зависимости от производительности циклона Q , представленной на рис. 2.

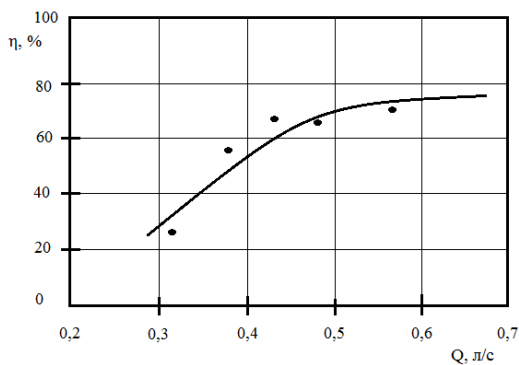


Рис. 2. Зависимость степени улавливания частиц в гидроциклоне в зависимости от производительности

Анализ полученных результатов показал, что при определенных значениях производительности циклона степень улавливания частиц становится постоянной и равной от 70 до 75 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терновский, И.Г. Гидроциклонирование / И.Г. Терновский, А.М. Кутепов. М.: Наука, 1994. 350 с.
2. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов / А.И. Родионов [и др.]: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1985. 352 с.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА УЛАВЛИВАЕМОЙ ПЫЛИ НА ПРИНЦИП РАБОТЫ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА

М.С. Бучаев, Н.А. Федорович, А.А. Попков, М.А. Юровская

Научный руководитель – **М.А. Юровская**, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Экспериментально исследован принцип работы пылеуловителя-классификатора на промышленных пылях различного фракционного состава. Определена эффективность работы аппарата и состав, полученных фракций, при улавливании различных пылей.

Ключевые слова: *центробежные пылеуловители, пылеуловитель-классификатор, медианный размер частиц, промышленная пыль, эффективность пылеулавливания.*

INFLUENCE OF FRACTIONAL COMPOSITION OF SEPARATED DUST ON THE OPERATIONAL CONCEPT OF FLUE- DUST COLLECTOR–SEPARATOR

**M.S. Buchaev, N.A. Fedorovich, A.A. Popkov,
M.A. Yurovskaya**

Scientific Supervisor – **M.A. Yurovskaya**, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The operational concept of dust collector-separator with industrial dust of various fractional structures is experimentally investigated. The running efficiency of device, the structure of the received fractions when catching various sorts of dust is defined.

Keywords: *centrifugal dust separators, flue-dust collector-separator, median particle size, industrial dust, dust-separating efficiency.*

Центробежные пылеуловители нашли применение в различных отраслях промышленности, в том числе в химической, нефтеперерабатывающей и строительной. Данные аппараты широко распространены благодаря ряду преимуществ – простота изготовления, малые габаритные

размеры, надежность и высокая эффективность работы, возможность использования при большой запыленности газового потока, а также при высоких давлениях и температурах [1].

В Ярославском государственном техническом университете на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» была предложена конструкция центробежно-инерционного пылеуловителя-классификатора. Аппарат, включает три ступени очистки газового потока от твердых частиц и позволяет не только эффективно улавливать пыль, но и классифицировать её на фракции [2].

Эффективность работы пылеуловителя-классификатора была доказана на пыли металлургического производства с медианным размером частиц $d_{50} = 132$ мкм, истинной плотностью $\rho = 3170$ кг/м³ и дисперсией $\sigma = 2,4$. Эффективность пылеулавливания при работе с данной пылью составила 98 %, дисперсный анализ полученных фракций показал, что на первой ступени эффективно улавливаются частицы пыли размером свыше 160 мкм, фракция второй ступени очистки преимущественно содержит частицы размером от 80 до 100 мкм, а третья ступень содержит мелкодисперсные частицы размером менее 40 мкм [2].

Однако в различных отраслях промышленности размер частиц пыли различен, и при рассмотрении вопроса о возможности использования данного аппарата на различных производствах, необходимо оценить не только эффективность работы аппарата, но и состав получаемых в результате работы фракций.

Для проведения исследования были выбраны пыли различных промышленных производств с медианным размером частиц d_{50} равным 450 мкм; 190 мкм; 160 мкм; 100 мкм. Исследования проводились при оптимальной скорости движения пылегазового потока 17 м/с и запыленности газа 30 г/м³.

Полученные в результате экспериментов зависимости представлены на рис. 1 и 2.

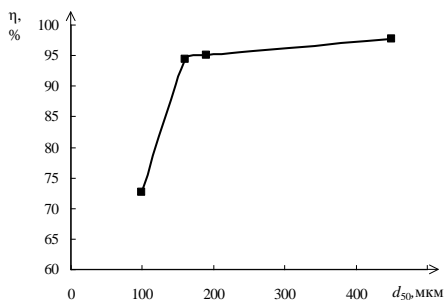
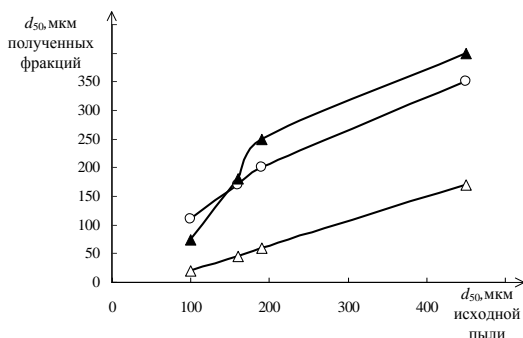


Рис. 1. График зависимости эффективности пылеулавливания η от медианного размера частиц исходной пыли d_{50}

Из рис. 1 видно, что с уменьшением медианного размера частиц улавливаемой пыли эффективность пылеулавливания снижается, это связано с уносом мелкодисперсной пыли с газовым потоком из аппарата.



○ – I ступень очистки; ▲ – II ступень очистки;
 Δ – III ступень очистки

Рис. 2. График зависимости среднего состава полученных фракций от медианного размера частиц исходной пыли

Из рис. 2 видно, что при улавливании пыли с медианным размером частиц более 150 мкм, размер частиц пыли, уловленной на второй ступени очистки, больше, чем размер частиц, уловленных на первой ступени. То есть вторую ступень очистки можно рассматривать как вспомогательную ступень к первой, где происходит улавливание крупных частиц, отброшенных рикошетом от стенки аппарата на следующую ступень. Для пыли, средний размер частиц которой менее 150 мкм, на первой ступени очистки происходит улавливание наиболее крупных частиц, на второй ступени улавливаются частицы среднего размера, а на третьей мелкодисперсные частицы.

Таким образом, установлено, что фракционный состав улавливаемой пыли оказывает влияние не только на эффективность аппарата, но и на принцип его работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сугак А.В. Центробежные пылеуловители и классификаторы. Моделирование, расчет, проектирование / А.В. Сугак, Е.В. Сугак. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 226 с.
2. Экспериментальные исследования пылеуловителя-классификатора / В.К. Лентьев, Д.Е. Смирнов, А.В. Сугак, М.А. Юровская // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 10. С. 84-87.

УДК 665.761.4+621.565.93

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА
И СТАБИЛЬНОСТЬ РАБОТЫ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО
ОХЛАЖДЕНИЯ НА УСТАНОВКЕ СЕКЦИИ 200
ПРОИЗВОДСТВА КМ-2 ОАО «СЛАВНЕФТЬ-ЯНОС»**

А.В. Сердюк, А.В. Тарасов

Научный руководитель – **А.В. Тарасов**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается устойчивость технологического режима установки с максимальной температурой воздуха. Обсуждаются пути решения стабилизации технологического режима.

***Ключевые слова:** HYSYS, аппарат воздушного охлаждения, температура воздуха.*

**THE INTERRELATION BETWEEN AIR TEMPERATURE
AND STABLE PERFORMANCE OF AIR- COOLED HEAT
EXCHANGERS ON REFINERY PROCESS UNIT 200 KM-2
OJSC «SLAVNEFT-YANOS»**

A.V. Serdyuk, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – **A.V. Tarasov**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The stability of the operating practice of refinery process unit with the maximum air temperature is considered. The lines of approach of the operating practice are discussed.

***Keywords:** HYSYS, air cooling unit, air- cooled heat exchanger.*

По данным производства, в настоящий момент существующая технологическая схема достаточно хорошо справляется с задачами деасфальтизации планового количества гудрона. Исключение составляет лишь теплое время года, когда при особо теплых дневных температурах при неизменных нагрузках всего производства КМ-2 по сырью приходится снижать (до уровня примерно 90 % от обычного) нагрузку С200 по гудрону и до уровня 80 % нагрузку по экстрагенту (пропану) из-за проблем с конденсацией пропана среднего давления. Наличие этой проблемы в самые жаркие летние дни говорит о лимитировании производительности установки С200 в первую очередь по способности отводить тепло и

конденсировать пропан, остальные возможные “узкие места” установки при существующей производительности так явно себя не проявляют.

Для более детального анализа технологического процесса установки была проделана следующая работа:

- детальное обследование параметров работы установки, в том числе тех параметров, которые не измеряются в автоматическом режиме;
- разработана максимально приближенная к производству модель установки C200 в программе HYSYS, с помощью которой исследовано влияние различных параметров и технических решений на увеличение производительности установки.

Одна из задач исследования связана с установлением зависимости устойчивости технологического режима установки с максимальной температурой воздуха в течение суток. Для этого были подготовлены данные о максимальной температуре воздуха за период 01.01.2017 – 31.12.2017 г. Эти данные представлены на рис. 1.

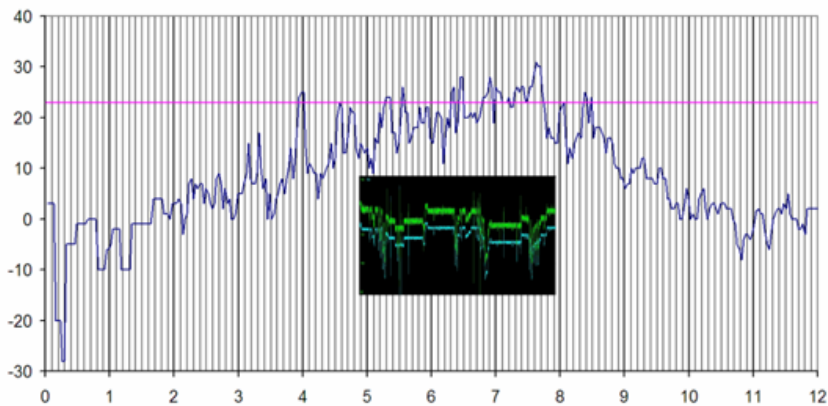


Рис.1 – Максимальная посуточная дневная температура воздуха в г. Ярославле и расходы экстрагента за 2017 календарный год по месяцам с 1 по 12

Сопоставление указанных данных с периодами вынужденного снижения производительности установки говорит о том, что технологическое оборудование, отвечающее за процессы охлаждения на установке, работает на пределе возможностей, начиная с температуры воздуха выше, чем 23-25 °С. Этот вывод можно сделать, сравнивая расходы технологических потоков пропана, также изображенных на рис. 1. Видно, что кривые изменения расходов двух потоков пропана (синяя и зеленая линии на черном фоне) снижаются в тот момент, когда температура воздуха пересекает линию, соответствующую именно 23 °С. Результаты, полученные из анализа рис. 1, были использованы при моделировании аппаратов воздушного охлаждения технологической схемы установки в программной среде HYSYS. Работа проводилась по согласованию и консультативной и информационной поддержке представителей ОАО «Славнефть-ЯНОС».

УДК 665.761.4.001.57

**ПИНЧ АНАЛИЗ СЕКЦИИ 200 ПРОИЗВОДСТВА КМ-2 ОАО
«СЛАВНЕФТЬ-ЯНОС» КАК ИНСТРУМЕНТ УВЕЛИЧЕНИЯ
ОБЪЕМА ВЫПУСКА ПРОДУКЦИИ**

А.В. Сердюк, А.В. Тарасов

Научный руководитель – **А.В. Тарасов**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается пинч анализ конденсационной части установки КМ-2 секции 200. Обсуждается пути решения стабилизации технологического режима.

Ключевые слова: HYSYS, пинч анализ, конденсация.

**PINCH ANALYSIS OF REFINERY PROCESS UNIT 200
KM-2 OJSC «SLAVNEFT-YANOS»
AS A MEANS OF OUTPUT EXPANSION**

A.V. Serdyuk, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – **A.V. Tarasov**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The pinch analysis of the refinery process unit condensation part of 200 KM-2 is considered. The lines of approach of the operating practice are discussed.

Keywords: HYSYS, pinch analysis, condensation.

В настоящее время есть много способов получения нефтяных и синтетических смазочных масел.

Однако единственный способ получения высоковязких остаточных масел на нашем производстве является их извлечение с помощью пропана из гудрона.

На заводе существует возможность увеличения объема выпуска остаточного масла на С-200 производства КМ-2. Основанием для такого утверждения является: 1) из 75 т/ч гудрона экстракции подвергается только 50 т/ч; 2) в технологической схеме С-200 при наличии 3-х рабо-

тающих экстракторов постоянно функционируют только 2. Сейчас получают около 10 т/ч остаточного масла, а потенциально можно получать 15 т/ч.

Предварительный анализ технологической схемы всего КМ-2 говорит о том, что самым узким местом при увеличении производительности по остаточному маслу является секция 200.

Недополучение этих 5 т/ч высоковязкого масла по предварительным оценкам приводит к упущенной выгоде до 2 млрд р/год.

Знакомство с установкой С-200 показало, однако, что при существующей производительности система испарения и, главное, конденсации паров пропана работает на пределе. А в самую жаркую часть года (до 2-х месяцев) приходится даже снижать загрузку установки по пропану примерно на 10 %. Результаты этих исследований представлены в предыдущей публикации. У остальных секций КМ-2 есть потенциал увеличения производительности по переработке остаточного масла.

В данной работе ставились 2 задачи, требующие решения:

- 1) Стабилизация работы С-200 в летнее время.
- 2) Изучение возможности увеличения производительности С-200 в 1,5 раза и по сырью, и по продукту.

На первом этапе для анализа ситуации мы использовали Pinch анализ. Pinch анализ позволил определить необходимые расходы тепла и холода во всем процесса, а так же рассчитать требующуюся для этого поверхности нагрева и охлаждения.

Pinch анализ в графической форме действующего производства представлен на рис. 1. В табл. 1 приведена зависимость температуры конденсации пропана от давления для последующего анализа ситуации.

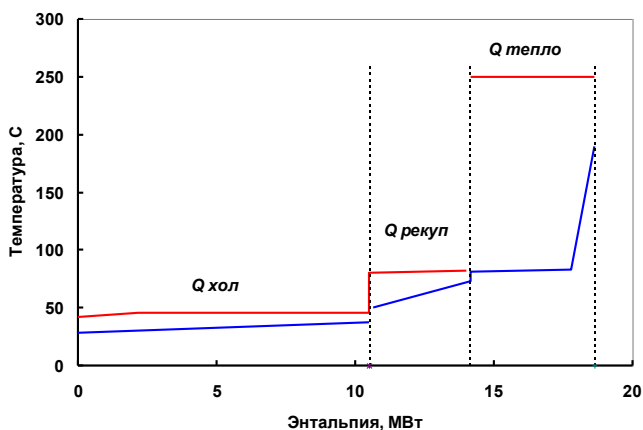


Рис. 1. Pinch анализ действующего производства

Таблица 1. Зависимость температуры конденсации пропана от давления

Давление, атм	Температура, °С
15	43,8
16	46,7
17	49,5
18	52,0
19	54,6

В действующей заводской схеме имеется ряд модернизаций по сравнению с типовой, которые позволяют уже сейчас экономить 3,5 МВт тепла и 3,5 МВт холода за счет межпотоковой рекуперации (*Q рекуп*). Это дает порядка 30 млн р/год экономии. Также из анализа видно, что в ходе процесса требуется снять более 10 МВт низкотемпературного тепла (*Q хол*) и подвести извне в систему около 5 МВт тепла (*Q тепло*).

Однако из анализа Pinch кривых действующего варианта работы установки видно, что основная проблема на производстве сейчас заключается в следующем: более 10 МВт тепла снимается воздухом от потока, который на всем протяжении процесса имеет температуру чуть выше 40 °С. Это говорит о том, что при температуре воздуха выше 25 °С движущая сила процесса очень низка, в среднем не выше 10 °С (см. рис. 1).

Единственный путь стабилизировать работу секции и увеличить производительность – это поднятие температуры (а значит давления) конденсации пропана среднего давления (см. табл. 1). Поднятие этой температуры за счет увеличения давления в системе конденсации увеличит движущую силу процесса в АВО почти в 2 раза. Это и стабилизирует установку в жаркий период времени, и создаст предпосылки для роста производительности.

В данный момент такое решение проблемы конденсации пропана среднего давления не применяется.

Детальный анализ и консультации со специалистами производства говорит о том, что причина кроется в параметрах используемого в настоящее время компрессора ЦК-201. Он может по своим характеристикам создать давление только 14 кгс/см².

При этом производительность этого компрессора почти в 10 раз превышает необходимую. Поэтому было принято решение о замене этого компрессора на менее производительный, но с большим выходным давлением.

Заменяв существующий компрессор на компрессор с более высоким выходным давлением, далее необходимо последовательно заменить и трубные пучки АВО в конденсационной части.

Pinch анализ с указанными заменами компрессора и трубных пучков АВО представлен на рис. 2.

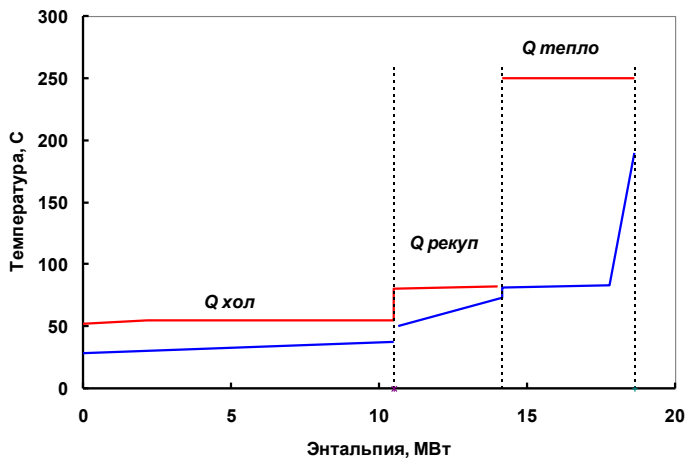


Рис. 2. Pinch анализ работы установки после реконструкции

Движущая сила процесса теплообмена, как видно из рис. 2, вырастает почти в два раза, что и должно стабилизировать процесс и создать предпосылки для увеличения производительности установки.

О НЕОБХОДИМОСТИ УЛУЧШЕНИЯ ОЧИСТКИ ТОВАРНЫХ ПАРАФИНОВ И ЦЕРЕЗИНОВ ОТ МАСЕЛ

В.Д. Ковтышний, А.В. Тарасов

Научный руководитель – **А.В. Тарасов**, д-р хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается необходимость повышения качества парафинов и церезинов путем дополнительной очистки. Обсуждается взаимосвязь цены на товарные продукты и ее некоторыми физическими свойствами.

Ключевые слова: твердые продукты нефтепереработки, содержание масла, коэффициент корреляции.

THE GRADE AND CERESINE WAX FROM OILS REFINING AND IMPROVING NECESSITY

V.D. Kovtyshniy, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – **A.V. Tarasov**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The necessity of improving of the quality of paraffins and ceresins by additional purification is considered. The physical properties of commercial products improving with an increasing of the price are discussed.

Keywords: solid refined products, oil content, correlation coefficient.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах выпускают различные марки парафинов, восков, церезинов, мягчителей, востребованных в различных отраслях промышленности, начиная от пищевой и косметической, заканчивая радиотехнической и резинотехнической. Ассортимент твердой нефтяной продукции разнообразен, например парафины П-1, П-2 и НС, воски ЯВ-1, ЗВ-1, церезины и мягчители ЯППМ, гачи, петролатумы и другие. Данные продукты относятся к высокотехнологичным видам продукции с высокой добавленной стоимостью. Цена на данные марки на рынке парафиновой продукции от различных постав-

щиков варьируется в широком диапазоне от 30 до 150 руб/кг, хотя сырье для твердых нефтяных продуктов практически везде одинаково. Такое большое различие в ценообразовании объясняется различной степенью очистки парафинов и церезинов от примесей, в первую очередь жидких нефтепродуктов (масел).

В ходе работы был проведен детальный анализ рынка парафиновой продукции. Полученные данные обработаны и представлены в табл. 1. Также представлен график, иллюстрирующий зависимость между ценой товарного продукта и содержанием масла в нем (рис. 1).

Таблица 1. Зависимость цены продукта от содержания в нем масла

Содержание масла, %	Цена, руб/кг	Содержание масла, %	Цена, руб/кг	Содержание масла, %	Цена, руб/кг
0,45	142,0	3	73,5	25	43,2
0,8	90,8	5	65,0	25	43,2
1,8	67,8	15	46,0	25	51,8
2,3	64,7	20	60,5		

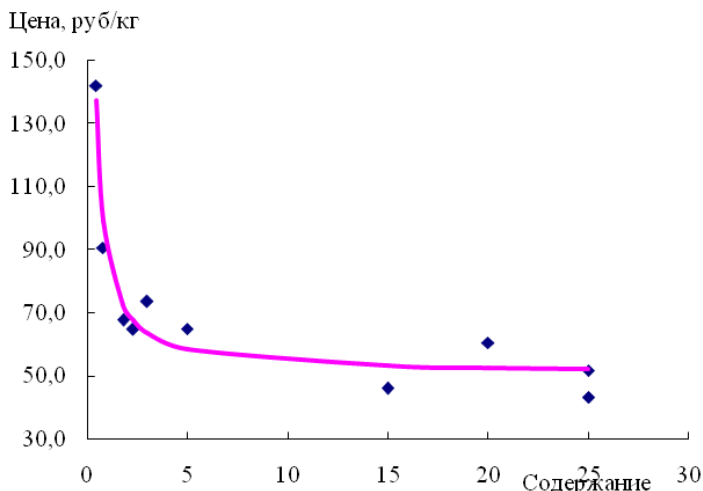


Рис. 1. Зависимость цены продукта от содержания масла в нем

Для данной зависимости нами был рассчитан коэффициент корреляции. При коэффициенте более 0,8 существует значительная взаимосвязь между ценой продукта и обратным содержанием масла в нем. В данном случае коэффициент корреляции составил более 0,96 (рис. 2). Это

говорит о том, что прибыль предприятия от реализации парафинов и других твердых нефтепродуктов в первую очередь зависит от их степени очистки от масла.

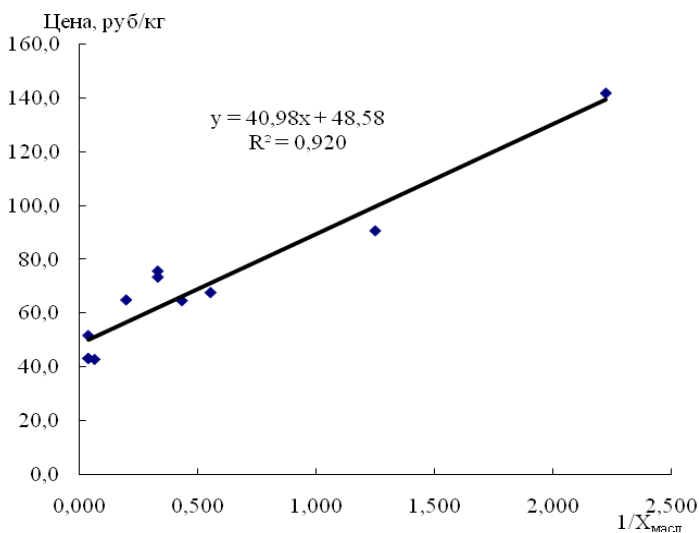


Рис. 2. Зависимость цены продукта от содержания масла

Таким образом, для насыщения российского рынка высококачественной парафиновой продукцией с высокой добавленной стоимостью появляется необходимость в разработке и внедрению новых высокотехнологических процессов очистки парафинов.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
ЖИДКОСТЬ – ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
МЭК – ВОДА – ТОЛУОЛ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ UNIFAC**

А.Ю. Едино́в, М.А. Сангмамадо́в, А.В. Тарасо́в

Научный руководитель – **А.В. Тарасов**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Статья касается исследования фазового равновесия жидкость – пар системы растворителя депарафинизации (обводненного).

Ключевые слова: растворитель депарафинизации, равновесие жидкость – пар.

**MODELING OF LIQUID – VAPOR EQUILIBRIUM
AT THE MULTICOMPONENT SYSTEM
MEK - WATER – TOLUENE USING THE MODIFIED
PARAMETERS OF UNIFAC MODEL**

A.U. Edinoy, M.A. Sangmamadov, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – **A.V. Tarasov**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The article concerns the study of the phase equilibrium of a liquid - vapor system of a dewaxing solvent (flooded).

Keywords: dewaxing solvent, liquid-vapor equilibrium.

На промышленных установках депарафинизации масла и обезмасливания парафинов широко применяют растворитель, состоящий из метилэтилкетона (МЭК) и толуола. В связи с достаточно высокой растворимостью воды в МЭК, циркулирующей в системе установки, растворитель может содержать значительное ее количество.

Использование влажных кетон-толуольных растворителей снижает технико-экономическую эффективность процесса депарафинизации и

обезмасливания, уменьшает производительность установки и отборы депарафинированных масел, увеличивает содержание масла в гачах, парафинах или петролатумах. Образующиеся в процессе кристаллизации масляных фракций кристаллы воды отлагаются на поверхности фильтровальной ткани, снижая скорость фильтрации, что вызывает необходимость в более частой «горячей» промывке; с понижением температуры растворов влага выделяется в виде дисперсной фазы, что приводит к забивке трубопроводов и аппаратуры льдом, поломке скребковых устройств кристаллизаторов из-за образования слоя льда на внутренней поверхности труб.

К сожалению, в учебниках [1, 2] проблема влажного кетон-толуольного растворителя описывается недостаточно. Современные расчетные программные пакеты (Aspen HYSIS [3], и др.) для расчетов и моделирования технологических процессов (включая регенерацию растворителя в процессе депарафинизации масел и обезмасливания парафинов) являются коммерческими и для студенческих работ недоступны.

При моделировании и расчете процесса регенерации растворителя депарафинизации масел необходимы данные о фазовом равновесии жидкость – пар. При отсутствии экспериментальных данных о фазовом равновесии используют расчетные методы, например, групповые модели растворов (NRTL, UNIQUAC). Методы расчета NRTL (данные для многокомпонентной системы МЭК – толуол – вода имеются [4]) требуют от студента хорошего знания языка программирования высокого уровня, сложны и трудоемки. Из имеющихся инструментов наиболее удобным и подходящим нам показался метод UNIFAC, который легко реализуем в среде MS Excel. Для этого метода имеется доступная и открытая информация о параметрах межгруппового взаимодействия в Дортмундском банке данных [5].

Целью данной работы является решение задачи адекватного моделирования фазового равновесия жидкость – пар в многокомпонентной системе МЭК – вода – толуол с помощью созданного программного продукта на основе модели UNIFAC для расчетов процессов разделения.

Научная новизна полученных результатов состоит в нахождении новых параметров группового взаимодействия в многокомпонентной системе МЭК – вода – толуол, адекватно описывающих фазовое состояние системы. Практическая ценность проведенных исследований заключается в создании предпосылок для совершенствования технологии депарафинизации масел и обезмасливания парафинов путем разработки технологии осушки растворителя.

Для выяснения возможности использовать имеющиеся в литературе параметры бинарного группового взаимодействия по методу UNIFAC в среде MS Excel был разработан программный продукт для расчета ко-

эффицентов активности компонентов многокомпонентных смесей. С использованием данного продукта были рассчитаны составы паровой и жидкой фаз, состоящих из метилэтилкетона, толуола и воды. Для выяснения адекватности метода UNIFAC с литературными параметрами межгруппового взаимодействия при описании равновесия жидкость – пар в данной трехкомпонентной смеси были рассчитаны составы фаз в условиях и для смесей, уже описанных в литературе, для сравнения экспериментальных и рассчитанных нами значений. Адекватность расчета проверяли по величине среднеквадратичной ошибки между расчетными и экспериментальными значениями [4].

Стандартные параметры межгруппового взаимодействия модели UNIFAC представлены в табл. 1.

Таблица 1. Стандартные параметры межгруппового взаимодействия

Parameters	CH ₃ , CH ₂	ArCH	ArCCH ₃	H ₂ O	CH ₃ CO
CH ₃ , CH ₂	0	61,13	76,5	1318	476,4
ArCH	-11,12	0	167	903,8	25,77
ArCCH ₃	-69,7	-146,8	0	5695	-52,1
H ₂ O	300	362,3	377,6	0	-195,4
CH ₃ CO	26,76	140,1	365,8	472,5	0

Результаты расчетов составов равновесных фаз с использованием представленных в литературе параметров бинарного взаимодействия в системе МЭК – толуол – вода с помощью метода UNIFAC и представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты расчет фазового равновесия жидкость – пар по методу UNIFAC с использованием стандартного набора параметров межгруппового взаимодействия

$y_i^{\text{эксп}}$ МЭК	$y_i^{\text{эксп}}$ Толуол	$y_i^{\text{эксп}}$ Н ₂ O	$y_i^{\text{расч}}$ МЭК	$y_i^{\text{расч}}$ Толуол	$y_i^{\text{расч}}$ Н ₂ O	$(y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2$	$(y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2$	$(y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2$
0,6002	0,3641	0,0357	0,6240	0,3292	0,0468	0,0006	0,0012	0,0001
0,5802	0,3586	0,0612	0,5761	0,3486	0,0753	0,0000	0,0001	0,0002
0,5563	0,3556	0,0881	0,5442	0,3661	0,0898	0,0001	0,0001	0,0000
0,5772	0,3219	0,1009	0,5299	0,3717	0,0984	0,0022	0,0025	0,0000
0,6013	0,3047	0,0940	0,5672	0,3448	0,0880	0,0012	0,0016	0,0000
0,5687	0,3111	0,1202	0,5018	0,3880	0,1102	0,0045	0,0059	0,0001
0,5750	0,2873	0,1377	0,4944	0,3840	0,1216	0,0065	0,0094	0,0003
0,5294	0,2965	0,1741	0,4129	0,4432	0,1439	0,0136	0,0215	0,0009
0,5402	0,2567	0,2031	0,4126	0,4254	0,1620	0,0163	0,0284	0,0017
Среднеквадратичное отклонение по компоненту, %						7,07	8,87	1,92

В таблице также представлены результаты расчетов среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных значений. Среднеквадратичное отклонение рассчитывалось по уравнению

$$СКО = \sqrt{\frac{\sum (y_i^{эксп} - y_i^{расч})^2}{n}}$$

где $y_i^{эксп}$ и $y_i^{расч}$ – экспериментальная и расчетная мольная доля компонента в паровой фазе, соответственно; n – число точек.

При расчете фазового равновесия жидкость – пар в многокомпонентной системе МЭК – толуол – вода по методу UNIFAC с использованием стандартных параметров расчетная концентрация воды сильно отличается от экспериментальных значений, среднеквадратичное отклонение для толуола составило 8,87 %, а в некоторых отдельных точках расчетные значения вообще не соответствовали истине. В целом, по всей многокомпонентной системе среднеквадратичное отклонение составило 5,95 %. Такие отклонения говорят о неадекватности стандартного набора параметров межгруппового взаимодействия в методе UNIFAC для многокомпонентной системы МЭК – толуол – вода.

В качестве главной цели настоящего исследования был заявлен поиск новых параметров межгруппового взаимодействия для более адекватного и правильного описания фазовых равновесий жидкость – пар в системе МЭК – толуол – вода, а также разработка удобного вычислительного продукта в среде MS Excel для решения задач по уменьшению концентрации воды в растворителе депарафинизации.

Методом подбора, с использованием в качестве критерия среднеквадратичного отклонения, были найдены новые параметры межгруппового взаимодействия, представленные в таблице 3.

Таблица 3. Модифицированные параметры межгруппового взаимодействия

Parameters	CH ₃ , CH ₂	ArCH	ArCCH ₃	H ₂ O	CH ₃ CO
CH ₃ , CH ₂	0	61,13	76,5	1103	476,4
ArCH	-11,12	0	167	497,5	25,77
ArCCH ₃	-69,7	-146,8	0	1011,2	-52,1
H ₂ O	330,1	319,8	161	0	-149,9
CH ₃ CO	26,76	140,1	365,8	340,2	0

Результаты расчетов составов равновесных фаз с использованием модифицированных параметров межгруппового взаимодействия жидкой и паровой фаз в системе МЭК – толуол – вода с помощью метода UNIFAC представлены в табл. 4.

В табл. 4 также представлены результаты расчетов среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных значений.

Таблица 4. Результаты расчет фазового равновесия жидкость – пар по методу UNIFAC с использованием модифицированного набора параметров межгруппового взаимодействия

$y_i^{\text{эксп}}$ МЭК	$y_i^{\text{эксп}}$ Толуол	$y_i^{\text{эксп}}$ Н О 2	$y_i^{\text{расч}}$ МЭК	$y_i^{\text{расч}}$ Толуол	$y_i^{\text{расч}}$ Н О 2	$(y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2$	$(y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2$	$(y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2$
0,6002	0,3641	0,0357	0,6008	0,3343	0,0349	0,0009	0,0000	0,0000
0,5802	0,3586	0,0612	0,5990	0,3400	0,0610	0,0004	0,0003	0,0000
0,5563	0,3556	0,0881	0,5848	0,3353	0,0799	0,0008	0,0004	0,0001
0,5772	0,3219	0,1009	0,5905	0,3133	0,0963	0,0002	0,0001	0,0000
0,6013	0,3047	0,0940	0,6229	0,2920	0,0851	0,0005	0,0002	0,0001
0,5687	0,3111	0,1202	0,5777	0,3075	0,1148	0,0001	0,0000	0,0000
0,5750	0,2873	0,1377	0,5855	0,2799	0,1346	0,0001	0,0001	0,0000
0,5294	0,2965	0,1741	0,5242	0,3016	0,1741	0,0000	0,0000	0,0000
0,5402	0,2567	0,2031	0,5340	0,2617	0,2043	0,0000	0,0000	0,0000
Среднеквадратичное отклонение по компоненту, %						1,83	1,11	0,48

При расчете фазового равновесия жидкость – пар в многокомпонентной системе МЭК – толуол – вода по методу UNIFAC с использованием модифицированных параметров расчетная концентрация компонентов практически соответствовала экспериментальным значениям. Среднеквадратичное отклонение составило 1,14 %, что вполне адекватно имеющимся экспериментальным данным и, следовательно, полученный набор параметров межгруппового взаимодействия может использоваться в решении поставленных задач создания предпосылок для совершенствования технологии депарафинизации масел и обезмасливания парафинов путем разработки технологии осушки растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин, В.М. Технология переработки нефти: в 4 ч. М.: Химия 2015.
2. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / под ред. А.А. Гуреева и Б.И. Бондаренко. 6-е изд., пер. и доп. М.: Химия, 1978 г. 424 с.
3. Программное обеспечение для моделирования процессов [Электронный ресурс] Aspen HYSYS. – Режим доступа: <https://www.aspentech.com/products/engineering/aspen-hysys>
4. Isobaric vapour – liquid equilibria for the ternary mixture: methyl ethyl ketone – water - toluene // B.S. Rawat, S.K. Gupta, S.M. Nanoti, R. Krishna // Fluid Phase Equilibria. 1987. 38. P. 155–161.
5. Dortmund Data Bank [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ddbst.com/ddb.html>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ
ВОДЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ОТ
СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТА В РАСТВОРЕ
МЭК – ВОДА – ТОЛУОЛ - НЕФТЕПРОДУКТ**

А.Ю. Едино́в, М.А. Сангмамадо́в, А.В. Тарасо́в

Научный руководитель – **А.В. Тарасов**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Согласно названию, в статье приведены расчеты фазового равновесия в системе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт в широком температурном интервале, рассчитанные с помощью разработанного математического продукта на базе модели UNIFAC и методом расчета составов равновесных фаз.

***Ключевые слова:** фазовое равновесие многокомпонентной системы, растворимость воды.*

**STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE SOLUBILITY
OF WATER IN THE SOLVENT OF DEPARAFINIZATION
ON THE CONTENT OF OIL PRODUCT IN SOLUTION
MEK - WATER - TOLUOL - PETROLEUM PRODUCT**

A.U. Edinov, M.A. Sangmamadov, A.V. Tarasov

Scientific Supervisor – **A.V. Tarasov**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

According to the title, the article presents the calculations of phase equilibrium in the system MEK - water - toluene - oil in a wide temperature range, calculated using the developed mathematical product based on the UNIFAC model and the method of calculating the composition of equilibrium phases.

***Keywords:** phase equilibrium of a multicomponent system, solubility of water.*

В технологии производства нефтяных масел и парафинов, а именно в процессе регенерации растворителя депарафинизации (смесь метилэтилкетона с толуолом) предусматривается образование «сухого» и «влажного» растворителей с содержанием воды 0,3-0,5 и 1,3-2,3 % мас., соответственно. Эти растворители раздельно используются в отделении

кристаллизации и фильтрования. При таком количестве воды в циркулирующем растворителе в ходе процесса образуются кристаллы льда, что приводит к уменьшению отбора депарафинированного масла при повышении содержания масла в гаче за счёт ухудшения фильтрационных характеристик суспензии и нарушений технологического режима; снижается эффективность работы теплообменного и фильтровального оборудования с нарушением стабильности технологического режима, вызванной необходимостью систематического прогрева теплообменников, кристаллизаторов и промывки фильтров; также снижаются скорости фильтрования и, как следствие, возникают ограничения производительности установки по сырью; возникают проблемы с охлаждением необходимого количества «влажного» растворителя до требуемых температур, что приводит к ограничению возможностей его использования; сокращается межремонтный пробег кристаллизационного и фильтровального оборудования за счёт повышения его коррозионного и механического износа. Пути попадания воды в циркулирующий растворитель разнообразны: с приходом на установку сырьём; с водяным паром, являющимся отпарным агентом в концевых колоннах блока регенерации растворителя; через пропуски в водяных доохладителях растворителя и, наконец, абсорбция из инертного газа (азота).

Известно, что равновесная концентрация воды в растворителе депарафинизации зависит от содержания нефтепродукта (фильтрат обезмасливания, депарафинированных масел, парафинов, петролатумов) в нем. Нефтепродукт (фильтрат обезмасливания) снижает растворимости воды в смешанном растворителе МЭК-толуол.

Целью работы было исследование зависимости растворимости воды в растворителе депарафинизации от содержания нефтепродукта в растворе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт при различных соотношениях МЭК – толуол в заданном температурном интервале, с помощью разработанного математического продукта на базе модели UNIFAC и методов расчета составов равновесных фаз в среде электронных таблиц MS Excel.

В данной работе были использованы модифицированные наборы параметров межгруппового взаимодействия модели UNIFAC [1] для многокомпонентной системы (МКС) МЭК – вода – толуол – нефтепродукт, найденные самостоятельно методом подбора, с использованием в качестве критерия среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных составов. Исследования фазового равновесия жидкость – жидкость МКС МЭК – вода – толуол – нефтепродукт проводились для соотношений компонентов растворителя депарафинизации 40-70 % мас. МЭК и 60-30% мас. толуола. Интервал температур был выбран от 0 до 50 °С. Содержание нефтепродукта в растворе увеличивали от 0 до 71,04 % мас. (в

случае 70 % мас. МЭК и 30 % мас. толуола при температуре 50 °С) до достижения равновесной концентрации воды 0,3 % мас. в растворе, что соответствовало бы «сухому» растворителю депарафинизации.

Расчет расслоения МКС МЭК – вода – толуол в присутствии четвертого компонента (фильтрат обезмасливания) представлен в виде зависимости растворимости воды в растворителе МЭК – толуол от содержания нефтепродукта в растворе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт в температурном интервале от 0 до 50 °С (рис. 1-4).

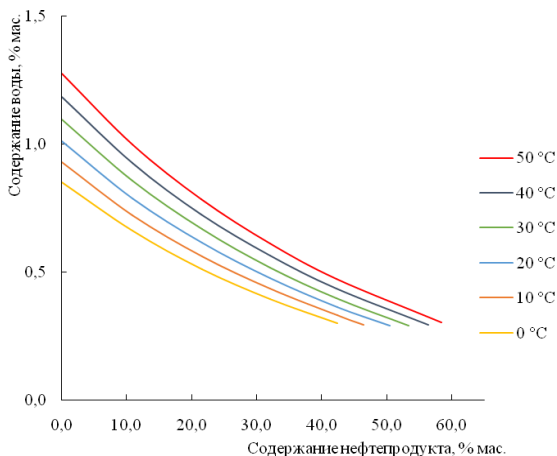


Рис. 1. Зависимости растворимости воды в растворителе МЭК – толуол (40/60 % мас.) от содержания нефтепродукта в растворе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт

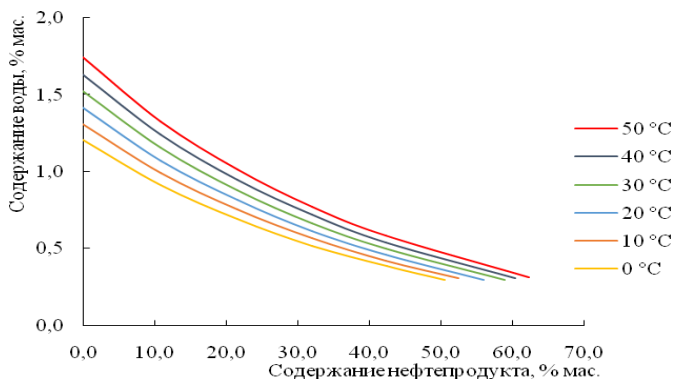


Рис. 2. Зависимости растворимости воды в растворителе МЭК – толуол (50/50 % мас.) от содержания нефтепродукта в растворе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт

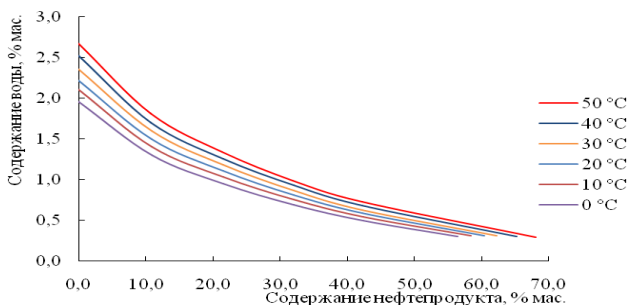


Рис. 3. Зависимости растворимости воды в растворителе МЭК – толуол (60/40 % мас.) от содержания нефтепродукта в растворе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт

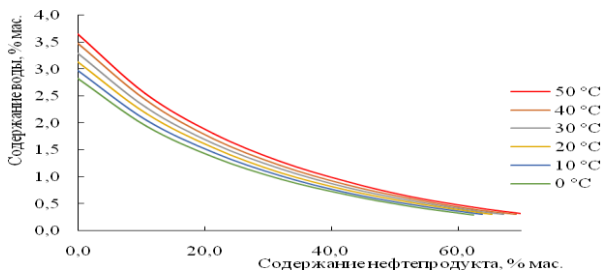


Рис. 4. Зависимости растворимости воды в растворителе МЭК – толуол (70/30 % мас.) от содержания нефтепродукта в растворе МЭК – вода – толуол – нефтепродукт

Использование созданного математического инструмента позволило рассчитать процесс расслоения МКС (МЭК, вода, толуол, нефтепродукт) и найти равновесную концентрацию воды в органической фазе при разных соотношениях МЭК – толуол и при разных концентрациях нефтепродукта в диапазоне температур от 0 до 50 °C. Данные расчетные значения подтверждаются результатами экспериментов [2]. Математический инструмент может быть рекомендован для проведения расчетов оборудования для осушки растворителя в процессах депарафинизации масел и обезмасливания парафинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dortmund Data Bank [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ddbst.com/ddb.html>
2. Совершенствование технологии депарафинизации и обезмасливания путем снижения обводненности циркулирующего растворителя / Н.М. Шахова, А.Г. Мартыненко, А.П. Гришин, Г.С. Каленик // Нефтепереработка и нефтехимия. 1988. №2. С. 13-16.

УДК 542.951.3:668.473

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДИСТИЛЛИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА

А.А. Рудеева, Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова

Научный руководитель – **Е.И. Филимонова**, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Изучена реакция этерификации жирных кислот дистиллированного таллового масла *n*-бутанолом на сульфокатионитном катализаторе. Выбраны условия проведения реакции, позволяющие получить максимальную степень превращения жирных кислот дистиллированного таллового масла.*

Ключевые слова: жирные кислоты, дистиллированного таллового масла, этерификация.

THE REACTION OF FATTY ACIDS ESTERIFICATION OF DISTILLED TALL OIL STUDYING

A.A. Rudeeva, L.M. Soboleva, E.I. Filimonova

Scientific Supervisor – **E.I. Filimonova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The esterification reaction of fatty acids distilled tall oil by *n*-butanol on a sulphocationite was studied. The selected conditions of the reaction allow to obtain the maximum degree of conversion fatty acids.*

Keyword: distilled tall oil fatty acids, esterification.

Для получения эфиров кислот используется метод прямой этерификации кислоты спиртом. Эта реакция наиболее универсальна и используется чаще других. Без катализатора этерификация протекает очень медленно, поэтому для ускорения взаимодействия кислот со спиртами применяются катализаторы. В качестве катализаторов используются соединения различного типа: кислоты, ионообменные смолы, соли, окислы и др.

Первыми катализаторами реакции этерификации были минеральные кислоты, в частности серная. Так как она обладает высокой активностью и доступностью, то до сих пор используется, как в препаративных синтезах, так и в промышленном масштабе. Но при этом возможны следующие побочные реакции: дегидратация спиртов до олефинов, сульфирование ненасыщенных соединений, присутствующих в исходной смеси, значительное осмоление органических соединений. Для того чтобы снизить влияние этих последствий, в качестве катализатора используют такие соединения серы как бензол- и *p*-толуолсульфокислоты. При температуре окружающей среды они являются твердыми веществами, что затрудняет их введение в зону реакции.

Рядом авторов [1], предложено использовать в качестве катализатора этерификации ионообменные смолы типа катионитов. Механизм реакции этерификации на сульфокатионитных катализаторах предположительно аналогичен механизму этой реакции в присутствии серной кислоты.

Протон водорода катализатора взаимодействует с карбонильным кислородом карбонильной кислоты. Полярность ее карбонильной группы возрастает. Частичный заряд образуется на карбонильном углероде. Поэтому молекула карбоновой кислоты становится более реакционноспособной.

Однако каталитический процесс на ионообменных смолах очень сложен. Скорость реакции является функцией многих параметров, влияние которых не симбатно.

Ионообменные смолы, особенно катионообменные смолы, такие как Amberlyst, полученные сульфированием этилбензола с последующим поперечным сшиванием дивинилбензолом, показывают такие характеристики, как многократное использование, возможность непрерывной работы, легкое отделение продуктов реакции от катализатора, селективное действие, то есть способствуют образованию эфиров с высоким выходом хорошего качества.

В условиях, исключающих термическую или химическую деструкцию ионитов, их применение в качестве катализаторов в промышленных установках для этерификации значительно упрощает технологию и удешевляет стоимость продукции [2].

Для этерификации жирных кислот дистиллированного таллового масла (ДТМ) *n*-бутанолом использовались сильнокислотные иониты марок КУ-2-8 ЧС, Amberlyst: 36 dry, 46, 39 wet, DT, физико-химические свойства которых представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлены зависимости кислотного числа и степени превращения жирных кислот дистиллированного таллового масла от времени реакции.

Таблица 1. Физико-химические свойства ионитов

Свойства	Катализаторы Amberlyst				Катализатор КУ-2-8 чС
	36 dry	39 wet	46	DT	
Литературные: Тип /основа	макропористый / полистирол				полимери- зационный
Концентрация ки- слотных групп, г-экв/кг, не менее	5,4	5,0	0,8-1,3	3,1	-
Площадь поверхно- сти, м ² /г, не менее	25	32	75	-	-
Средний диаметр пор, Å	240	230	235	-	-
Влагосодержание, %	1,65	60-66	26-36	49-54	48-58
Максимальная рабочая температура, °С	150	130	120	170	-
Размер зерен, мм	-	-	-	-	0,4-1,25
Объемная доля рабочей фракции, %, не менее	-	-	-	-	96
Удельный объем, см ³ /г, в Н-форме, не более	-	-	-	-	2,7
Полная статическая обменная емкость, (мг·экв/см ³), не менее	-	-	-	-	1,80
Экспериментальные: Массовая доля влаги, %	0,65	57,91	3,22	18,00	-
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г	5,01	4,34	0,77	3,10	4,45
Массовая доля сво- бодной серной ки- слоты, %	0,2022	0,0409	0,1442	0,3862	-
Относительная набу- хаемость, % в:					
бутаноле;	59	162	21	100	-
воде;	80	-	-	64	
ДТМ	12	-	-	27	

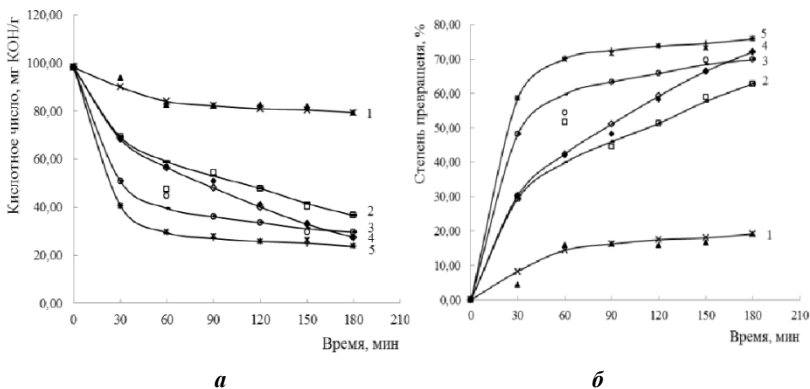


Рис. 1. Зависимость кислотного числа (а) и степени превращения (б) от времени реакции:

1 – KV-2-8 чС; 2 – А-46; 3 – А-39 wet; 4 – А-36 dry; 5 – А-DT

Из графиков видно, что на катализаторах А-36 dry, А-39 wet, А-DT можно достичь степени превращения более 70 %. Для дальнейших исследований был выбран катализатор А-36 dry, так как он не требует дополнительных работ по его активации.

Дальнейшие исследования по выбору массовой доли катализатора А-36 dry от 10 до 30 % от массы ДТМ, температуры в интервале от 90 до 110 °С и молярного соотношения ДТМ : н-бутанол от 1,0 : 1,0, до 1,0 : 3,0 позволили сделать вывод о том, что реакцию этерификации жирных кислот ДТМ н-бутанолом в периодическом оформлении проводят при температуре 110 °С, молярном соотношении ДТМ : н-бутанол 1,0 : 2,4, массовой доле катализатора 20 % от массы ДТМ, катализатор сильнокислотный ионит А-36 dry, степень превращения жирных кислот при этом достигает 75 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов. Обзорная информация / К.Д. Корнев [и др]. М.: ЦНИИГЭнефтехим, 1990. 76 с.
2. Полянский, Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. 216 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА БЕЗВОДНЫМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ ЭТИЛАЦЕТАТА

А.Е. Симагина, Г.В. Рыбина, С.С. Среднев

Научный руководитель – **Г.В. Рыбина**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Изучена реакция окисления циклогексена в растворе этилацетата пероксидом водорода в присутствии каталитической системы из MoO_3 и SnCl_4 в интервале температур $50\text{--}80^\circ\text{C}$. Основным продуктом реакции является 1,2-циклогександиол, выход которого достигает 78 % при конверсии H_2O_2 98 %.

Ключевые слова: окисление, пероксид водорода, этилацетат, MoO_3 , безводный SnCl_4 , 1,2-циклогександиол, 1,2-эпоксициклогексан.

CATALYTIC OXIDATION OF CYCLOHEXENE BY ANHYDROUS HYDROGEN PEROXIDE IN SOLUTION OF ETHYLACETATE

A.E. Simagina, G.V. Rybina, S.S. Srednev

Scientific Supervisor - **G.V. Rybina**, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Cyclohexen oxidation was investigated in solution of ethylacetate in the presence of a MoO_3 and SnCl_4 catalytic system at the temperature $50\text{--}80^\circ\text{C}$. The main product of the reaction is 1,2-cyclohexanediol, the yield of which reaches 78% when the conversion of hydrogen peroxide is 98 %.

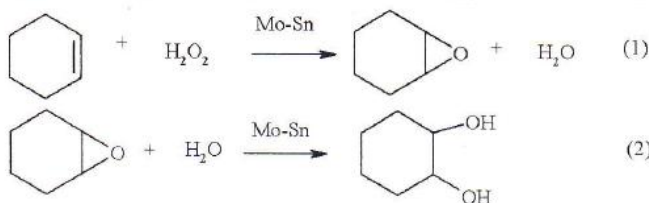
Keywords: oxidation, hydrogen peroxide, ethylacetate, MoO_3 , anhydrous SnCl_4 , 1,2-cyclohexanediol, 1,2-epoxycyclohexane.

Одним из направлений «зелёной» химии в промышленном органическом синтезе является применение в окислительных реакциях пероксида водорода как экологически чистого реагента [1]. Разработка эффективного метода синтеза этого H_2O_2 из водорода и кислорода в среде органического растворителя способствовало внедрению в промышленность способа получения 1,2-эпоксипропана. Поэтому представляло интерес

использовать аналогичный окислитель – безводный пероксид водорода в растворе этилацетата для получения 1,2-эпоксициклогексана (ЭЦГ) из циклогексена (ЦГ). Производные ЭЦГ находят применение в синтезе душистых веществ, фармацевтических препаратов, полимеров.

Реакцию окисления проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, мешалкой, термометром, рубашкой для подачи теплоносителя. Отбираемые пробы анализировали на содержание пероксида (йодометрический метод), а других соединений методом ГЖХ, хроматограф «Хроматек-Кристалл 5000.2». Безводный раствор H_2O_2 в этилацетате готовили, используя 30 %-ный водный раствор H_2O_2 , путем замены растворителя известным методом.

При окислении циклогексена пероксидом водорода в растворе этилацетата протекают реакции, описываемые уравнениями (1) и (2),



и термокаталитический распад H_2O_2 .

Влияние количества MoO_3 на окисление ЦГ пероксидом водорода изучали при молярном соотношении $H_2O_2 : Sn = 1 : 0,01$ (рис. 1).

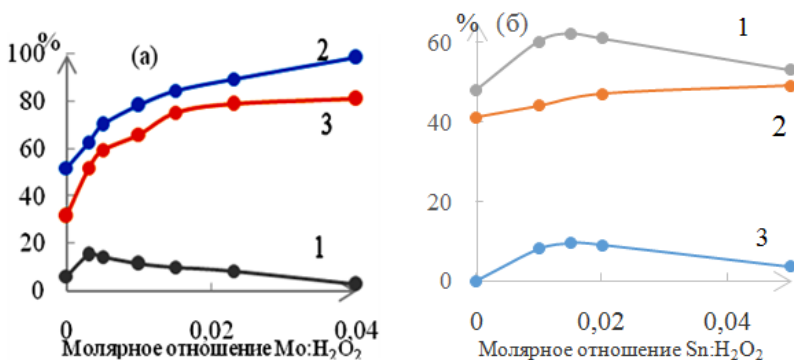


Рис. 1. Влияние концентрации MoO_3 (а) и $SnCl_4$ (б) на реакцию окисления ЦГ пероксидом водорода в растворе этилацетата. Температура $70^\circ C$, H_2O_2 – 15 % мас., молярное соотношение компонентов:

a – ЦГ: H_2O_2 :Mo = 1:1:0,015; b – ЦГ: H_2O_2 :Sn = 1,75:1:0,01;
 1 – конверсия H_2O_2 ; 2 – выход ЭЦГ и ЦГД на прореагировавшую H_2O_2 ;
 3 – выход ЭЦГ на прореагировавшую H_2O_2

С увеличением количества MoO_3 конверсия пероксида увеличивается до 98 %. Однако уже при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MoO}_3 = 1 : 0,02$ и выше суммарный выход ЦГД и ЭЦГ возрастает незначительно от 77 до 81 %, а выход ЭЦГ уменьшается с 10 до 2,7 %.

Изучение влияния добавок SnCl_4 к MoO_3 на реакцию окисления ЦГ показало (см. рис. 1, б), что с увеличением количества хлорида олова конверсия H_2O_2 , и выход продуктов окисления (реакции (1), (2)) возрастают. При изучении влияния массовой доли H_2O_2 в растворе на окисление ЦГ при 70 °С показано, что только при содержании H_2O_2 14–17 % мас. выход ЦГД и ЭЦГ достигает 70–75 %.

Было исследовано влияние температуры на окисление ЦГ (табл. 1). При температурах до 60 °С преобладает реакция разложения H_2O_2 . Только в узком интервале температур 65–75 °С суммарный выход ЭЦГ и ЦГД составляет 72–80 % на прореагировавшую H_2O_2 .

Таблица 1. Влияние температуры на окисление циклогексена пероксидом водорода в растворе этилацетата.

Молярное соотношение ЦГ : H_2O_2 : Sn : Mo = 1,75 : 1,0 : 0,01 : 0,03;
 H_2O_2 – 15 % мас., время реакции – 1 ч

Тем-ра, °С	Конверсия H_2O_2 , %	Выход ЦГД и ЭПЦ на прореагир. H_2O_2 , %	Доля ЭЦГ от выхода диола + эпоксида, %
50	40,5	17,4	0
60	66,0	44,2	2,7
65	81,0	72,5	3,4
70	96,7	80,2	4,6
80*	95,5	78,8	4,2

* реакционная масса кипит

Влияние молярного соотношения реагентов на конверсию H_2O_2 изучали при температуре 70 °С (табл. 2). При двукратном избытке H_2O_2 к ЦГ, когда преобладает распад пероксида водорода, образующийся ЭЦГ практически весь гидролизуеться в ЦГД. С увеличением избытка олефина к H_2O_2 возрастает конверсия пероксида и суммарный выход ЦГД и ЭЦГ почти до 80 %. Однако выход ЭЦГ при этом находится на уровне 13,6 %.

Таким образом, высокая скорость реакции гидролиза ЭЦГ даже при использовании безводного раствора перекиси водорода в качестве окислителя не позволяет накапливаться эпоксиду в реакционной смеси в значительном количестве. По-видимому, если реализовать быстрый вывод воды из системы окисления ЦГ, удастся повысить содержание ЭЦГ в оксидате. Поэтому было использовано введение в реакционную систему бензола, дающего гетероазеотроп с водой (температура кипения 69,4 °С), и монтаж насадки Дина – Старка к реактору для вывода воды. В этом

случае при молярном соотношении реагентов ЦГ : H_2O_2 : Sn : Mo = 1,75 : 1,0 : 0,01 : 0,03 и времени реакции 1 час при кипении смеси (80 °С) конверсия H_2O_2 составила около 86 % при выходе эпоксициклогексана – 38-39 % и ЦГД – 41-43 % соответственно на прореагировавший пероксид.

**Таблица 2. Влияние молярного соотношения циклогексен : перекись водорода на реакцию окисления в растворе этилацетата.
Температура 70 °С, H_2O_2 – 15 % мас., молярное соотношение H_2O_2 : Sn : Mo = 1 : 0,01 : 0,015, продолжительность реакции – 1 ч**

Молярное отношение ЦГ : H_2O_2	Конверсия H_2O_2 , %	Суммарный выход ЦГД и ЭПЦ на прореагировавшую H_2O_2 , %	Выход ЭЦГ на прореагировавшую H_2O_2 , %
0,5 : 1	36,5	40,3	-
0,85 : 1	50,0	58,5	6,2
1,0 : 1,0	56,1	69,6	8,6
1,5 : 1,0	68,0	72,8	9,2
2,0 : 1,0	86,3	79,5	13,6
2,5 : 1,0	88,6	80,2	13,6

Выводы

1. Исследовано взаимодействие циклогексена с пероксидом водорода при катализе MoO_3 и $SnCl_4$ в растворе этилацетата. Основным продуктом реакции является 1,2-циклогександиол, выход последнего достигает 76,5 % на взятый H_2O_2 при конверсии перекиси около 98 %.

2. Вывод образующейся в реакции окисления воды в виде азеотропа с бензолом позволяет достичь выхода эпоксида 39 %, диола – 41 % на прореагировавшую H_2O_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant / G. Strukul (ed). Kluwer academic publishers. Dordrecht, Boston, 1992. Printed in the Netherlands. P. 285.
2. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 200 с.

**ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ
СИНТЕЗА ПРИ КАРБОКСИЛИРОВАНИИ
1,2-ЭПОКСИЦИКЛОПЕНТАНА**

А.В. Решихина, Е.А. Дайхина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина

Научный руководитель – **Г.В. Рыбина**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследованы реакции превращения 1,2-эпоксициклопентана в присутствии каталитической системы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ТЭАБ. Показано, что при изомеризации ЭЦП основным продуктом является циклопентанон. В результате гидролиза окиси циклопентена образуется транс-изомер 1,2-циклопентандиола, который в условиях синтеза в циклопентенкарбонат не превращается. Промежуточным продуктом синтеза циклопентенкарбоната является 2-хлорциклопентанол-1. Протекание реакций уплотнения циклопентенкарбоната не обнаружено.

Ключевые слова: циклопентенкарбонат, окись циклопентена, карбоксилирование, изомеризация, гидролиз, схема превращения

**CONVERSION OF CYCLOPENTENECARBONATE
SYNTHESIS PRODUCTS AT THE CARBOXYLATION
OF 1,2-EPOXYCYCLOPENTANE**

**A.V. Reshikhina, E.A. Daykhina, G.Yu. Taranenko,
G.V. Rybina**

Scientific Supervisor – **G.V. Rybina**, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The reactions of 1,2-epoxycyclopentane (ECP) transformation in the presence of the catalytic system $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -TEAB have been studied. It is shown that during the isomerization of ECP cyclopentanone is the main product of reaction. As a result of the cyclopentene oxide hydrolysis, the trans-isomer of 1,2-cyclopentane diol is formed, which is not converted into cyclopentene carbonate under the synthesis conditions. The intermediate product of the synthesis of cyclopentene carbonate is 2-chlorocyclopentanol-1. No oligomerization of cyclopentene carbonate was detected.

Keywords: cyclopentene carbonate, cyclopentene oxide, carboxylation, isomerization, hydrolysis, transformation scheme.

Карбоксилирование окисей олефинов является основной реакцией синтеза циклических органических карбонатов, что позволяет не только избежать использования токсичных реагентов (фосген), но и получать различные циклокарбонаты с высоким выходом. Этим методом в промышленных масштабах получают низшие этилен- и пропиленкарбонаты [1].

В последнее время в связи с развитием процессов эпоксилирования алкенов все больше внимания уделяется синтезу алициклических циклокарбонатов и, в частности, циклопентенкарбонату (ЦПК) карбоксилированием 1,2-эпоксициклопентана.

Ранее было установлено, что, несмотря на использование эффективной каталитической системы и выбор наилучших условий синтеза [2], в реакционной смеси кроме целевого ЦПК содержатся непрореагировавший 1,2-эпоксициклопентан (ЭЦП), циклопентанон, транс-1,2-циклопентандиол (ЦПДОЛ), 2-хлорциклопентанол-1 (ХГ) и незначительное количество неидентифицированных высококипящих продуктов (рис. 1).

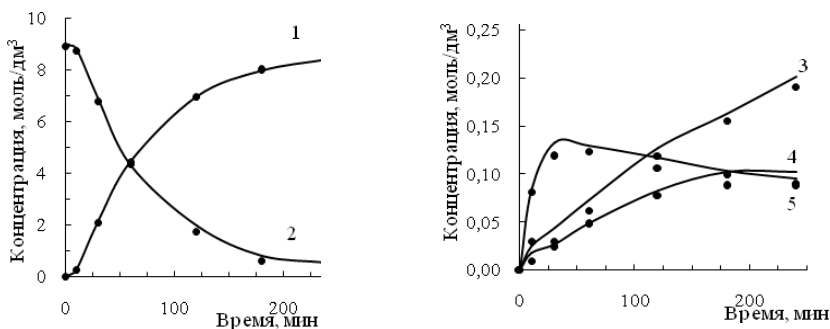


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации ЭЦП и продуктов реакции:

1 – ЦПК, 2 – ЭЦП, 3 – циклопентанон, 4 – ЦПДОЛ, 5 – ХГ.

Давление CO_2 2,0 МПа, мольное соотношение $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭАБ}$ 1:4, концентрация $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,0010 моль/моль ЭЦП

Целью работы является установление схемы превращений ЭЦП, в ходе реакции карбоксилирования в присутствии каталитической системы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ТЭАБ.

В литературе отмечается, что продуктами изомеризации алициклических окисей могут являться соответствующие кетоны, непредельные спирты, либо циклоалканкарбальдегиды [3]. Показано, что в присутствии $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ТЭАБ основным продуктом при изомеризации ЭЦП является циклопентанон. Образование циклобутанкарбальдегида и непредельного спирта, а также продуктов автоконденсации циклопентанона не наблюдается.

Вода вносится в реакционную смесь с исходными реагентами – ЭЦП, CO_2 , растворителем, а также с кристаллогидратом хлоридом кобальта. В связи с этим, побочной реакцией при карбоксилировании является гидролиз ЭЦП в ЦПДОЛ. Спектральными методами показано, что образуется транс-изомер этого диола.

Прямолинейный характер зависимости отношения скоростей (рис. 2) указывает на параллельное протекание реакций гидролиза и изомеризации ЭЦП. Соотношение скоростей этих реакций:

$$\frac{r_{1,2\text{-циклопентандиол}}}{r_{\text{цпон}}} = \frac{k_{1,2\text{-цидолол}} \cdot C_{\text{ЭЦП}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{цпон}} \cdot C_{\text{ЭЦП}}} = \frac{k_{1,2\text{-цидолол}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{цпон}}}$$

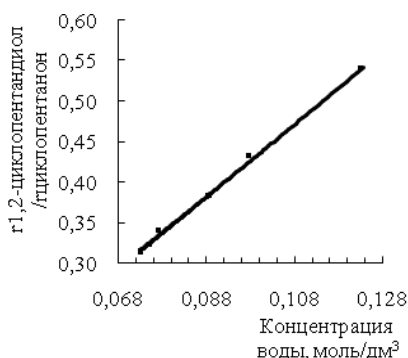


Рис. 2. Зависимость отношения скоростей гидролиза и изомеризации ЭЦП к концентрации воды

Исследована реакция взаимодействия транс-ЦПДОЛа с CO_2 при 150°C , давлении 2 МПа, в среде ДМФА и продолжительности реакции 12 ч в присутствии $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –ТЭАБ. Показано, что в условиях синтеза образования ЦПК из диола не происходит.

В присутствии каталитических систем, содержащих галогениды металлов, и незначительное количество воды из эпоксидов в ряде случаев образуются галоидгидрины, которые могут принимать участие в образовании циклокарбонатов [4].

Первоначально под давлением азота 2 МПа в условиях синтеза ЦПК при 150°C в течение 90 минут в реакционной массе был накоплен ХГ (рис. 3).

Затем азот заменен на CO_2 и при давлении 2 МПа проведен синтез ЦПК в течение 270 минут. В ходе синтеза идет исчерпывание ХГ и отмечается соответствующее накопление ЦПК в смеси. Количество циклопентандиола при этом не изменяется.

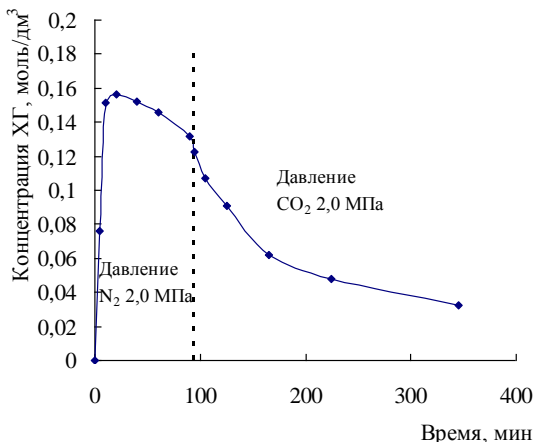


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации ХГ.
 Температура 150 °С, давление 2 МПа, начальная концентрация ЭЦП 8,9 моль/дм³, мольное соотношение $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭАБ}$ 1:1, концентрация $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,0010 моль/моль ЭЦП

Нами установлено, что в присутствии $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и ТЭАБ, при 150 °С и давлении CO_2 2 МПа в течение 8 ч, после полного исчерпывания ЭЦП (конверсия ЭЦП 99,1 %, селективность по ЦПК 99,2 %) изменение концентрации ЦПК не наблюдалось, следовательно, образующийся ЦПК не вступает в реакцию циклоконденсации с CO_2 , отмеченную для ряда каталитических систем [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xiao-Bing L.* Carbon Dioxide and Organometallics. Springer, 2015. 308 с.
2. Пат. 2636940 С1 Российская Федерация, МПК 2017.01 С 07 D 317/44, С 07 С 69/013, С 07 С 68/04. Способ получения циклопентенкарбоната каталитическим карбоксилированием 1,2-эпоксициклопентана / Г.В. Рыбина, Г.Ю. Тараненко, С.С. Среднев, А.Е. Мешечкина; опубл. 29.11.17, Бюл. № 34. 2 с.
3. *Касьян Л.И.* Алициклические эпоксидные соединения. Методы синтеза. 2-е изд., стереотип. / Л.И. Касьян, М.Ф. Сеферова, С.И. Оковитый. Днепропетровск: Изд-во ДГУ, 2003. 208 с.
4. *Darensbourg D.J.* Catalytic Coupling of Cyclopentene Oxide and CO_2 Utilizing Bifunctional (salen)Co(III) and (salen)Cr(III) Catalysts: Comparative Processes Involving Binary (salen)Cr(III) Analogs / D.J. Darensbourg, W.C.Chung, S.J. Wilson // ACS Catal. 2013. № 3. P. 3050-3057.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ 4-НИТРО-N-МЕТИЛФТАЛИМИДА – ПОЛУПРОДУКТА В СИНТЕЗЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Д.И. Фадеев¹, Н.А. Ножнин¹, Р.М. Шленев²

Научный руководитель – **Н.А. Ножнин**, канд. хим. наук,
ст. преподаватель

¹Ярославский государственный технический университет
² Филиал АО Р-Фарм в г. Ростов,
Завод активных фармацевтических субстанций «Фармославль»

Предложен метод селективного нитрования N-метилфталимида в положении 4, смесью нитрат калия – концентрированная серная кислота.

Ключевые слова: метод, нитрование, N-метилфталимид.

DEVELOPMENT OF PREPARATION METHODOLOGY OF 4-NITRO-N-METHYL PHTHALIMIDE – AN INTERMEDIATE PRODUCT FOR SYNTHESIS OF POLYESTERIMIDES

D.I. Fadeev, N.A. Nozhnin¹, R.M. Shlenev²

Scientific Supervisor – **N.A. Nozhnin**, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer

¹Yaroslavl State Technical University,
² Branch of R-Pharm Company in Rostov city the Plant of Active Pharmaceutical Substances «Pharmoslavl»

A method of selective nitration of N-methylphthalimide to position 4 by its treatment with mixture of potassium nitrate - concentrated sulfuric acid was proposed.

Keywords: method, nitration, N-methylphthalimide.

Задача оптимизации способов получения полупродуктов, используемых для получения мономеров для полиэфиримидных термопластичных материалов, в частности мостиковых бисэфиримидов (схема 1), несмотря на большой объем известных литературных данных, до настоящего времени сохраняет свою актуальность.

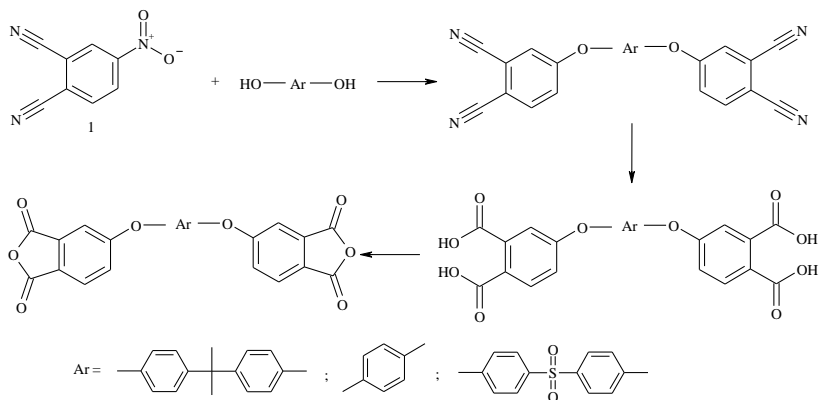


Схема 1. Типовой метод получения мономеров для полиэфиримидных термопластичных материалов

Синтез таких соединений в большинстве случаев основывается на использовании в качестве сырья 4-нитрофталонитрила **1**, цена которого в настоящее время составляет в среднем 7500 рублей за 1 кг, что обуславливает нерентабельность технологии, представленной на схеме 1. Также отсутствие отечественной производственной базы соединения **1** определяет необходимость поиска более дешевых альтернатив, синтез которых возможен на основе продуктов органического синтеза, производимых в РФ.

К числу таких объектов относятся фталимиды, содержащие в своем составе хорошо уходящие группы, в частности нитрогруппу (схема 2).

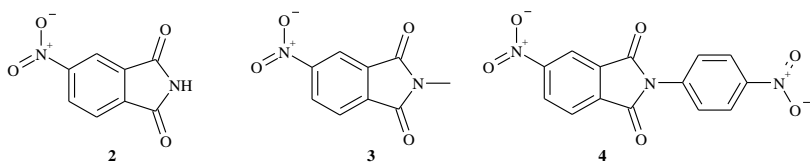


Схема 2. Альтернативные виды сырья для получения целевых мономеров

Синтез соединений **2**, **3** и **4** базируется на производимом в РФ фталевом ангидриде, стоимость которого в настоящее время составляет в среднем 225 рублей за 1 кг. Среди приведенных на схеме 2 объектов наиболее перспективной альтернативой 4-нитрофталонитрилу **1** в синтезе мономеров (см. схему 1) является 4-нитро-N-метилфталимид **3**. В связи с тем, что реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в ароматиче-

ском ядре как 4-нитрофталонитрила **1**, так и соединений **2-4** предполагается проводить в присутствии основания (например, наиболее часто используемого карбоната калия), существенным фактором является наличие заместителей на атоме азота имидного цикла для сохранения ее активации. Соединение **2** при взаимодействии с основными агентами будет образовывать соответствующие солевые формы, которые неактивны в реакциях нуклеофильного замещения. Синтез соединения **4** также не лишен издержек в силу малой активности ароматических аминов в реакциях с фталевым ангидридом и наличием двух активных положений в молекуле полупродукта непосредственно в реакции нитрования.

Синтез 4-нитро-N-метилфталимида **3** согласно литературным данным [1] предлагается осуществлять нитрованием N-метилфталимида **5** нитрующей смесью (90 % азотной кислоты и 96 % серной кислоты) (схема 3).

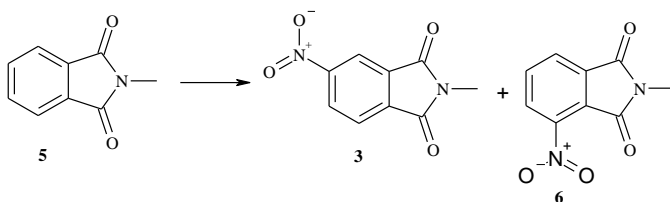


Схема 3. Синтез 4-нитро-N-метилфталимида

Согласно данным [1] селективность образования соединения **3** ключевым образом зависит от температуры осуществления процесса, которая не должна превышать 20 °С.

Недостатком данной методики для укрупненных лабораторных разработок является использование больших объемов концентрированной дымящей азотной кислоты, работа с которой трудоемка и требует соблюдения особых правил безопасности. В настоящей работе предлагается лабораторная методика нитрования N-метилфталимида **5**, основанная на использовании в качестве нитрующего агента нитрата калия.

В ходе эксперимента первоначально оценивалась воспроизводимость методики нитрования, предлагаемой в источнике [1] при условии замены концентрированной азотной кислоты на нитрат калия. Реакция проводилась при температуре 20 °С с использованием молярного соотношения **5** : $\text{KNO}_3 = 1 : 1,1$ в течение 12 ч. Продукт выделялся выливанием реакционной смеси на лед и далее очищался перекристаллизацией из смеси ДМФА – этанол (1:2 об.). Выход в этом случае составил 82 %. Селективность образования продукта **3** была подтверждена с использованием метода ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 1).

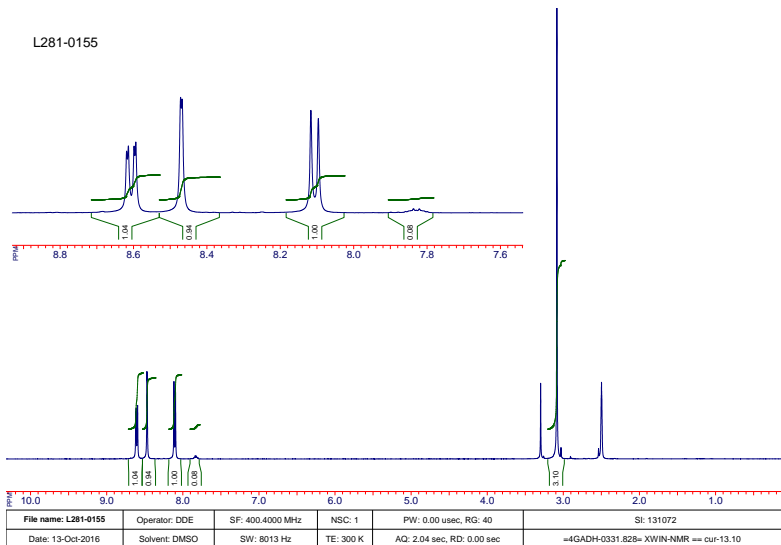


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр продукта **3**

Основной проблемой, отмеченной в ходе эксперимента, является низкая растворимость нитрата калия в реакционной смеси при температуре 20 °С. В связи с этим было принято решение изменить порядок загрузки реагентов. Первоначально в реакционный сосуд загружались расчетные количества серной кислоты (3,5 мл на 1,25 г **5**) и нитрата калия (0,9 г на 1,25 г **5**). Смесь выдерживалась при интенсивном перемешивании без принудительного охлаждения до достижения ей температуры окружающей среды. В этом случае при первоначальном сильном разогреве в момент смешения нитрат калия практически количественно растворяется, после чего температура смеси начинает снижаться. Дальнейшее прибавление N-метилфталимида **5** уже не вызывает заметного нагрева реакционной смеси.

Помимо порядка смешения реагентов были рассмотрены варианты выделения продукта из реакционной смеси без ее выпливания в воду, что вызывает бурное выделение окислов азота и делает невозможным регенерацию реакционной среды. Было обнаружено, что прибавление в реакционную массу ледяную уксусной кислоты приводит к практически количественному осаждению продукта. После его отделения уксусная кислота может быть направлена в рецикл посредством ее отгонки из смеси с серной кислотой, а последняя повторно использована в последующих синтезах **3**. Выход 4-нитро-N-метилфталимида **3** в данном варианте методики составил 95 %.

Предложенная в настоящей работе лабораторная методика нитрования N-метилфталимида **5** позволяет получать продукт с высоким выходом и селективностью, не требует использования дымящей азотной кислоты в качестве нитрующего агента и может быть рекомендована для получения партий 4-нитро-N-метилфталимида **3** до 1,5-2,0 кг.

Экспериментальная часть

Методика укрупненного синтеза 4-нитро-N-метилфталимида (3).

В трехгорлую колбу объемом 5000 мл, оснащенную мощным механическим перемешивающим устройством и двумя воздушными холодильниками, соединенными с щелочной ловушкой помещают 3500 мл 96 %-ной серной кислоты и 900 г (8.902 моль) нитрата калия. Смесь перемешивают до растворения основной, далее дают самоохладиться до комнатной температуры и после охлаждают содержимое на ледяной бане льдом до температуры 5-10 °С. Прибавляют 1248 г (7.744 моль) N-метилфталимида **5**, перемешивают до растворения и выдерживают смесь при температуре (20±2) °С в течение 12 часов (оставляют на ночь). Затем равномерно распределяют реакционную массу на 2 стакана объемом 5000 мл и разбавляют каждый объем 2000 мл ледяной уксусной кислоты. Охлаждают смеси до (7±2) °С и фильтруют выпавший осадок. Промывают осадок на фильтре 5000 мл горячей воды. Сушат до постоянного веса. Получают: 1516 г (95 %) 4-нитро-N-метилфталимида, $t_{пл} = 175-177$ °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Williams F.J.* Nitration of N-alkylphthalimides / F.J. Williams, P.E. Donahue // *J. Org. Chem.* 1978. Vol. 43, № 8. P. 1608-1610.

СИНТЕЗ 4-АРИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ N-МЕТИЛФТАЛИМИДОВ

Фадеев Д.И.¹, Н.А. Ножнин¹, Р.М. Шленев²

Научный руководитель – **Н.А. Ножнин**, канд. хим. наук,
ст. преподаватель

¹Ярославский государственный технический университет
² Филиал АО Р-Фарм в г. Ростов
завод активных фармацевтических субстанций «Фармославль»

Предложена методика получения 4-арилоксизамещенных N-метилфталимидов на основе взаимодействия 4-нитро-N-метилфталимида с арилоксидами.

Ключевые слова: синтез, 4-нитро-N-метилфталимид, арилокси-, 4-арилоксизамещенных N-метилфталимиды.

SYNTHESIS OF 4-ARYLOXY-N-METHYL PHTHALIMIDES

D.I. Fadeev, N.A. Nozhnin¹, R.M. Shlenev²

Scientific Supervisor – **N.A. Nozhnin**, Candidate of Chemical Sciences

¹Yaroslavl State Technical University,
² Branch of R-Pharm Company in Rostov city
the Plant of Active Pharmaceutical Substances «Pharmoslavl»

A method of obtaining 4-aryloxysubstituted N-methylphthalimides based on the interaction of 4-nitro-N-methylphthalimide with aryloxides was proposed.

Keywords: synthesis, 4-nitro-N-methylphthalimid, aryloxides, 4-aryloxysubstituted N-methylphthalimides.

Одними из ключевых полупродуктов в синтезе мономеров для полиэфиримидных термопластичных материалов, в частности мостиковых бисэфиримидов являются соответствующие арилдиоксифталевые кислоты **3** (схема 1). Синтез данных соединений в большинстве случаев основывается на сочетании реакций активированного нуклеофильного замещения нитрогруппы соответствующим бисфенолом в 4-нитро-фталонитриле с последующим гидролизом цианогрупп в полупродукте **1**.

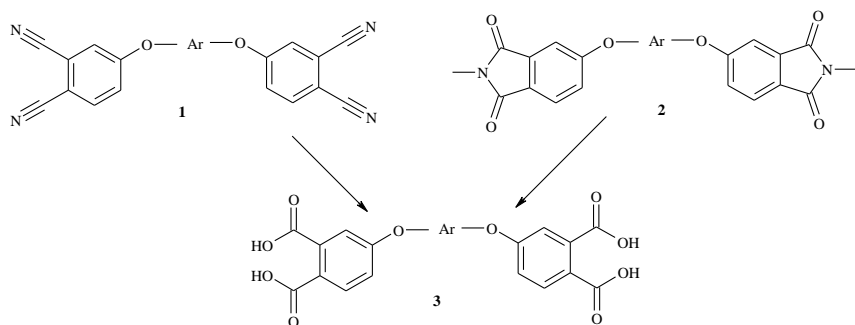


Схема 1. Полупродукты для синтеза мономеров для полиэфиримидных термопластичных материалов

Согласно литературным данным [1] вместо 4-нитрофталонитрила в аналогичных реакциях возможно использования более дешевого и доступного на основе отечественного сырья 4-нитро-*N*-метилфталимида, методика получения которого была предложена нами в предыдущем сообщении.

Основной сложностью в данном случае является синтез полупродукта общей формулы **2**.

Целью настоящей работы является исследование модельной реакции активированного ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитро-*N*-метилфталимиде **4** 3,4-диметилфенолом **5** (схема 2).

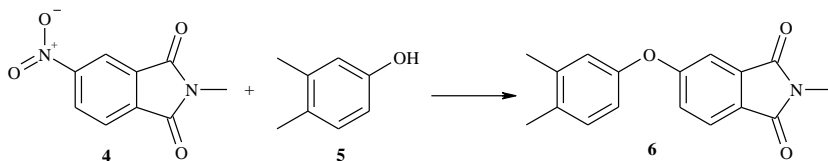


Схема 2. Исследуемая модельная реакция

Согласно литературным данным при непосредственном смешении 4-нитро-*N*-метилфталимида **4**, соответствующего арилоксида и депротонирующего основного агента (в качестве которого в большинстве случаев рекомендуется применение карбоната калия), первым в реакцию с основанием вступает 4-нитро-*N*-метилфталимид **4**. В результате данной реакции образуется смесь солей имидокислот **7** и **8**, а раскрытие фталимидного цикла дезактивирует нитрогруппу для нуклеофильного замещения (схема 3).

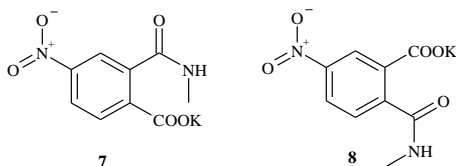


Схема 3. Направления раскрытия циклической системы 4-нитро-*N*-метилфталимида **4 в реакции с карбонатом калия**

Одним из рекомендуемых в литературе [1] способов преодоления данной проблемы является изменение порядка загрузки реагентов. Первоначально 4-нитро-*N*-метилфталимид целенаправленно вводится в реакцию с основанием с образованием смеси солей имидокислот **7** и **8** в соотношении 76 : 24 (% мол.) соответственно, которая далее после выделения вводится во взаимодействие с арилоксидом (на этом этапе основание не используется). Известно [1], что при температуре 142 °С в среде ДМСО (либо других апротонных дипольных растворителей) происходит миграция калия с карбоксильных групп имидокислот **7** и **8** на гидроксильную группу арилоксида. При этом происходит циклоконденсация соединений **7** и **8** в соответствующий 4-нитро-*N*-метилфталимид **4** и образуется нуклеофил – соответствующий фенолят, который вступает в реакцию замещения нитрогруппы в соединении **4**.

В настоящей работе была проверена воспроизводимость указанных литературных данных на примере реакции, приведенной на схеме 2. Синтез смеси солей имидокислот **7** и **8** из 4-нитро-*N*-метилфталимида **4** осуществлялся с использованием эквимолярного количества гидроксида калия в водном растворе. После растворения осадка соединения **4** вода была упарена, а образовавшаяся стеклообразная масса высушивалась в течение суток под вакуумом.

Далее эквимолярное соотношение полученной смеси солей имидокислот **7** и **8** и 3,4-диметилфенола **5** вводилось в непосредственное взаимодействие в среде ДМСО при температуре 150 °С в течение 3 ч. Результаты показали, что заявленный в литературе [1] способ замещения нитрогруппы арилоксидами в 4-нитро-*N*-метилфталимиде **4** на примере модельной реакции (схема 2) воспроизводится, однако выход продукта **6** составил лишь 40 %. Строение соединения **6** было подтверждено с использованием метода ¹H ЯМР спектроскопии (рис. 1).

Вероятной причиной низкого выхода в данном случае является наличие в реакционной смеси воды, которая выделяется при замыкании фталимидного цикла и далее препятствует устойчивости фенолята в реакционной смеси, вступая с ним в равновесную реакцию.

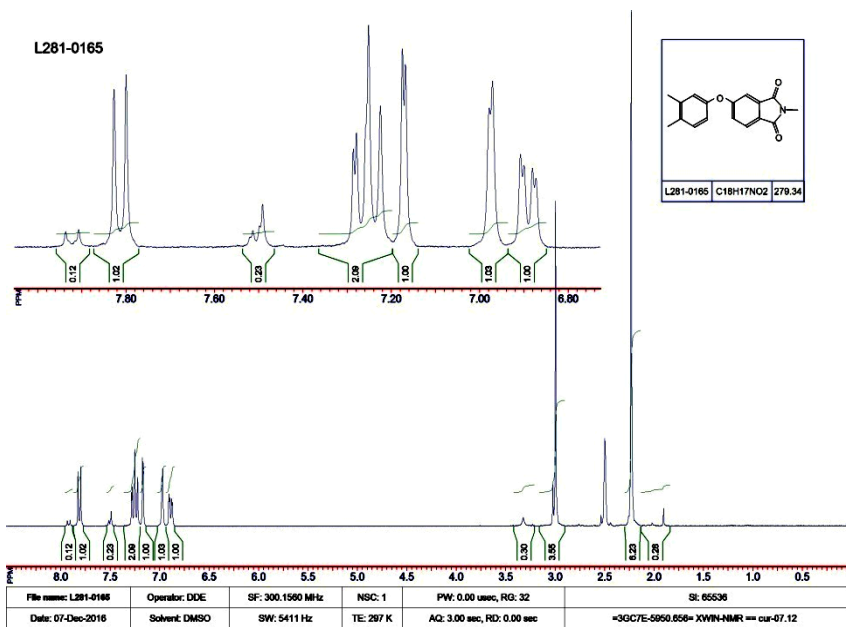


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр соединения **6**

В связи с этим в настоящей работе был опробован способ замещения нитрогруппы в соединении **4**, заключающийся в его непосредственном взаимодействии соединения 3,4-диметилфенолом **5** в присутствии карбоната калия, в среде ДМФА с непрерывным удалением воды из реакционной смеси азеотропной отгонкой с бензолом, загружаемым совместно с другими реагентами. Синтез осуществлялся при использовании эквимольных количеств соединений **4**, **5** и карбоната калия в течение 5 ч при температуре 150 °С. По окончании реакции бензол был полностью удален из реакционной смеси (см. экспериментальную часть). Выход продукта **6** после очистки составил 84 %, что является хорошим результатом.

Предложенная методика замещения нитрогруппы арилоксидами в 4-нитро-*N*-метилфталимиде **4** позволяет избежать издержек, связанных с необходимостью разделения процесса на две последовательные операции (см. выше), увеличить выход целевого продукта и может быть рекомендована для дальнейшего использования в синтезе соединений общей формулы **2**.

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, оснащенную мощным механическим перемешивающим устройством, ловушкой Дина-Старка и термометром помещают 10,0 г (0,0485 моль) 4-нитро-*N*-метилфталимида, 5,9 г (0,0485 моль) 3,4-диметилфенола, 6,69 г (0,0485 моль) карбоната калия, 100 мл диметилформамида и 20 мл бензола. Реакционную смесь нагревают при температуре кипения в течение 5 часов, отбирая воду с помощью ловушки Дина-Старка. По окончании указанного времени реакцию смесь концентрируют до половины объема растворителя и далее быстро выливают в смесь 100 мл изопропанола и 100 мл воды. Доводят pH реакционной смеси до 4-5 прибавлением концентрированной соляной кислоты. Полученный осадок отфильтровывают и очищают перекристаллизацией из смеси ДМФА - изопропанол - вода (1:1:2 об.).

Получают: 11,5 г (84 %) 4-(3,4-диметил)-фенокси-*N*-метилфталимида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Relles H.M.* Diaryl Ether Formation via Nitro Displacement with 4-Methylphenol and Potassium Carbonate on 4-Nitro-*N*-methylphthalimide / *H.M. Relles, D.S. Johnson, B.A. Dellacoleta // J.Org.Chem.* 1980. Vol. 45. P. 1374-1379.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА

К.А. Сорокина, Д.А. Барзыкина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина

Научный руководитель – Г.В. Рыбина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В интервале 40–160 °С исследована зависимость плотности и вязкости циклопентенкарбоната от температуры. Проведена математическая обработка экспериментальных данных, определены параметры соответствующих уравнений, проверена их адекватность.

Ключевые слова: циклопентенкарбонат, температурная зависимость, плотность, вязкость, интерполяционные уравнения

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DENSITY AND VISCOSITY FOR CYCLOPENTENECARBONATE

K.A. Sorokina, D.A. Barzykina, G.Yu. Taranenko,
G.V. Rybina

Scientific Supervisor – G.V. Rybina, Candidate
of Chemical Sciences, Associate Professor

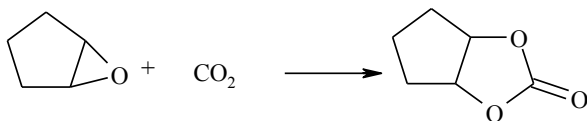
Yaroslavl State Technical University

In the range of 40–160 °C, the temperature dependence of the density and viscosity for cyclopentenecarbonate was investigated. Mathematical processing of experimental data was carried out. It were determined the parameters of the interpolation equations and their adequacy was checked.

Keywords: cyclopentenecarbonate, temperature dependence, density, viscosity, interpolation equations.

Циклопентенкарбонат (ЦПК) и вещества, получаемые на его основе, используются в качестве модификаторов полимерных композиций, синтонов для синтеза биологически активных веществ и фармацевтических препаратов [1]. ЦПК находит применение в безфосгенных способах получения симметричных и несимметричных диалкилкарбонатов, используемых для производства термически стойких поликарбонатов.

Перспективным методом получения ЦПК является карбоксилирование окиси циклопентена. Синтез протекает в присутствии каталитической системы ТЭАБ (ТБАБ) и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ранее были определены условия реакции, обеспечивающие выход ЦПК не ниже 97 % [1].



1,2-эпоксидциклопентан

циклопентенкарбонат

Известно, что знание температурной зависимости физико-химических свойств веществ, входящих в состав реакционной смеси, необходимо для проектирования технологической аппаратуры, лабораторного контроля производства и автоматического регулирования любых химико-технологических процессов. А наличие математической модели, описывающей эти зависимости, позволяет не только упростить все этапы проектирования, но и дает возможность спрогнозировать поведение веществ при изменении условий.

Ранее нами были представлены результаты исследования зависимости давления насыщенных паров циклопентенкарбоната от температуры [2].

Целью данной работы является исследование температурной зависимости плотности и вязкости циклопентенкарбоната.

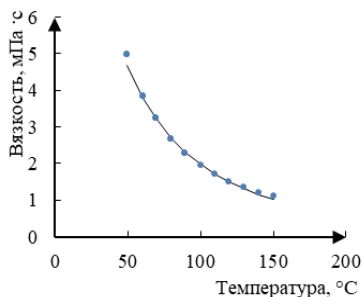
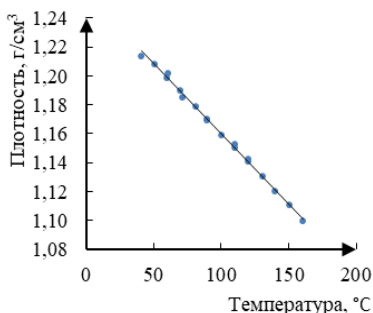
В литературе имеются лишь ограниченные сведения по зависимости плотности и вязкости от температуры, представленные в основном для этилен- и пропиленкарбоната. Значения этих свойств для алициклических циклокарбонатов разрозненны и приводятся только при 25 °С.

Экспериментальное исследование плотности ЦПК осуществлялось с использованием пикнометрического метода [3], кинематическая вязкость определялась на капиллярном вискозиметре [3]. Температурный интервал от 40 до 160 °С.

В работе использовался ЦПК с чистотой не ниже 99,90 %, что подтверждено химическим и хроматографическим методами анализа. Для устранения случайных ошибок проводилось 5-7 параллельных измерений, из которых рассчитывались средние значения. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показал, что при повышении температуры, как и для большинства органических соединений, плотность и вязкость ЦПК снижается.

Установлено, что в пределах исследуемой температурной области, даже при длительном нагревании, ЦПК не претерпевает термических превращений.



Коэффициент корреляции $R^2 = 0,9978$

Коэффициент корреляции $R^2 = 0,9991$

Рис. 1. Зависимость плотности и вязкости ЦПК от температуры

На заключительном этапе проведена математическая обработка экспериментальных данных зависимости плотности и вязкости ЦПК от температуры, определены параметры соответствующих математических уравнений. Проверка на адекватность этих зависимостей свидетельствует о корректности полученных экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2636940 С1 Российская Федерация, МПК 2017.01 С 07 D 317/44, С 07 С 69/013, С 07 С 68/04. Способ получения циклопентенкарбоната каталитическим карбоксилированием 1,2-эпоксициклопентана / Г.В. Рыбина, Г.Ю. Тараненко, С.С. Среднев, А.Е. Мешечкина; опубл. 29.11.17, Бюл. № 34. 2 с.
2. *Сорокина К.А.* Фазовое равновесие жидкость – пар в системе циклопентенкарбонат – транс-1,2-циклопентандиол [Электронное издание] / К.А. Сорокина, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина, А.В. Решихина // 71-я Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г. Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 304–307. 1 электрон. опт. диск.
3. *Москвин Л.Н.* Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: Учебник / Л.Н. Москвин. СПб.: Изд-во «Лань», 2019. 584 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

А.С. Салтыков¹, М.С. Красикова^{1,2}, В.В. Соловьев¹

Научный руководитель – **В.В. Соловьев**, канд. техн. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет

²Институт проблем химической физики РАН

Разработка способа получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства биоразлагаемой смазочно-охлаждающей жидкости.

Ключевые слова: *смазочно-охлаждающая жидкость, олеиновая кислота, минеральные масла.*

PRODUCTION ENGINEERING OF CUTTING OIL FOR MECHANICAL ENGINEERING INDUSTRY OF THE YAROSLAVL REGION

A.S. Saltykov¹, M.S. Krasikova^{1,2}, V.V. Solovyev¹

Scientific Supervisor – **V.V. Solovyev**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS

The process of preparation, implementation and follow-up industrial production of environmentally biodegradable cutting oil is considered.

Keywords: *cutting oil, oleic acid, mineral oils.*

В настоящее время на металлообрабатывающих предприятиях Российской Федерации широко используются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), которые значительно повышают эффективность металлообработки.

Большинство СОЖ (более 85 %) – это маслосодержащие жидкости, которые образуют в воде устойчивые микроэмульсии или прозрачные растворы, именуемые эмульсолами. Обычно такие смазочно-

охлаждающие жидкости производятся на основе нефтяных масел (например, И-20) с функциональными присадками: антифрикционными, антикоррозионными, противозносными, антиокислительными, моющими и другими. Как правило, эти вещества оказывают вредное воздействие на окружающую среду и организм человека, а значит, нуждаются в утилизации. Однако очистка СОЖ требует весомых материальных затрат, одновременно с этим практически отсутствуют единые технические рекомендации по составу концентратов СОЖ. Поэтому разработка составов и технологий приготовления, связанных со снижением вредного воздействия СОЖ, является актуальной проблемой отечественного машиностроения [1]

Качественные смазочно-охлаждающие жидкости продляют срок эксплуатации оборудования и обеспечивают надёжную защиту промышленных образцов металлообработки. Эффективные составы многократно уменьшают риск появления и распространения коррозии всех поверхностей, участвующих в работах, своевременно отводят тепло, возникающее вследствие трения, повышают гладкость и геометрически требуемую форму обрабатываемых деталей.

После анализа многочисленных источников приготовления СОЖ, в качестве основы был взят концентрат, который может использоваться в виде водных растворов (до 10 %) на операциях лезвийной и абразивной обработки черных и цветных металлов и сплавов [2].

Выбранная СОЖ имеет следующий состав:

- смесь триэтаноламиновых борных эфиров с полиэтиленгликолевыми борными эфирами (15-20%);
- смесь триэтаноламиновых и калиевых солей кубовых жирных ненасыщенных кислот от отгонки олеиновой кислоты (30-35 %);
- продукт взаимодействия триэтаноламина с диалкилфосфорными кислотами, в которых в качестве спиртового агента выступает глицерин (20-25 %);
- соапстоки растительных масел и животных жиров (23-30 %);
- отдушка и пеногаситель (не более 0,2 %);
- вода (не более 10 %).

Авторами сообщается, что полученный продукт обладает бактерицидными и ингибирующими свойствами. При этом полученная смесь триэтаноламиновых и калиевых солей кубовых жирных ненасыщенных кислот с числом атомов углерода от 18 до 22 обладает эмульгирующими, диспергирующими, проникающими и ингибирующими свойствами.

В настоящей работе в качестве основных объектов исследования использовались:

1. Борная кислота техническая (CAS 1004335-3).

2. Диэтиламин технический (ДЭА) по ТУ 6-02-916-79.
3. Неонол Аф 9-12 (CAS 9016-45-9).
4. Масло индустриальное И-20А по ГОСТ 20799-88.
5. Кислота олеиновая техническая по ГОСТ 7580-91.
6. Ди-(алкилполиэтиленгликолевый) эфир фосфорной кислоты («Оксифос») по ТУ 6-02-1148-78.
7. Политэтиленгликоль-9 (CAS 25322-68-3) по ТУ 6-14-714-79.
8. Гидроксид калия по ГОСТ 24363-80.
9. Фенолфталеин (индикатор) по ТУ 6-09-5360-87, спиртовой раствор с массовой долей 1 %.
10. Масло растительное по ГОСТ 1129-2013.
11. Кальций хлористый по ГОСТ 450-77.
12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Используемые присадки:

1. Биоцид – «Триасорб М».
2. Пеногаситель полиметилсилоксан (ПМС).

В настоящей работе полученные образцы СОЖ проходили испытания согласно ГОСТ и визуальными методами анализа.

1. Определение внешнего вида. Консистенция, однородность, цвет и прозрачность СОЖ оценивались визуально.

2. Определение стабильности СОЖ при хранении. Образец проходил испытание на протяжении 7 месяцев. По истечении времени он подвергался визуальной оценке. Состав считался выдержавшим испытание, если оставался жидким и однородным.

3. Определение плотности проводилось согласно ГОСТ 3900-85.

4. Определение содержания воды проводилось согласно ГОСТ 2477-65.

5. Определение кинематической вязкости определялось по ГОСТ 33-2000.

6. Проверка на коррозию проводилась следующим образом: чугунная пластинка, обработанная спиртом, выдерживалась на рассеянном свете в течение 4 часов при температуре 20 °С в помещении с нормальной влажностью. СОЖ считалась коррозионно-активной, если хотя бы две капли вызвали потемнение металла. Если при повторных испытаниях вновь обнаруживалось потемнение хотя бы под одной капли, СОЖ попадала в категорию коррозионно-активной [3].

В предыдущих работах на кафедре ХТОВ проводились исследования, связанные с синтезом СОЖ на основе нефтяного минерального масла, олеиновой кислоты и других веществ [4]. Однако присутствие в СОЖ минеральных масел придает им ряд токсичных свойств, которые вредно влияют на окружающую среду и рабочий персонал машиностроительных предприятий. В этой связи разработка

СОЖ, которые бы были лишены этих недостатков, является актуальной.

Химическая часть

В настоящей работе исследовалась возможность полной замены минерального масла на другие компоненты немасляного происхождения. После приготовления большого количества образцов СОЖ и последующих их испытаний был найден наилучший концентрат, состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав итогового концентрата СОЖ

Олеиновая кислота	15 %
Растительное масло	12 %
Борные эфиры ДЭА	12 %
Гидроксид калия	1 %
Фосфорный ингибитор коррозии	20 %
Полиэтиленгликолевые борные эфиры	8 %
ДЭА	15 %
ПМС	10 %
Неонол	6 %
Вода	1 %
«Триасорб М»	Менее 1 %
Внешний вид	Темно-коричневая жидкость, не расслаивается, не загустевает при комнатной температуре.
Водная эмульсия	Светло-кофейный цвет.
Температура приготовления, °С	80
Ph	8-9
Коррозия на стальной пластине	Нет
Коррозия на чугунной стружке	Нет

Полученный продукт обладал темно-коричневым цветом и удовлетворял требованиям высококачественных СОЖ. Анализ полученных результатов показал, что синтезированные СОЖ устойчивы к окислению и разложению (расслаиванию) более чем 7-8 месяцев. Дальнейшей частью работы явилось изучение устойчивости СОЖ к микробиологическому поражению.

Методика испытания была следующей. На воде средней жесткости (4,7 мг.экв/л) готовили 1,0 %-ный раствор каждого испытуемого вида СОЖ (кроме диэтаноламина и H_3BO_3 , которые испытывали в концентрации 0,1 % мас.). Концентрация веществ в растворах примерно соответствовала уровню их содержания в композициях СОЖ. Опыты проводили в стационарных условиях без специального инфицирования. Предполагалось, что микроорганизмы в растворы попадут из окружающей среды.

В испытуемых образцах периодически определяли количество микрофлоры. Испытания продолжали до тех пор, пока содержание микроорганизмов не достигало 1×10^5 кл/мл. Если дважды полученные значения превышали указанную величину, испытания прекращали, а результат считали отрицательным. Когда количество микроорганизмов оставалось ниже 1×10^5 кл/мл, испытания продолжали в течение 60-дневного периода.

В зависимости от отсутствия или наличия микроорганизмов в образцах различали полную (количество микроорганизмов равно 0), удовлетворительную ($1 \cdot 10^2$ – $1 \cdot 10^4$ кл/мл) или недостаточную ($1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$ кл/мл) биостойкость. Отсутствие биостойкости констатировали в тех случаях, когда количество микроорганизмов превышало $1 \cdot 10^5$ кл/мл.

Неионогенные ПАВ – оксипропилированные алкилфенолы, спирты, амиды, эфиры (ОП-4, ОП-7, синтанол, синтаמיד-5 и др.), а также борная кислота – на протяжении всего периода испытаний микроорганизмами не поражались. Они обладали значительной биостойкостью и соответствовали однотипным зарубежным продуктам фирмы «Henkel» и «Milloil»; испытания которых проводили параллельно синтезированным в ЯГТУ образцам. Это указывает на перспективность использования продуктов этого типа в составе СОЖ для защиты их от биопоражения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что большинство компонентов, используемых в составе разработанных СОЖ, практически не поражаются микроорганизмами и могут быть рекомендованы к использованию на машиностроительных предприятиях Ярославской области, так как они обладают значительной биостойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: Справочник / под общ. ред. С.Г. Энтелиса, Э. М. Берлинера. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1995.
2. Пат. 2168540 Российская Федерация, МПК⁸ С 10 М 173/02. Концентрат смазочно-охлаждающей жидкости / Б. А. Ильин; заявитель и патентообладатель Б.А. Ильин [и др.]. № 99123219/04; заявл. 10.06.2001; опубл. 10. 06. 2001. Бюл. № 11.
3. Пат. 2370512 Российская Федерация, МПК⁷ С 09 К 5/10, С 23 F 11/14. Охлаждающая жидкость / С.М. Гайдар, В.В. Белозубов, В. П. Овчинников. опубл. 20.10.2009.
4. *Тихомиров В.Д.* Разработка биоразлагаемых смазочно-охлаждающих жидкостей / В.Д. Тихомиров, М.С. Красикова, В.В. Соловьев // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем». 19 апреля 2017 г., Ярославль: сб. материалов конф. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 187-192.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСЕРВАЦИОННЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ

И.К. Ткаченко¹, М.С. Красикова^{1,2}, В.В. Соловьев¹

Научный руководитель – **В.В. Соловьев**, канд. техн. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет

²Институт проблем химической физики РАН

Разработаны основы технологии получения консервационных составов для машиностроения, которые обладают комплексом защитных свойств при транспортировке и хранении деталей машин и механизмов в условиях связанных со значительными перепадами температур, наличием влажного морского и тропического климата, а также для сборки из них деталей и механизмов и их долговременного хранения без снятия защитной пленки.

Ключевые слова: технология, консервационные составы, долговременное хранение, состав, свойства.

THE PROCESS DEVELOPMENT OF CONSERVATIVE COMPOSITIONS FOR MANUFACTURING ENGINEERING

I.K. Tkachenko, M.S. Krasikova, V.V. Solovyev

Scientific supervisor – **V.V. Solovyev**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS

The fundamentals of process development for obtaining conservative compositions for manufacturing engineering, which have a set of protective properties during transportation and storage of machine parts and mechanisms in conditions associated with significant temperature changes as well as the presence of wet tropical climate and for the assembly of parts and mechanisms and their long-term storage without removing the protective film are developed.

Keywords: technology, conservation compositions, long-term storage, composition, properties.

С точки зрения защиты металлов от химической и электрохимической коррозии в условиях механической обработки,

консервирования, транспортировки, хранения и эксплуатации изделий машиностроительных предприятий различают жидкие рабочие консервационные и рабоче-консервационные составы [1, 2]. К жидким консервационным составам, как правило, относят маслосодержащие воду вытесняющие составы (ВВС), предназначенные для защиты (консервации) деталей двигателей и механизмов на период, упаковки, транспортировки и хранения без их эксплуатации [1, 2]. При этом гарантийные сроки защиты черных и цветных металлов должны составлять для таких составов не менее 3 лет [1, 2]. К жидким рабоче-консервационным составам, как правило, относят маслосодержащие воду вытесняющие составы, которые рассчитаны не только на консервацию и транспортировку деталей машин и механизмов в условиях связанных со значительными перепадами температур (север и юг России), наличием влажного морского и тропического климата (запад и восток России), а также для сборки из них деталей и механизмов для периодической эксплуатации или длительного хранения без снятия защитной пленки предлагаемого состава. В работах [3, 4] было показано, что эффективность минеральных масел, выпускаемых Ярославским НПЗ на установке КМ-2 и синтезированных в Ярославском государственном техническом университете различных технологических воду вытесняющих добавок к этим маслам в отношении процесса водоотделения и торможения ими процесса коррозии, зависят от состава консервационных композиций, а также технологии их получения [3,4]. Однако при испытании трех опытных образцов, которые были переданы на различные Ярославские машиностроительные предприятия в количествах по 5 литров каждый, были выявлены недостатки, связанные с использованием технических растворителей, в качестве которых использовались керосин, дизельное топливо и легкий газойль. Все они являлись пожароопасными соединениями, обладали специфическим запахом, ухудшали санитарно-гигиенические условия рабочих мест и представляли сложности в их последующей утилизации. В этой связи, целью настоящей работы была разработка технологии получения консервационных составов для машиностроения, которые были бы лишены выше перечисленных недостатков и обладали бы комплексом защитных свойств при транспортировке и хранении деталей машин и механизмов в условиях связанных со значительными перепадами температур, наличием влажного морского и тропического климата, а также для сборки из них деталей и механизмов и их длительного хранения без снятия защитной пленки.

В настоящей работе была предложена технология получения ВВС с учетом выявленных недостатков ранее предлагаемых консервационных составов. На первом этапе получения ВВС борные эфиры диэтанолamina,

которые являются одним из основных компонентов консервационных составов, синтезировали таким же способом, как это было описано в работе [3]. Отличие заключалось в том, что перед введением этого компонента в минеральное мало (И-20) его подогревали до температуры 60-70 °С (по предыдущей технологии процесс проводили без подогрева, используя масло с температурой 15-20 °С). Затем при непрерывном перемешивании в нагретое минеральное мало постепенно вводили (тонкой струей) заранее охлажденные с температуры 180 °С до температуры 90-100 °С борные эфиры диэтанолamina. В этих условиях, в отличие от базовой технологии, практически не наблюдалось образования сгустков, отсутствовало выделение дыма, смесь была однородной и прозрачной. По окончании прибавления борных эфиров перемешивание продолжали еще 15-20 минут, после чего вводили остальные ингредиенты ВВС. Процесс считали законченным при отборе пробы консервационного состава на анализ и определения его качества по ранее разработанной методике [4, 5]. Особенностью производства опытных образцов ВВС для испытаний их на предприятиях металлообработки по предлагаемой технологии сводилось к тому, что в место ранее используемых растворителей - керосина, дизельного топлива и легкого газойля вводились следующие компоненты:

- полипропиленгликоль (хотя он частично смешивается с минеральным маслом, зато обладает высоким водовытесняющим свойством);

- маловязкие полиальфаолефины;

- синтетические углеводороды с вязкостью до 6 мм²/с при 100 °С.

В результате выполненных исследований были наработаны опытные образцы консервационных составов для испытания их на стадии подготовки деталей машин и механизмов для их упаковки, транспортировки и хранения в жестких климатических условиях, которые способствуют процессу коррозии.

На этом этапе исследований было установлено, что значительные потери качества деталей и механизмов от воздействия коррозии могут возникать уже при влажности воздуха 75-80 % и температуре окружающей среды 20-35 °С. С повышением температуры и увеличением влажности окружающей среды (в условиях транспортировки и хранения) конденсация и испарение влаги с открытой поверхности деталей идет непрерывно, сильно ускоряя процессы коррозии металлоизделий. Во всех случаях атмосферная коррозия обычно поражает те участки, где влага непосредственно вступает в контакт с металлом. При нанесении на металлическую поверхность пленки из водоотталкивающих и коррозионно-устойчивых соединений разрывается контакт между металлом и влагой и процесс коррозии замедляется. Таким образом, для

уменьшения или прекращения разрушительных процессов атмосферной коррозии детали металлоизделий необходимо постоянно защищать, что в процессе транспортировки и хранения трудно осуществимо. В тоже время было установлено, что разработанные в ЯГТУ консервационные составы, которые наносились на поверхность металла путем окунания, образовывали плотную влагонепроницаемую пленку, стойкую не только к атмосферной коррозии, но и к коррозии, вызываемой наличием в воздухе паров кислот, щелочей и других агрессивных сред. Как показали дальнейшие исследования, добавка присадки на основе диэтанолamina и борной кислоты достаточно эффективно защищала от коррозии металлоизделия при постоянном контакте их с водой, в том числе и с морской.

Защитные свойства масляных пленок проверяли по стандартным методикам в термовлагокамере Г-4, а также в камере с SO_2 . Защитную способность против коррозии от кислот и против коррозии в морской воде оценивали двумя методами, которые широко применяются в лабораториях машиностроительных предприятий [1-4]. По известным методикам [1] проводили окисление консервационных составов влажным воздухом в присутствии стальных, медных и свинцовых пластинок с целью изучения химической коррозии этих металлов, а также оценивали коррозионную агрессивность электролита снятием поляризационных кривых гальваностатическим методом. (При проведении этих работ неоценимую поддержку оказало предприятие «Ярославские масла и смазки»). Одновременно с этим, были проведены прямые коррозионные исследования пластинок из чугуна, стали, меди, свинца и бронзы. Их выдерживали в стаканчиках с водными вытяжками в термостате при температуре 60 °С. Коррозию оценивали визуально (на черных металлах), а также по убыли в массе пластинок после 30 суток обработки.

В результате проведенных исследований было установлено, что при проведении испытаний в камере Г-4, стальных, медных и свинцовых пластинок, время до появления коррозии при использовании традиционных воду вытесняющих составов, применяющихся на Ярославских машиностроительных предприятиях, составляло 3-5 суток, в то время, как на предлагаемых составах, время до появления коррозии составляло 30-35 дней. В камере с SO_2 и в морской воде базовые образцы воду вытесняющих составов за 24 часа пребывания обеспечивали только 30-40 % поверхности, которая не подвергалась коррозии. При испытании разработанного состава в камере с SO_2 и в морской воде за 24 часа пребывания не одна пластина практически не подвергалась коррозии (чистота поверхности во всех случаях составляла 97-98 %). Коррозия пластин при окислении консервационного состава при температуре 180 °С в течение 12 часов на базовых образцах составляла для стали (0,3-

0,5 г/м²), меди (7-11 г/м²) и свинца (7-14 г/м²) соответственно. К сожалению, испытание разработанной рецептуры на коррозию пластин при окислении консервационного состава при температуре 180 °С в течение 12 часов дало положительные результаты только на пластинках для стали (0,1-0,2 г/м²) и меди (4-7 г/м²), в то время, как коррозия свинцовой пластинки (13-21 г/м²) превысила результаты базового образца (7-14 г/м²).

Таким образом, жидкие воду вытесняющие консервационные составы, разработанные в ЯГТУ, обладают высокой защитной эффективностью в тонких масляных пленках. Однако по одному из показателей консервационные составы не могут применяться при обработке, транспортировке и хранении деталей и механизмов, выполненных из свинца или содержащих этот металл в своей структуре. По этой причине исследования в этой области должны быть продолжены для разработки присадок к воду вытесняющим составам, которые могут быть использованы для консервации деталей содержащих свинец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манг Т.* Смазки. Производство, применение, свойства. / Т. Манг., У. Дрезель. Справочник / пер. 2-го англ. изд. под ред. В.М Школьникова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 944 с.
2. *Рогов В.А.* Новые материалы в машиностроении: Учебное пособие / В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. 2-е изд. М.: Машиностроение, 2008. 324 с.
3. *Ткаченко И.К.* Разработка технологического оформления процесса получения защитных водовытесняющих составов. / И.К. Ткаченко, Ю.А. Бубякина, М.С. Красикова, В.В. Соловьев // Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 320-324. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
4. *Ткаченко И.К.* Технологические основы производства промывочных растворов для станков использующих СОЖ на основе минеральных масел. / И.К. Ткаченко, Ю.А. Бубякина, М.С. Красикова, В.В. Соловьев. // Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 315-319. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
5. *Тихомиров В.Д.* Разработка биоразлагаемых смазочно-охлаждающих жидкостей. / В.Д. Тихомиров, М.С. Красикова, В.В. Соловьев // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем» 19 апреля 2017 г. Ярославль: сб. материалов конф. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 187-192.

УДК 66.095.253:66.097.3

ОКСИД ПРОПИЛЕНА – ДЕЗАКТИВИРУЮЩИЙ АГЕНТ AlCl₃ СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

А.С. Тятигачев, Э.Ш. Байгускарова, Р.А. Ахмедьянова

Научный руководитель – **Р.А. Ахмедьянова**, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Показана возможность дезактивации каталитического комплекса на основе хлорида алюминия оксидом пропилена. Выявлены оптимальные условия дезактивации AlCl₃ содержащего каталитического комплекса, обеспечивающие степень дезактивации 93 %.

Ключевые слова: дезактивация AlCl₃, алкилирование бензола, окись пропилена.

PROPYLENE OXIDE AS DEACTIVE AGENT OF AlCl₃ CONTAINING CATALYTIC COMPLEX FOR BENZENE ALKYLATION

A.S. Tyatigachev, I.Sh. Bayguskarova, R.A. Akhmedyanova

Scientific Supervisor – **R.A. Akhmedyanova**, Doctor of Technical Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The possibility of catalytic complex based on aluminum chloride with propylene oxide deactivation is shown. The optimal conditions for AlCl₃, containing the catalytic complex deactivation which provides a degree of deactivation of 93 %, are revealed.

Keywords: deactivation of aluminum chloride, benzene alkylation, propylene oxide.

Алкилароматические соединения широко используются в химии и химической технологии для получения полимерных материалов, поверхностно-активных веществ, высокооктановых добавок к топливу и в качестве полупродуктов. Наибольшее значение имеют этилбензол и изопропилбензол как исходные вещества при получении таких

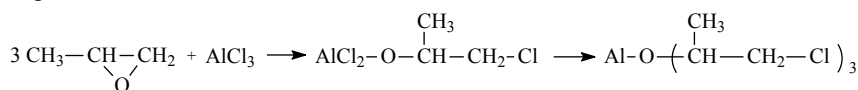
мономеров, как стирол и α -метилстирол. Изопропилбензол также является полупродуктом при производстве фенола и ацетона «кумольным» методом, которым получают более 95 % всего производимого в мире фенола.

При алкилировании ароматических углеводородов олефинами до сих пор используют в качестве катализатора комплексы на основе $AlCl_3$, ввиду их высокой каталитической активности. Также основными достоинства катализатора являются: мягкие условия процесса, использование меньшего мольного избытка бензола по отношению к олефину и способность $AlCl_3$ катализировать как реакции алкилирования, так и реакции трансалкилирования. Однако существуют и недостатки данного процесса. В промышленности основным способом дезактивации катализатора является его водно-щелочная обработка, вследствие чего возникают технологические, экологические и экономические проблемы, связанные с высокой коррозионной активностью катализатора, образованием большого количества сточных вод и сложностями его утилизации [1].

Перспективным выглядит возможность дезактивации каталитического комплекса на основе хлорида алюминия оксидами олефинов, что ранее было продемонстрировано на примере процесса получения нефтеполимерных смол [2].

Поэтому впервые нами был использован в качестве дезактивирующего агента при алкилировании бензола олефинами - оксид пропилена.

В общем виде схема дезактивации каталитического комплекса эпоксисодержащим соединением может быть представлена следующим образом [3]:



Таким образом, в процессе дезактивации происходит связывание хлорида алюминия с образованием стабильного комплекса.

Процесс дезактивации изучен на модельной реакции алкилирования бензола гексеном-1. Комплекс готовился в течение 6 часов при 60 °С. Каталитический комплекс состоял из безводного $AlCl_3$ и промотирующей добавки, включающей смесь бензола и пропилахлорида при мольном отношении 1:0,5:2,5 соответственно. Концентрация каталитического комплекса в толуоле в пересчете на хлорид алюминия составляет 2 % мас.

В процессе дезактивации отбираются пробы реакционной массы, в которых определяется количество свободного $AlCl_3$ и степень дезактивации каталитического комплекса по методике, приведенной в работе [4].

Изучение влияния мольного соотношения эпоксидных групп к хлориду алюминия [ЭГ] : $[AlCl_3]$ на степень дезактивации каталитического комплекса (рис.1) показывает, что с увеличением мольного избытка

дезактивирующего агента от 3 до 6, степень дезактивации каталитического комплекса на основе AlCl_3 увеличивается от 80 до 93 %. Дальнейшее увеличение мольного соотношения дезактивирующего агента было нецелесообразно т.к. не наблюдается увеличение степени дезактивации катализатора.

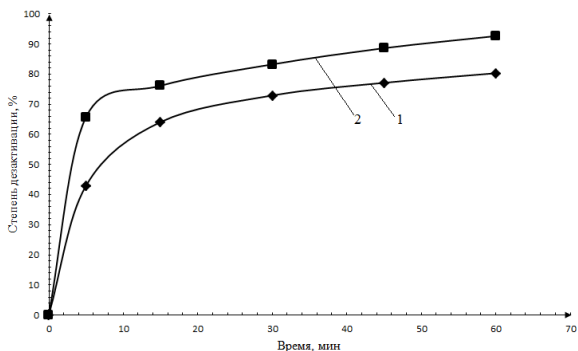


Рис. 1. Зависимость влияния мольного соотношения $[\text{AlCl}_3]:[\text{ЭГ}]$ на степень дезактивации каталитического комплекса:
 $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{AlCl}_3]:[\text{ЭГ}]$, мольн = 1:3 (1), 1:6 (2)

Большое влияние на скорость и степень дезактивации каталитического комплекса на основе AlCl_3 оказывает температура (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что с ростом температуры скорость и степень дезактивации каталитического комплекса на основе AlCl_3 растёт и достигает максимальной величины 93 %.

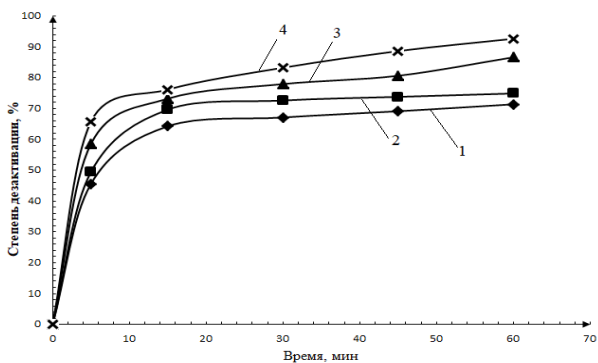


Рис. 2. Зависимость влияния температуры на степень дезактивации каталитического комплекса при соотношении $[\text{AlCl}_3]:[\text{ЭГ}] = 1:6$:
 $T = 20^\circ\text{C}$ (1), 40°C (2), 60°C (3), 70°C (4)

Таким образом, оксид пропилена может быть использован в качестве дезактивирующего агента при алкилировании бензола олефинами. Нами были подобраны оптимальные условия дезактивации каталитического комплекса на основе $AlCl_3$: $T = 70\text{ }^\circ C$, $[AlCl_3] : [ЭГ] = 1:6$, время дезактивации 60 минут, при этом степень дезактивации составляет 93 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров А.А.* Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. СПб.: Иван Федоров, 2002. 672 с.
2. Способ получения модифицированной нефтеполимерной смолы: пат. 2215752 Рос. Федерация, МПК С 08 F 240/00 / Попов Б.И., Рутман И.Г., Ликумович А.Г., Азанов Р.З.; № 2002113796/04; заявл. 27.05.02; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
3. Continuous polybutene production process with catalyst deactivation by ethylene glycol-aluminum chloride complex: пат. 3,808,286 A US, МПК C07 с 3/18 / Sven A. Olund, San Rafael.; заявитель и патентобладатель Chevron Research Company, San Francisco, Calif. – Ser. No.318,062; заявл. 26.12.72; опубл. 3.04.74.
4. Экологически безопасный способ дезактивации $AlCl_3$ содержащего каталитического комплекса алкилирования бензола октенем-1 эпоксицикловым соевым маслом / Э.Ш. Байгускарова, Р.А. Ахмедьянова, Д.Г. Милославский, Х.Э. Харлампиди, П.А. Жаворонков // Рос. журн. прикладной химии. 2015. № С.44–46.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВОГО УГЛЕВОДОРОДА

**Э.А. Васильева, Д.Р. Терегулов, Р.Р. Мухамедзянов,
Р.А. Ахмедьянова**

Научный руководитель – **Р.А. Ахмедьянова**, д-р техн. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Изучено влияние концентрации кислорода в азот-кислородсодержащей смеси на процесс окисления парафинового углеводорода в присутствии гетерогенного марганецсодержащего катализатора. Показано, что в пределах концентрации 9-20 % об. увеличение концентрации кислорода приводит к росту концентрации гидропероксида в реакционной массе, некоторому снижению концентрации образующихся спиртов и росту концентрации кетонов.

Ключевые слова: углеводород, кислород, кислородсодержащий газ, окисление, гетерогенный катализатор.

THE INFLUENCE OF OXYGEN CONCENTRATION ON THE PARAFFINE HYDROCARBON CATALYTIC OXIDATION PROCESS

**E.A. Vasileva, D.R. Teregulov, R.R. Muhamedzyanov,
R.A. Akhmedyanova**

Scientific Supervisor – **R.A. Akhmedyanova**, Doctor of Technical Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The paper discusses the effect of oxygen concentration in a nitrogen-oxygen-containing mixture on the oxidation of paraffinic hydrocarbon in the presence of a heterogeneous manganese-containing catalyst. It is shown that, within a concentration of 9–20 % vol. an increase in the concentration of oxygen leads to an increase in the concentration of hydroperoxide in the reaction mass, a slight decrease in the concentration of the alcohols formed and an increase in the concentration of ketones is observed.

Keywords: hydrocarbon, oxygen, oxygen-containing gas, oxidation, heterogeneous catalyst.

В качестве окисляющих углеводороды агентов применяют: хромовую кислоту, триоксид хрома в уксусной кислоте, перманганат калия в щелочных растворах, пероксиуксусную кислоту и нитробензол при облучении УФ-светом, пероксид водорода, кислород, озон [1].

Наиболее привлекательными окислителями по экономическим и экологическим показателям являются пероксид водорода и кислород, который может быть использован в чистом виде или в составе кислородсодержащего газа, например воздуха.

Процессы жидкофазного окисления углеводородов кислородом или кислородсодержащими газами представляют как научный, так и практический интерес, так как позволяют получать широкую гамму кислородсодержащих продуктов, таких как гидропероксиды (ГП), спирты, альдегиды, кетоны и кислоты [2].

Жидкофазное окисление парафинового углеводорода проводили азот-кислородной смесью различного состава при температуре 120 °С и давлении 3 МПа, время реакции 5 часов. Эксперименты проводили на установке периодического действия, состоящей из блока подготовки газовой смеси и реакционной колонны. Блок подготовки газов представляет собой электронный формирователь газовых потоков и предназначен для формирования кислородсодержащей газовой смеси необходимой концентрации и подачи ее в реактор. В качестве гетерогенного катализатора использовали марганецсодержащий катализатор состава $Mn_xO_y-\gamma-Al_2O_3$ в пересчете на Mn 10 % [3]. Анализ исходных веществ и реакционной массы окисления осуществляли хроматографическим методом и химическим титрованием.

Изучение влияния содержания кислорода в окисляющем газе показало, что для всех трех изученных концентраций кислорода наблюдается индукционный период образования ГП (рис. 1), около 60 минут. Для концентраций кислорода 9 и 15 % после двух часов реакции наблюдается плавный рост концентрации гидропероксида изопентана и после 5 часов реакции концентрация его составляет 0,15 моль/л, а для концентрации кислорода 20 % накопление ГП происходит с более высокой скоростью и после 5 часов окисления достигается его концентрация в реакционной массе окисления 0,4 моль/л.

Образующийся гидропероксид в присутствии катализаторов распадается с образованием гаммы кислородсодержащих продуктов. При этом концентрация кислорода влияет на характер зависимостей. Содержание парафиновых углеводородов с увеличением концентрации кислорода в подаваемой азот-кислородной смеси сначала растет, а затем падает, соответственно конверсия парафиновых углеводородов изменяется таким же образом. Концентрация спиртов в реакционной массе обратно пропорциональна концентрации кислорода в АКС (рис. 2). В то же время

концентрация кетонов увеличивается и особо это выражено для концентрации кислорода 20 об.

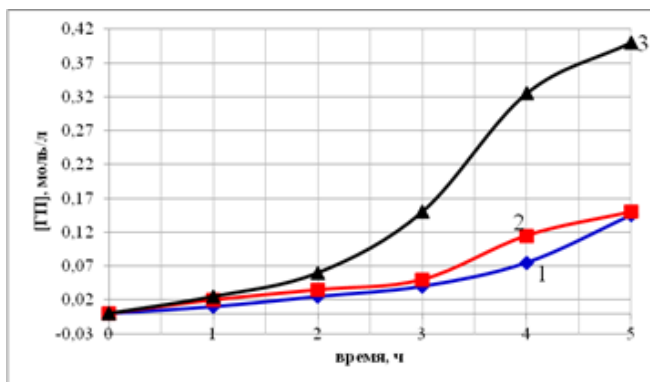


Рис. 1. Зависимость концентрации ГП от времени окисления парафинового углеводорода при катализе $Mn_xO_y-\gamma-Al_2O_3$ при различных концентрациях кислорода, % об.:

1 – 9; 2 – 15; 3 – 20. [Mn] в катализаторе = 10% мас.; $P = 3$ МПа; $T = 120$ °С; время реакции 5 ч, объемная скорость подачи кислородсодержащей смеси в реактор 220 ч-1, [катализатор] = 5,15 %

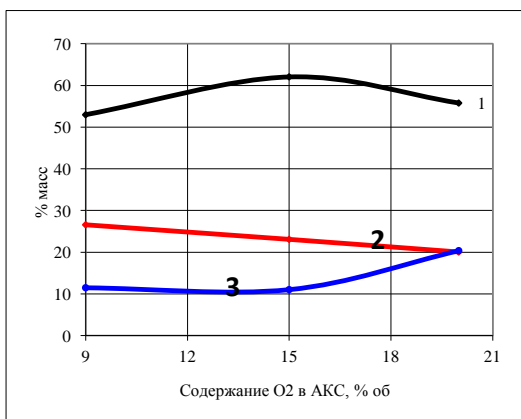


Рис. 2. Влияние содержания O_2 в АКС на состав реакционной массы окисления углеводорода (1-парафины, 2-спирты, 3-кетоны) в присутствии Mn-содержащего гетерогенного катализатора: [Mn] в катализаторе = 10 % мас.; $P = 3$ МПа; $T = 120$ °С; время реакции 5 ч, объемная скорость подачи кислородсодержащей смеси в реактор 220 ч-1, [катализатор] = 5,15 %

Важно отметить, что концентрация кислорода в окисляющем газе мало влияет на количество образующихся карбоновых кислот (рис. 3).

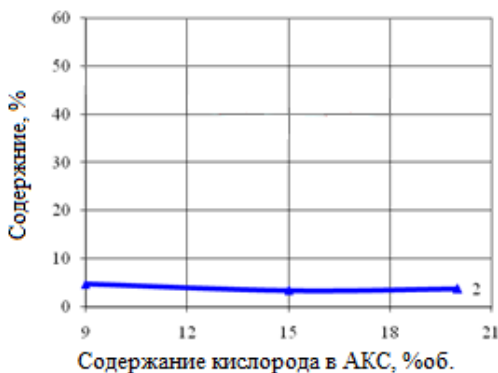


Рис. 3. Влияние содержания O_2 в АКС на содержание кислот в реакционной массе в присутствии Mn-содержащего гетерогенного катализатора: [Mn] в катализаторе = 10 % мас.; $P = 3$ МПа; $T = 120$ °С; время реакции 5 ч, объемная скорость подачи кислородсодержащей смеси в реактор 220 ч⁻¹, [катализатор] = 5,15 %

Таким образом, можно констатировать, что с точки зрения повышения выхода кислородсодержащих продуктов, целесообразно либо проводить окисление при меньших концентрациях кислорода в реакционной массе (9 % об.), либо проводить дополнительную операцию по разложению достаточно больших количеств ГП, образующихся при высокой концентрации кислорода (20 % об.), с образованием дополнительных количеств спиртов и кетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карсевич Е.И. Исследование механизма металлокомплексного катализа реакций окисления насыщенных и алкилароматических углеводородов в биомиметических системах: Отчет о НИР (оконч.) // Информационный бюллетень РФФИ. М., 1998. № ГР 96-03-325206.
2. Гал Д. О моделировании жидкофазного окисления углеводородов // Проблемы химической кинетики. 1979. С.139-148.
3. Каталитическая активность гетерогенных катализаторов на основе оксида марганца в процессе окисления этилбензола / Э.А. Васильева, Р.Р. Мухамедзянов, Р.А. Ахмедьянова, Т.С. Ситмуратов // Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. 996 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЭТИЛАМИДОВ КИСЛОТ РАПСОВОГО МАСЛА

А.Д. Тарасова, Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов

Научный руководитель – **В.А. Ефимов**, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

В работе показана возможность применения метилированного рапсового масла для синтеза гидроксиэтиламидов карбоновых кислот.

Ключевые слова: рапсовое масло, гидроксиэтиламиды карбоновых кислот, биодизель.

HYDROXYETHYLAMIDES OF ACIDS RAPE OIL OBTAINING

A.D. Tarasova, E.G. Zinov'eva, V.A. Efimov

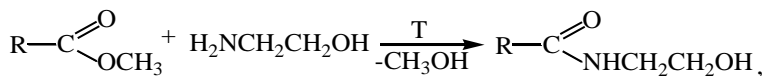
Scientific Supervisor – **V.A. Efimov**, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The possibility of use of metilirovanny rape oil for synthesis of hydroxyethylamides of carbonic acids is shown.

Keywords: rape oil, hydroxyethylamides of carbonic acids, biodiesel.

Метилированное рапсовое масло (МРМ) находит широкое применение как компонент топливных смесей под названием биодизель. Объемы производства МРМ ежегодно увеличиваются, оно доступно и имеет не высокую цену, поэтому расширение областей применения МРМ актуально. В данной работе нами изучена возможность использования МРМ для синтеза гидроксиэтиламидов высших карбоновых кислот (олеиновая - 43,7 %; линолевая - 20,9 %; эруковая - 15,4 %; линоленовая - 8,5 %; пальмитиновая - 4,8 %; эйкозеновая - 4,8 %; стеариновая - 1,8 %) рапсового масла. Синтез проводили взаимодействием МРМ с моноэтаноламином в мольном соотношении 1:1 при нагревании [1, 2] по схеме



где R – остаток высшей карбоновой кислоты.

Синтез протекает при температуре 180-200 °С и сопровождается выделением метилового спирта, который отгоняли из реакционной массы. Контроль реакции осуществлял по объему отогнанного спирта и показателю преломления реакционной смеси.

Продукт реакции МРМ с моноэтаноламином представляет собой низкоплавкое вещество (40-50 °С) светло-коричневого цвета. Выход продукта составил 98 %. Структура полученного вещества подтверждена данными ИК-спектроскопии.

Полученный гидроксиэтиламид рапсового масла может найти применение как неионогенное ПАВ, эмульгатор и диспергатор органических эмульсий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ефимов В.А.* Синтез и свойства N-гидроксиэтилзамещенных амидов и гидразидов дикарбоновых кислот, мочевины и семикарбазидов / В.А. Ефимов, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Доклады РАН. 1997. Т. 355, № 6. С. 768-773.
2. *Ефимов В.А.* Усовершенствованный метод синтеза N,N'-бис(2-гидроксиэтил)амида янтарной кислоты / В.А. Ефимов, Е.Г. Зиновьева // Сб. материалов VI Всерос. конф. с междунар.участием «Современные проблемы химической науки и фармации». Чебоксары: изд-во ЧГУ. 2017. С. 35-36.

ИНУЛИН ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.К. Насакина, Т.В. Белова, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин

Научный руководитель – **О.Е. Насакин**, д-р. хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Рассматриваются технологические вопросы выделения инулина из топинамбура.

Ключевые слова: растительное сырье, инулин, сахарный диабет, топинамбур.

NEW APPROACH TO SELECTING INULIN FROM TOPINAMBUR

D.K.Nasakina, T.V. Belova, S.Y. Vasilieva, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - **O.E. Nasakin**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The technological issues of inulin isolation from Jerusalem artichoke is observed.

Keywords: vegetable raw materials, inulin, diabetes, Jerusalem artichoke

Сахарный диабет (СД) актуален для 3 % населения мира, при этом известно, что у детей он встречается несколько реже, определяя средние показатели в пределах 0,3 %. Ежегодный рост соответствует показателям ориентировочно 6-10 %. Примерно каждые 15 лет удваивается число заболевших СД. Общий показатель численности больных СД в мире составляет порядка 200 миллионов человек. Таким образом, он является одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством в целом и РФ в частности.

Одолжение наших исследований по изучению растительного сырья, пригодного для производства инулина (цикорий, лук, чеснок), мы сконцентрировали внимание на топинамбуре. Это один из немногих природных источников инулина, который с одной стороны имеет высочай-

шую продуктивность и не чувствительность к качеству почв произрастания и особенно полезен больным СД, как заменитель сахара. Это определяет перспективность использования топинамбура в качестве сырья для производства физиологически ценной продукции – инулина (И). Степень его полимеризации варьирует от 2 до 100, при этом длина цепи и дисперсность зависят от вида растения. В И, выделенном из цикория, степень полимеризации изменяется в пределах от 2 до 60. Особое значение имеет особо чистый - медицинский инулин. Он способствует усвоению витаминов и минералов в организме улучшает обмен липидов - холестерина, триглицеридов и фосфолипидов в крови. Среднесуточное потребление И и пектина в развитых странах 8-14 граммов (норма - не менее 6 г). Именно недостатком инулина и его производных в потребительской корзине граждан России можно частично объяснить 10 миллионов больных сахарным диабетом в нашей стране

Мы модифицировали методику получения инулина. Выжимали 500 мл сока на бытовой соковыжималке (рН=6,38), экстрагировали в проточном ультразвуковом кавитационном реакторе с кольцевыми акустическими трансформаторами. Далее растворяется в горячей воде, к полученному соку прибавляли 600 мл нагретой до кипения воды (1:1), подогревали до 75-80 °С, затем добавляли 65 г карбоната кальция и нагревали при постоянном перемешивании 80 мин при 80-85°С на масляной бане. Горячую смесь фильтровали через слой бязи. Фильтр промывают 200 мл горячей воды (80 °С). Полученный фильтрат упаривали на водяной бане при 70 °С или под вакуумом до объема 270 мл (рН=7). Упаренный раствор кристаллизовали в холодильнике при 3-4 °С на 6 суток. В результате выпадал осадок серого цвета неочищенного инулина. Влажные выжимки, оставшиеся после отделения сока (около 550 г), экстрагировали дважды водой порциями по 1,6 л при 80 °С в течение 60 мин, и отжимают через бязь в горячем виде. Получали 3,2 л водного извлечения из выжимок (рН 6,6). К горячему упаренному раствору добавляли 55 г карбоната кальция и нагревали при 80-85 °С при постоянном перемешивании 1 час с последующей фильтрацией через слой бязи, фильтр промывают горячей водой 85 °С. Затем опять фильтрат упаривали при 80°С под вакуумом до объема 300 мл (рН=6,5-7,5). Упаренный и охлажденный до комнатной температуры фильтрат разбавляли 96 %-ный спиртом 1 : 1 (инулин не растворяется в спирте) и кристаллизовали в холодильнике при 4 °С на 5 суток, получая осадок сырого инулина светло-серого цвета.

Осадки сырого инулина отделяли фильтрованием и объединяли, затем растворяли в минимальном объеме горячей воды при 80 °С. Раствор фильтровали через хлопчатобумажную ткань, осадок на фильтре промывали 35 мл горячей воды (80 °С), охлаждали до 40 °С и пропускали со скоростью 1 капля в секунду через колонку с анионитом в ОН⁻-форме.

Колонку брали диаметром 3 см, высотой 20 см. Массу сухого анионита в количестве 50 г, замачивали в 1 н. растворе гидроксида натрия, затем промывали дистиллированной водой, после загружали в колонку в виде суспензии в воде и отмывали до нейтральной реакции по фенолфталеину. Колонку промывали водой при 45 °С, собирали 350 мл элюата (рН=10,2). К элюату прибавляли 125 г оксида алюминия, нагревали на электроплитке с асбестовой сеткой при 75 °С при постоянном перемешивании 30 мин. Фильтровали горячую смесь через слой бязи. Фильтр промывали 100 мл горячей воды при 75 °С. Собирали 350 мл фильтрата 18 г чистого порошка инулина с влажностью 10 % и удельным вращением $D = -36,5$. Выход воздушно-сухого инулина составлял 92 % из расчета на сухое сырье.

УДК 547.52

СПОСОБЫ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПРОЛЕКАРСТВ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ

А.В. Спиридонова, Е.С. Смолкина, Н.В. Красникова

Научный руководитель - **Н.В. Красникова**, канд. хим. наук,
ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены различные пути гликозилирования аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, относящихся к нестероидным противовоспалительным средствам, с целью снижения их негативного влияния на желудочно-кишечный тракт.

***Ключевые слова:** нестероидные противовоспалительные средства, язворогенность, модификация лекарственных средств, аминокислотные производные 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, пролекарства.*

METHODS OF GLYCOSYLATION OF AMINO ACID DERIVATIVES OF 4- (1-ADAMANTHYL) BENZOIC ACID IN THE SYNTHESIS OF NEW PRODRUGS OF NONSTEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS

A.V. Spiridonova, E.S. Smolkina, N.V. Krasnikova

Scientific Supervisor - **N.V. Krasnikova**, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

Various glycosylation pathways of amino acid derivatives of 4- (1-adamantyl) benzoic acid belonging to non-steroidal anti-inflammatory drugs have been considered in order to reduce their negative effect on the gastrointestinal tract.

***Keywords:** nonsteroidal anti-inflammatory drugs, ulcerogenicity, modification of drugs, amino acid derivatives of 4- (1-adamantyl) benzoic acid, prodrugs*

Нестероидные противовоспалительные средства (НПВС) являются широким и важным классом лекарственных соединений. Они обладают

болеутоляющим, жаропонижающим, противовоспалительным действием. Однако длительное применение этих препаратов приводит к нежелательным эффектам, самые важные из которых – желудочно-кишечное раздражение и появление язв, появление которых обусловлено механизмом действия нестероидных противовоспалительных препаратов в организме человека [1].

Механизм действия нестероидных противовоспалительных средств заключается в ингибировании синтеза простагландинов (гормоноподобных веществ), которые играют важную роль в воспалительном процессе. На выработку этих гормоноподобных веществ влияют ферменты циклооксигеназа-1 и циклооксигеназа-2. Роль нестероидных противовоспалительных средств в организме человека состоит в блокировании указанных выше ферментов, что приводит к подавлению воспалительного процесса. Но, необходимо отметить, что в результате блокирования фермента циклооксигеназы-1, который выполняет важную функцию стимулирования образования слизи в желудочно-кишечном тракте, проявляется такой побочный эффект, как ulcerогенность (например, язва желудка) [1].

Фармакологические исследования нестероидных противовоспалительных средств показали, что, как правило, сильное ulcerогенное действие проявляется за счет кислотной группы (например, карбоксильной), входящей в состав молекулы лекарственного средства [1].

В настоящее время потребность в использовании нестероидных противовоспалительных средств остается высокой, соответственно, возникает необходимость в модифицировании нестероидных противовоспалительных средств с целью уменьшения или устранения нежелательных побочных эффектов [2].

Одним из способов модификации молекул нестероидных противовоспалительных средств является превращение кислотной группы в сложноэфирную, которая в организме человека метаболизируется путём ферментативного гидролиза процесса биотрансформации, в результате чего высвобождается фармакологически-активная субстанция нестероидного противовоспалительного средства [2].

Одним из подходов для снижения ulcerогенности нестероидных противовоспалительных средств является синтез пролекарств, в которых кислотная группа «замаскирована» [3].

Анализ литературы показал, что эффективными оказались пролекарства на основе гликозидов ибупрофена [3].

В наших предыдущих работах был исследован класс аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты. [4] Данный класс соединений совместно с кафедрой фармакологии ЯГМУ проходил испытания *in vivo*, где было показано, что он обладает высокой

противовоспалительной активностью. Был предложен способ получения соответствующего гликозида с использованием бромида тетраацетилглюкозы, недостатками которого являлись трудоемкость получения бромида, небольшие выходы полученного гликозида [5].

Таким образом, целью нашей работы является синтез гликозидов на основе аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, с применением двух других подходов, которые ранее не были рассмотрены. Первый подход заключается в этерификации аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты тетраацетилглюкозой. Во втором подходе вместо ранее предложенного бромида тетраацетилглюкозы используется соответствующий хлорид, ввиду его простоты получения.

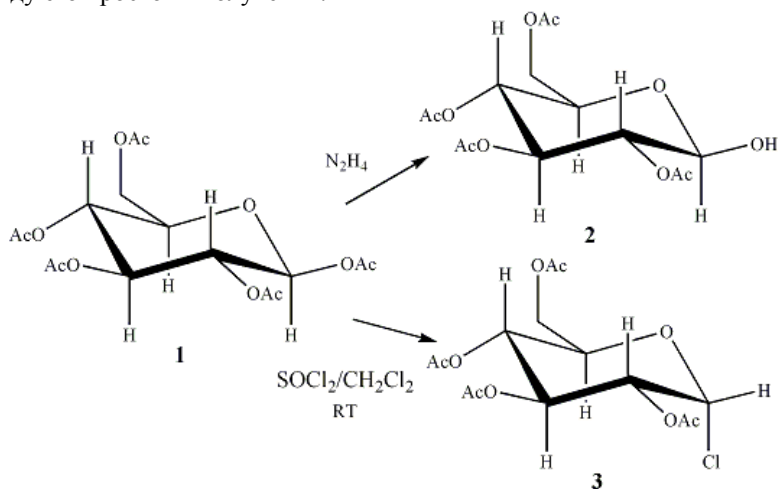


Рис. 1. Схема синтеза производных глюкозы

На схеме представлена два новых метода синтеза производных глюкозы, которые далее используются в реакции O-гликозилирования с аминокислотными производными. Первый метод заключается в получении тетраацетилглюкозы, где в присутствии гидразина происходит селективный гидролиз ацетила при аномерном атоме углерода молекулы глюкозы. Второй метод представляет собой взаимодействие пентаацетатглюкозы с хлористым тионилем в хлористом метиле при комнатной температуре.

На основе полученных результатов эксперимента нами были сделаны выводы о наиболее удобном и эффективном методе синтеза гликозидов аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amjad M. Qandil*. Prodrugs of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs), More Than Meets the Eye: A Critical Review // *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. 13. 17244-17274
2. *Alert A.* Chemical Aspects of Selective Toxicity // *Nature*. 1958. 182. 421-3.
3. *Khan M.S.Y.* Synthesis of the prodrug ibuprofen - D-glucopyranoside and its biological evaluation as a better moiety than the parent drug / M.S.Y. Khan, R.M. Khan // *Ind. J. Chem.* 2002. 41B. 1052-55.
4. Изучение фармакологических свойств производных адамантилбензоиламинокислоты / Е.А. Никитченко, В.Н. Федоров, С.В. Красников, Т.А. Обухова // *Фармация: науч.-практ. журн.* 2007. 8. С. 37-38.
5. *Ушаков В.А.* Синтез потенциальных пролекарств различного строения на основе β -D-глюкозы / В.А. Ушаков, М.С. Сорокина, С.В. Красников // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем» 19 апреля 2017 г. Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 268-269.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ 4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В.И. Лебедев, Е.С. Кочеткова, Н.В. Красникова

Научный руководитель – **Н.В. Красникова**, канд. хим. наук,
ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

На основе 4-(1-адамантил)бензойной кислоты были синтезированы дипептидомиметики, содержащие биогенные аминокислоты. Было предложено два способа их синтеза, с использованием N,N-карбонилдиимидазольного и циклогексилкарбодиимидного методов создания пептидной связи. Разработаны методики выделения модифицированных дипептидов. Представлен сравнительный анализ липофильности полученных соединений с аминокислотными производными 4-(1-адамантил)бензойной кислоты.

Ключевые слова: дипептидомиметики, 4-(1-адамантил)бензойная кислота, N,N-карбонилдиимидазол (КДИ), циклогексилкарбодиимид (ДЦК), липофильность.

SYNTHESIS OF MODIFIED DIPEPTIDES ON THE BASIS OF 4-(1-ADAMANTYL)BENZOIC ACID

V.I. Lebedev, E.S. Kochetkova, N.V. Krasnikova

Scientific Supervisor – **N.V. Krasnikova**, Candidate of Technical
Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

Dipeptidomimetics containing biogenic amino acids were synthesized on the basis of 4-(1-adamantyl)benzoic acid. Two methods for their synthesis were proposed, using N,N-carbonyldiimidazole and cyclohexylcarbodiimide methods for creating a peptide bond. Methods of isolation of modified dipeptides have been developed. Comparative analysis for lipophilicity of compounds obtained with amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid.

Keywords: dipeptidomimetics, 4-(1-adamantyl)benzoic acid, N,N-carbonyldiimidazole (CDI), cyclohexylcarbodiimide (DCC), lipophilicity.

Потребность в пептидных препаратах с практической точки зрения имеет интерес. Во-первых, пептидные препараты имеют ряд преимуществ по сравнению с непептидными. Они обладают высокой физиологической активностью, т.к. по своей структуре относятся к природным биологически активным веществам (БАВ). У них наблюдают

отсутствие серьезных побочных эффектов, благодаря регуляторному характеру действия, наличие низкой вероятности развития толерантности и зависимости. Также одним из важных преимуществ пептидных препаратов является малая токсичность или её отсутствие, т.к. при метаболизме происходит образование природных аминокислот. Во-вторых, дипептидные лекарственные средства обладают широким спектром биологической активности: противоопухолевой, ноотропной, антипсихотической, анксиолитической, нейролептической и др. [1].

Ранее были синтезированы аминокислотные производные 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, которые прошли испытания *in vivo* на кафедре фармакологии ЯГМУ. Испытания показали, что вышеуказанные соединения относятся к нестероидным противовоспалительным лекарственным средствам (НПВС) [2].

В настоящей работе аминокислотные производные 4-(1-адамантил)бензойной кислоты использовались как полупродукты в реакции конденсации с метиловыми эфирами биогенных аминокислот с образованием модифицированных пептидов.

Целью работы являлась модификация аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, с использованием *N,N*-карбонилдиимидазольного и циклогексилкарбодиимидного методов создания пептидной связи. Так же проведение сравнительно анализа липофильности ($\log P$) полученных соединений с исходными веществами и рассмотрение профиля потенциальной мишени специфической активности продуктов с использованием программного обеспечения PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances).

С использованием программного обеспечения PASS, на основе банка данных по субстанциям, известных биологически активных соединений [3], на предварительном этапе работы был осуществлен поиск биогенных аминокислот, которые привели бы к синтезу наиболее активных модифицированных дипептидов.

Синтез дипептидомиметиков осуществлялся двумя методами. Первый метод заключался во взаимодействии аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты (**1**) с *N,N*-карбонилдиимидазолом (КДИ) в тетрагидрофуране при температуре кипения растворителя, в результате чего *in situ* образовывались имидазолиды (**2**) и протекала реакция с эфирами аминокислот в течение 2 часов (схема 1). Выходы выделенных продуктов (**3**) были порядка 75 %.

Второй метод заключался в использовании дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) в тетрагидрофуране при комнатной температуре в течение 2 часов. Выходы выделенных продуктов (**3**) в этом методе были порядка 60 % (схема 2).

В каждом методе были разработаны методики выделения целевых продуктов. Для каждого дипептидомиметика подбирались индивидуальные условия их очистки. Чистота и строение полученных

продуктов подтверждалась методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК-спектроскопией и методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

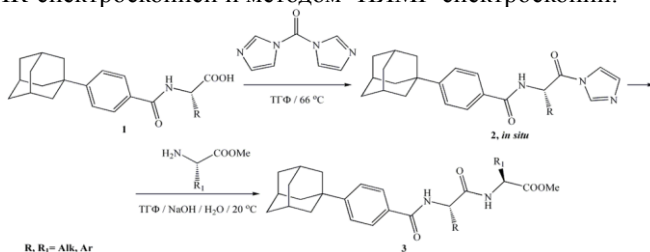


Схема 1. Синтез пептидомиметиков с использованием N,N -карбонилдиимидазольного метода

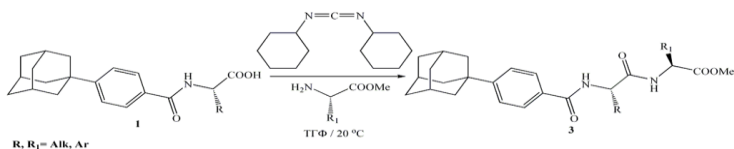


Схема 2. Синтез пептидомиметиков с использованием циклогексилкарбодимидного метода

На основе анализа полученных результатов был выбран наиболее эффективный и удобный метод синтеза модифицированных дипептидов 4-(1-адмантил)бензойной кислоты.

Анализ липофильных свойств исходных соединений и продуктов реакции проводился методом вычисления $\log P$ для стандартной системы октан-1-ол – вода с использованием программного комплекса ACD/Labs [4]. Результаты вычислений показали, что $\log P$ продуктов реакции меньше, чем этот показатель у исходных аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты. Так же с использованием программы PASS рассмотрен профиль потенциальной биодоступности полученных соединений. По показателям P_a сделан вывод о наиболее активном синтезированном дипептидомиметике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудашева Т.А. Стратегия создания дипептидных нейрорепродуктивных лекарственных препаратов / Т.А. Гудашева, А.П. Сколдинов // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2003. Т.66, №2. С. 15-20.
2. Изучение фармакологических свойств производных адамантилбензоиламинокислоты / Е.А. Никитченко, В.Н. Федоров, С.В. Красников, Т.А. Обухова // Фармация. 2007. № 8. С. 37-38.
3. PASS [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://pharmaexpert.ru/passonline>.
4. ACD/NMR Processor Academic Edition [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.acdlabs.com.

НАНОФАРМАЦИЯ – ПРОРЫВ В СОЗДАНИИ «БЮДЖЕТНОЙ» ТЕРАПИИ РАКА

**Е.С. Илларионова, Д.К. Насакина, В.В. Давыдова,
О.Е. Насакин**

Научный руководитель – **О.Е. Насакин**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

Рассматривается возможность использования углеродных наночастиц (наноалмазов) в качестве переносчиков для новых цианосодержащих цитостатиков, что позволяет значительно уменьшить терапевтические дозы как существующих, так и перспективных противоопухолевых препаратов.

***Ключевые слова:** цитостатики, наноалмазы, биологически активные вещества.*

NANOPHARMACY - BREAKTHROUGH IN THE DEVELOPMENT OF LOW-COST CANCER THERAPY

E.S. Illarionova, D.K. Nasakina, V.V. Davydova, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - **O.E. Nasakin**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The possibility of using carbon nanoparticles (nanodiamonds) for use as carriers for new cyano-containing cytostatics is considered.

***Keywords:** cytostatics, nanodiamonds, biologically active substances.*

На сегодня нет более актуальной темы, чем проблема рака - это вопрос существования цивилизации на нашей планете. Ежегодный прирост числа заболевших в мире составляет 4 % ежегодно, а это 17,5 млн заболевших и более 8 млн умерших [1]. Поиск принципиально новых, щадящих лекарств – приоритетная задача медицины и фармакологии. Известно, что 30 % препаратов применяется для лечения рака – это лекарства алкилирующего действия. Не случайно первый препарат алкилятор, который получил распространение – боевое отравляющее вещество (БОВ) - азотистый иприт, остальная линейка алкиляторов -

также яды, обладающие террогенным и канцерогенным действием. Эти вещества эффективно воздействуют на опухолевые клетки. К сожалению, и на здоровые клетки – тоже, что не случайно, т.к. ведут свою родословную от БОВ. Мы синтезируем и исследуем воздействие принципиально иной группы алкилаторов – молекул, содержащих в своем составе полицианоорганические группировки (ПГ). Считаем, что они являются новыми хромофорными группами [2].

Цианирование лекарственных средств, практически не исследованное направление, но и чрезвычайно перспективное. Так, например, на основе противоопухолевого антибиотика адриамицина получен морфолиноадриамицин, цианопроизводное которого – цианоморфолиноадриамицин на два порядка активнее предшественника [1, 2]. Известно, что лекарства в организме расходуются крайне неэффективно – в обычных лекарствах только одна молекула из 10000 достигает цели, а остальные нейтрализуются организмом или вредят ему. В связи с вышеуказанным, мы обратили свое внимание на углеродные наночастицы (УНЧ). Известно, что УНЧ, например нано: трубки (УНТ) и алмазы (НА) [3,4] способны аккумулировать на своей поверхности лекарства, при этом КПД использования последних увеличивается на 1-2 порядка. НА и УНТ [5-7] являются одними из основных претендентов на роль «идеальных» носителей для систем доставки ЛВ, так как их поверхность легко можно направленно функционализировать для создания ковалентных связей или адсорбционной иммобилизации биологически активных (БАВ) или лекарственных веществ (ЛВ). Они могут пассивно проникать через мембраны различных типов клеток. Мы провели испытания закрепления препаратов на поверхности УНЧ, ковалентно, для одной партии, например, для наноалмазов и закрепление (иммобилизацию) за счет уникальных свойств полицианоорганических соединений - большим количеством слабых водородных связей наших субстанций с поверхностями УНТ и НА. По привесу массы, определенному на прецизионных аналитических весах, определяли процент закрепленных субстанций. Как оказалось в обоих случаях он составляет 6-10 % от массы наноносителей. Испытания на чистых линиях клеток опухолей проводили в NCI, Мериленд, США, некоторых образцов - в НОЦ «Фармацевтики» г. Казань. Были испытаны следующие субстанции: 3-((R-гидразоно)метил)циклобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, 3((2-R-гидразо-но)метил)-6-метилциклогес-4-ен-1,1,2,2-тетракарбонитрилы, 1,1,2,2-тетрацианоциклопентаны, 1,3,5-триарил-2,4-диазепентан-1,4-диены, трицианобициклоимины, цианопираны, цианотетрагидропиридины. гексацианопрופןидные соли пиридинкарбальдегида. Результаты исследования антипролиферативной активности соединений в концентрации 10^{-5} моля по программе Оппе-

Dose Screeen на клетках, полученных из опухолей легких, толстой кишки, мозга, яичников, почек, предстательной железы, молочной железы, а также лейкемии и меланомы человека. При концентрации 10 мкМ было выявлено значительное ингибирование опухолевых клеток. Особенно это проявляется в отношении лейкемии, так как подавляется рост тестовых культур (CCRF-CEM, YL-60(TB), K-562<MOLT-4, RPMI-8226, SR). Среднее значение ингибирования данных линий составляет 88,4 %, максимальное - 95,4 % (SR). Обнаружено, что вещества, содержащие в своем составе остатки пиридинкарбальдегида, тиосемикарбазида и фрагмент природного терпенового альдегида - миртеналя, более активно захватываются клетками и проявляют выраженное цитотоксическое действие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-13-10029)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O. Olson N.* The prevention agenda // Nature. 2011. Vol. 471. S2-S42.
2. *Шевердов В.П.* Проблема рака и карбонитрилы / В.П. Шевердов, О.Е. Насакин, В.В. Давыдова. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2017. 175 с.
3. Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: targeting doxorubicin to tumors / L. Meng [et al.] // Biomaterials. 2012. Vol. 33, №. 6. P. 1689-1698.
4. Supramolecular chemistry on water-soluble carbon nanotubes for drug loading and delivery / Z. Liu [et al.] // ACS Nano. 2007. Vol. 1, № 1. P. 50-56.
5. *Демина Н.Б.* Стратегии развития и биофармацевтические аспекты систем доставки лекарств / Н.Б. Демина, С.А. Скатков // Рос. хим. журн. 2012. Т. 56, № 3-4. С. 5-10.
6. *Bianco A.* Making carbon nanotubes biocompatible and biodegradable / A. Bianco, K. Kostarelos, M. Prato // Chem. Commun. 2011. Vol. 47, № 37. P. 10182-10188.6.
7. *Krueger A.* Functionality is key: recent progress in the surface modification of nanodiamond / A. Krueger, D. Lang // Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22. P. 890-906.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ АКАРИЦИДНОЙ ОТДЕЛКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

А.А. Липина, О.А. Есина, О. И. Одинцова

Научный руководитель – **О. И. Одинцова**, д-р техн. наук,
профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поставлен модельный эксперимент, по качественной оценке прочности иммобилизации акарицидно-репеллентных веществ на текстильном материале. С применением метода послойного нанесения полиэлектролитов с внедренными в нанослой капсулами, определены условия, обеспечивающие эффективное закрепление репеллентов на хлопчатобумажных тканях.

Ключевые слова: акарицидно-репеллентные вещества, синтетические полиэлектролиты, акарицидная отделка, целлюлозные текстильные материалы, микрокапсулирование.

THE DETERMINATION OF THE RESISTANCE OF ACARICIDAL FINISH DEPENDING ON THE CONDITIONS OF OPERATION

A.A. Lipina, O.A. Esina, O.I. Odintsova

Scientific Supervisor – **O.I. Odintsova**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

A model experiment to a qualitative assessment of the strength of immobilization of acaricidal repellent substances on textile material was performed. Using the method of layer-by-layer application of polyelectrolytes with capsules embedded in nanolayers, the conditions for effective fixation of repellents on cotton fabrics were determined.

Keywords: acaricidal-repellent substance, synthetic polyelectrolyte, acaricidal finishing, cellulosic textile materials, microencapsulations.

В настоящий момент одними из наиболее востребованных являются «умные» материалы, обеспечивающие эффективную защиту человека от кровососущих насекомых в течение длительного времени

(акарицидная отделка). Современным подходом для реализации направления «интеллектуальный текстиль» является синтез наночастиц в наноразмерных «реакторах», таких как мицеллы, микроэмульсии, организованные тонкие пленки, полиэлектролитные микрокапсулы.

Эксплуатационные требования к текстильным материалам с отделкой акарицидно-репеллентными веществами (АРВ) направлены, в первую очередь, на обеспечение соответствия их целевому назначению и условиям их использования.

Одно из основных требований при этом - сохранение акарицидно-репеллентных свойств в течение длительного времени и устойчивость материалов к различным видам воздействия. Известно, что в процессе эксплуатации одежда может подвергаться мокрым обработкам, стирке, химической чистке.

Цель работы заключалась в исследовании степени иммобилизации на волокне микрокапсулированных композиций, содержащих АРВ.

В качестве акарицидно-репеллентного вещества для исследования был выбран альфациперметрин (АЦП) – синтетический перитроид отечественного производства. Этот препарат малотоксичен и активнее импортного аналога - перметрина. Для иммобилизации репеллента на текстильном материале был использован способ «Layer-by-Layer» синтеза. Данный подход основан на последовательной адсорбции макромолекул противоположно заряженных полиэлектролитов из водных растворов на плоскую поверхность [1].

Для микрокапсулирования альфациперметрина в работе в качестве полиэлектролитов были использованы: катионные полиэлектролиты (КПЭ) полиамины и полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), торговое название ВПК-402 и анионные полиэлектролиты (АПЭ) на основе поликарбоновых кислот, их солей и эфиров (общее торговое название Акремоны). В качестве поверхностно-активных веществ применялись оксиэтилированные алкилфенолы и их карбоксилаты.

Процесс микрокапсулирования альфациперметрина осуществлялся следующим образом: АЦП при перемешивании растворяли в оксиэтилированном рапсовом масле (ОРМ), последовательно обрабатывали неионогенными ПАВ, катионным и анионным полиэлектролитами до образования микрокапсул и осаждали на хлопчатобумажный или полиэфирный текстильный материал. Осажденную эмульсию для прочной фиксации на волокне обрабатывали анионным полиэлектролитом и сушили.

Далее был поставлен модельный эксперимент, по качественной оценке прочности иммобилизации АРВ на текстильном материале. Для этого ткани подвергали мокрым обработкам, условия которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия промывки образцов

№ п/п	Состав промывной ванны	Температура промывки, °С	Время промывки, мин	Условия сушки
1.	Без промывки			
2.	Неионогенное ПАВ, 2 г/л	60	30	На воздухе
3.	Раствор мыла, 5 г/л	60	30	Контактная сушка 2,5 минуты

С промытых образцов изопропиловым спиртом в течение нескольких суток экстрагировался остаточный АЦП. Спектры поглощения полученных растворов в УФ-области (200-350 нм) представлены на рис. 1. Для альфа-циперметрина в УФ-области спектра характеристической является полоса 220-235 нм.

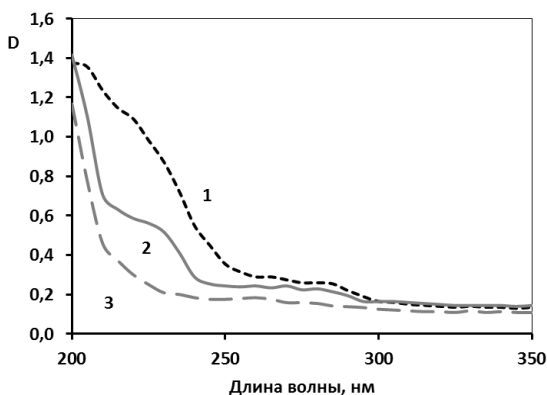


Рис. 1. Качественная оценка остаточного содержания АЦП на материале:

1 – без промывки; после промывки: 2 в растворе мыла; 3 – в растворе неионогенного ПАВ

Анализ полученных спектров свидетельствует о неоднозначном действии моющих средств на обработанный микрокапсулированным препаратом текстильный материал. Как видно из представленных данных, после промывки в растворе неионогенного ПАВ в спектре поглощения отсутствуют характеристические полосы, отвечающие за АЦП (кривая 3). Следовательно, в этом случае, репеллент практически полностью удаляется с текстильного материала. Однако, если отделанный материал промывать с мыльным раствором, альфа-циперметрин остается на ткани (кривая 2). Следует отметить, что характеристическая полоса поглощения

(220-235 нм) выражена на кривой 2 более четко, чем у непромытого образца (кривая 1). Вероятно такой эффект связан с удалением при промывке излишков полиэлектролита, затрудняющих определение активного вещества.

Оценка изменения содержания альфациперметрина на хлопчатобумажном и полиэфирном материалах после обработок эмульсией, содержащей микрокапсулированное АРВ, и последующих стирок мыльно-содовым раствором проводилась методом газовой хроматографии. Полученные результаты приведены на рис. 2.

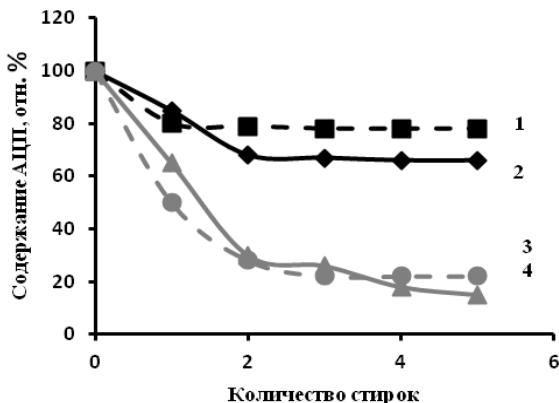


Рис. 2. Зависимость содержания альфациперметрина в экстрактах с хлопка (кривые 1 и 2) и полиэфира (кривые 3 и 4) от количества стирок: 1 и 3 - схема 1; 2 и 4 - схема 2

Как видно из рисунка, на хлопчатобумажном материале после 5 стирок сохраняется до 70-80 % активного препарата. Однако на полиэфирном материале АРВ фиксируется недостаточно прочно: уже после 1-й стирки его содержание снижается на 40-50 %, а после 5 стирок на ткани остается менее 20 % АЦП. Следовательно, использование метода послойного нанесения полиэлектролитов с внедренными в нанослой капсулами, обеспечивает эффективное закрепление репеллентов на хлопчатобумажных тканях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. feature article / P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. Vol. 21. P. 319–348.

УДК 517:925

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОБУТАДИЕНЫ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

К.В. Михайлова, Н.С. Минеева, Э.В. Малафеева, А.С. Данилова

Научный руководитель – **Н.С. Минеева**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Изучен процесс пленкообразования аминированного эпокси аддукта из водных систем в присутствии ортофосфорной и борной кислот. Методами химического и физического анализа показано, что кислоты входят в структуру с образованием простых полимерных эфиров. Показана возможность получения композиций с пониженной горючестью и лекарственных средств на основе аминированных эпоксиолигобутадиенов.

Ключевые слова: олигодienes, биологически активные, повышенная термостойкость

WATER-SOLUBLE POLYFUNCTIONAL OLIGOBUTADIENES AND BIOLOGICALLY ACTIVE HEAT-RESISTANT COMPOSITIONS BASED ON THEM

**K.V. Mikhailova, N.S. Mineeva, E.V. Malafeeva,
A.S. Danilova**

Scientific Supervisor – **N.S. Mineeva**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The process of film formation of aminated epoxy adduct from aqueous systems in the presence of phosphoric and boric acids has been studied. Using chemical and physical analysis methods, it was shown that acids enter the structure with the formation of polymeric ethers. The possibility of obtaining compositions with reduced flammability and drugs based on aminated epoxy oligobutadienes has been shown.

Keywords: oligodienes, biologically active, high heat resistance.

Современный уровень развития техники требует искать новые возможности применения полимерных материалов. Их производство на

мировом рынке неуклонно растет и полимеры находят свое применение в различных отраслях: от использования в быту до важнейшей отрасли в мире – медицине. Существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов (ПМ), является их пожарная опасность, обусловленная горючестью и сопутствующими процессами. Высокие требования экологической безопасности, предъявляемые к ПМ, требуют новых рациональных подходов к получению полимеров.

Как известно, горючесть ПМ – это комплексная характеристика материала, которая включает такие следующие величины, как кислородный индекс (КИ), состав атмосферы, температура воспламенения и самовоспламенение, коксовое число (КЧ) и др. Снижение горючести ПМ является важной задачей, включающей комплекс оптимальных свойств вновь создаваемых ПМ, а именно комплекс защитно-декоративный, который должен улучшаться или сохраняться на прежнем уровне. Большое значение имеет химическая структура ПМ и связь её с процессом горения, а именно наличие в полимерной цепи простых эфирных, имидных и амидных, кремнийорганических связей, а также различных добавок (антипиренов) и наполнителей [2].

Наличие в олигомерной цепи полифункциональных олигобутадиенов эпокси-, amino-, гидроксигрупп и двойных связей обуславливает их способность к отверждению под воздействием тепла, а также дает возможность получить на их основе отвержденные материалы в присутствии отвердителей различной природы. Ранее установлено, что каучуки со статическим распределением эпоксигрупп (ЭГ) проявляют высокую реакционную способность с отвердителями кислотного типа. Основным достоинством полифункциональных олигобутадиенов (ПОФБД) является их водорастворимость, низкая вязкость, отсутствие токсичности и кроме этого, опытно- промышленное, отечественное производство каучуков [1].

В связи с этим, научный и практический интерес представляют модифицированные жидкие каучуки (МЖК). Одним из важнейших свойств ЖК является их способность к пленкообразованию и высокая реакционная способность с кислотами различной природы, органическими и неорганическими. Ценный комплекс свойств МЖК делает целесообразным их применение в ряде отраслей промышленности в качестве модификаторов резин, клеев, защитных заливочных составов, катодорезных лакокрасочных материалов (ЛКМ) и других позициях.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны модифицированные олигобутадиены, водорастворимый каучук аминированный эпоксиолигобутадиен (ПБ-НЭА).

Введение в полимерную цепь ЭОД аминов создает возможность перевода аминированных эпоксиолигобутадиенов (АЭОД) в водорастворимое состояние и тем самым обеспечивает ряд преимущественных материалов на их основе.

Физико-химические характеристики аминированного эпоксиолигобутадиена приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики аминированного эпоксиолигобутадиена

Тип каучука	Содержание ЭГ в исходном ЭОД, %	Аминирующий агент (АА)	Содержание связанного амина		Динамическая вязкость 70 %-ного р-ра в ЭЦ при 25 °С, Па·с
			% мас.	<i>f</i>	
ПБ-НЭА	15,0	ДЭА	20,0	5,9	6,9
<i>f</i> – функциональность, ДЭА - диэтаноламин					

Известно, что МЖК горят на воздухе. Их КЧ, который отражает количество кислорода, в азотно-кислородной смеси, составляет 16,8-18 %. Если КЧ выше 20 %, то полимер можно отнести к материалам пониженной горючести. Для снижения горючести в ПМ вносят галоген-, фосфор-, борсодержащие соединения. Природа антипиренов оказывает большое влияние на процесс горения, который может быть связан с выделением ядовитых газов (хлор, бром и их производные). Эти газы, поступая в атмосферу, способствуют разрушению озонового слоя Земли. Поэтому одной из главных задач является разработка безгалогенных способов снижения горючести [2].

В настоящее время, наиболее перспективными являются фосфор–борсодержащие соединения, которые наиболее эффективны на стадии разложения полимера. Введение в полимерную цепь МЖК фрагментов этих соединений в виде простых полимерных эфиров не только снижают их горючесть, но и повышает их антикоррозионную стойкость и другие полезные свойства, кроме того ингибируют процессы горения. Эти добавки (антипирены) образуют на поверхности, горящего полимера, стекловидную пленку, которая ограничивает передачу теплоты, кислорода и топлива в очаг горения. Присутствие в МЖК фосфора и бора в количествах 2,5-3,5 % значительно снижает их горючесть и увеличивает прочностные и защитные свойства. Повышенная термостойкость МЖК объясняется большим содержанием связанного азота 2,5-4 %, который в сочетании с фосфором и бором способствуют развитию синергического эффекта. Фосфор–борсодержащие соединения оказывают влияния на свойства композиционных материалов (Км) на основе МЖК, применяются как отвердители, солеобразующие компоненты, нейтрализующие агенты, кроме того борная кислота (БК) может придавать биологически активные свойства.

Таким образом, разработанная нами композиция по сравнению с известными обладает следующими преимуществами: высокая стабильность; высокая адгезия отвержденных покрытий к различным материалам (сталь, дерево, бумага, ткань); высокая огнестойкость защитных покрытий при выдержке в открытом пламени (1,5 мин); высокая эластичность (1 мм по шкале гибкости); обладает биологической активностью и антибактериальной стойкостью; более технологична и малокомпонентна. Особое преимущество нашей композиции заключается в том, что перспективные и эффективные антипиреновые добавки (фосфор и бор) входят в структуру полимера и тем самым повышают огнестойкость [2].

Впервые проведены поисковые экспериментальные исследования образцов геля на основе водорастворимого аминированного олигобутадиена с борной кислотой биологического действия на различные виды микроорганизмов и грибов. Образцы гелей были испытаны на микробиологическую чистоту путем посева на ряд питательных сред. Визуальный осмотр результатов показал отсутствие роста микроорганизмов вокруг лунок с образцами гелей. Также проведено изучение антимикробного действия препаратов. Были использованы тест-культуры клинических штаммов: Золотистый стафилококк, кишечная палочка, дрожжеподобные грибы рода *Candida*, плесневые грибы мукор. Исследование проводилось методом диффузии в агар-агар образцов геля на Гр(+) и Гр(-). Результаты испытаний показали, что образцы гелей обладают антимикробным (антибактериальным) действием и могут быть рекомендованы для применения в биологически активных системах [3, 4].

Таким образом, показана возможность получения на основе водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов, биологически активных полимерных систем, обладающих микробиологической активностью и пониженной горючестью [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пленкообразующие полифункциональные олигобутадиены и локальная динамика шитых структур на их основе / И.А. Баженов, Т.Е. Абрамов, Н.С. Минеева, М.Е. Соловьев, А.Н. Данилова, А.Г. Родионова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, вып. 1. С. 67-72.
2. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов, С.Н. Новиков, Л.А. Оксентьевич. М.: Химия, 1986. 272 с.
3. Борсодержащие водорастворимые модифицированные олигобутадиены и термостойкие полимерные композиты на их основе с биологической активностью / Н.С. Минеева, Ю.М. Шевалдина, Ю.А. Хмелевская, М.А. Пырова, К.В. Михайлова, Э.В. Малафеева // Научное знание современности: материалы Междунар. науч.-практ. мероприятий Общества Науки и Творчества (г. Казань), май, 2017 / под общ. ред. С.В. Кузьмина. Казань, 2017. С. 305-307.
4. Прозоркина Н.В. Основы микробиологии, вирусологии и иммунологии / Н.В. Прозоркина, Л.А. Рубашкина. Ростов на Дону: Феникс, 2012. 416 с.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АМИНОЭПОКСИАДДУКТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ МИКРООРГАНИЗМОВ

Ю.А. Хмелевская¹, Н.С. Минева¹, Э.В. Малафеева²,
Е.А. Индейкин¹

Научный руководитель – Н.С. Минева, канд. хим. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет,

²Ярославский государственный медицинский университет

Исследовано действие водорастворимых аминоэпоксиаддуктов на различные виды микроорганизмов. Показано, что разработанные полимерные системы имеют склонность к биодegradации под действием Gr(-) микроорганизмов и ярко выраженные противогрибковые свойства.

Ключевые слова: полифункциональные олигобутадienes, водорастворимость, молочная кислота, биодegradация, микроорганизмы, грибы.

WATER-SOLUBLE AMINOEPOXY ADDUCTS AND THEIR EFFECT ON DIFFERENT TYPES OF MICROORGANISMS

Y.A. Khmelevskaya¹, N.S. Mineeva¹, E.V. Malafeeva²,
E.A. Indeykin¹

Scientific Supervisor – N.S. Mineeva, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²Yaroslavl State Medical University

The effect of water-soluble polyfunctional oligobutadienes on various types of microorganisms has been investigated. It is shown that the developed polymer systems tend to biodegradation under the action of Gy (-) microorganisms and strongly pronounced antifungal properties.

Keywords: polyfunctional oligobutadiene, water solubility, lactic acid, prototypes, biodegradation, microorganisms, fungi.

В настоящее время полимерные материалы приобрели очень важное практическое значение, без них невозможно развитие ни одной отрасли народного хозяйства. Однако одновременно возникают проблемы

связанные с экологической безопасностью. В связи с этим, исследования в области создания биоразлагаемых полимеров (БП) являются одними из перспективных направлений решения данной проблемы, связанной с загрязнением окружающей среды отходами полимерных материалов.

Одним из путей создания БП является совмещение синтетических полимеров с природными: крахмалом, желатином, целлюлозой, хитозаном, производными оксикислот (молочной, гликолевой и другими). Однако эти добавки могут подвергаться биодеструкции, не затрагивая основную полимерную цепь. Поэтому обязательным условием биоразлагаемости ПМ является наличие физических и химических связей между компонентами полимерной системы, а также присутствие в их цепях звеньев, склонных к биodeградации.

В качестве полимерных систем использовали водорастворимые полифункциональные олигобутADIены (ПФОБД). Их растворимость в воде осуществляется в результате введения нейтрализующего агента, в качестве которых используются органические и неорганические кислоты различной природы. Для придания полимерным материалам на основе ПФОБД способности к растворению в воде, а также фунгицидных и противогрибковых свойств использовалась молочная кислота [1].

Проведены поисковые экспериментальные исследования действия опытных образцов полимерных водорастворимых композиций на различные виды микроорганизмов и грибов [2].

Были использованы следующие тест-культуры клинических штаммов:

1. Грамположительные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*;
2. Грамотрицательные микроорганизмы: *E. coli*;
3. Дрожжеподобные грибы рода *Candida*;
4. Плесневые грибы рода *Mucor*.

При проведении испытаний был использован метод диффузии в агар. На пластинчатый агар (питательный агар для культивирования микроорганизмов (СПА) и среда Сабуро для культивирования грибов) был проведен посев тест-культур «газоном», на поверхность которого вносили препараты в объеме 0,05 мл. Учет результатов проводили по диаметру зоны отсутствия роста микроорганизмов в миллиметрах.

Проведенные исследования показали различную активность препаратов в отношении грамположительных, грамотрицательных бактерий и грибов (табл. 1).

Таблица 1. Результаты проведенных исследований

Микроорганизмы	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	Грибы рода <i>Candida</i>	Грибы рода <i>Mucor</i>
Степень чувствительности, мм	15	10	18	25

Была показана способность водорастворимого ПФОБД к биодegradации под действием *E. coli*, что может быть обусловлено особенностями строения клеточной стенки грамотрицательных микроорганизмов, которая аморфна и более доступна для проникновения испытуемого препарата в цитоплазму микроорганизма. Изучения чувствительности к действию опытных препаратов на грамотрицательные микроорганизмы является перспективной задачей. Обнаружено способность опытных образцов к биодegradации под действием грамположительной флоры, однако это действие было менее интенсивным [3].

Таким образом, в процессе проведенных исследований показана биологическая активность опытных образцов (фунгицидные, противогрибковые свойства) и склонность к биодеструкции под действием Гр (-) микроорганизмов. Исследования по поиску эффективных средств биодegradации будут продолжены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biologically active polymer composites on based water-soluble polyfunctional oligobutadienes / N.S. Mineeva, E.V. Malafeeva, Yu.A. Khmelevskaya, K.V. Michailova, A.S. Danilova // Strategies of Modern Science Development: Proceedings of the XIII International scientific-practical conference. North Charleston, USA, 3-4 October 2017. North Charleston: CreateSpace, 2017. P. 18-20.
2. Получение полимерных композитов на основе модифицированного олигобутиадина с молочной кислотой / Ю.А. Хмелевская, Н.С. Минеева, Н.С. Малафеева, А.С. Данилова // Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 489-492. 1 электрон. опт. диск.
3. Водорастворимые полифункциональные олигобутиадены и полимерные композиты на их основе с повышенной термостойкостью и биологической активностью / Н.С. Минеева, Е.А. Индейкин, Э.В. Малафеева, Ю.А. Хмелевская, Ю.М. Шевалдина, А.С. Данилова // Актуальные вопросы науки: материалы XXXII Междунар. науч.-практ. конф. (10.07.2017). М.: Изд-во «Спутник+», 2017. С. 96-98.

УДК 678.029.66

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИОЛИГБУТАДИЕНОВ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.А. Пырова, Я.О. Афанасова, Н.С. Минеева, А.В. Филатов

Научный руководитель – **Н.С. Минеева**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Изучен процесс получения металлополимерных систем, на основе водорастворимых аминированных эпоксиаддуктов электрохимическим методом. Предложен новый метод получения таких систем, обозначен научный подход к их созданию и изучению. Определены размеры частиц. Показана перспектива использования металлополимерных материалов для катодного электроосаждения, создания фунгицидов и различных лекарственных форм.

Ключевые слова: аминированный эпоксиаддукт, полимерные композиции, металлосодержащие полимерные комплексы, функциональность.

METAL-CONTAINING POLYMER COMPOSITIONS ON THE BASIS OF WATER-SOLUBLE MODIFIED EPOXYLOGUTADIENES WITH BACTERICIDAL PROPERTIES

M.A. Pyrova, Y.O. Afanasova, N.S. Mineeva A. V. Filatov

Scientific Supervisor - **N.S. Mineeva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The process of obtaining metal-polymer systems based on water-soluble aminated epoxy adducts by the electro-chemical method is studied. A new method for obtaining such systems is proposed, a scientific approach to their creation and study is indicated. The sizes of particles are determined. The prospect of using metal-polymer materials for cathodic electrodeposition, creating fungicides and various dosage forms is shown.

Keywords: aminated epoxy adduct, polymer compositions, metal-containing polymer complexes, fungicide.

Создание полимерных материалов, содержащих в своем составе химически связанные металлы, активно развивается на стыке металлоорганической, координационной и химии высокомолекулярных соединений. Это обусловлено практической ценностью металлосодержащих полимеров, обладающих целым рядом уникальных свойств: высокой каталитической активностью, необычными магнитными, электрофизическими свойствами, биологической активностью и др.

Существуют различные методы получения металлосодержащих систем: золь – гель метод, эмульсионная полимеризация, полимераналогичные превращения, напыление и др. Часто такие системы получают путем смешения полимеров с порошкообразными и волокнистыми, лентообразными металлическими наполнителями, получаемые из любых металлов или сплавов. В качестве полимеров используются: термопластичные (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерифталат, поливинилхлорид и др.) и терморезистивные (эпоксидные, кремнийорганические, фенольные и др.) [1].

Нами был предложен электрохимический метод получения металлосодержащих полимерных систем на основе водорастворимого аминированного эпоксиаdditа за счет анодного растворения металлов. Этот метод, по сравнению с известными, более универсален. Он позволяет получать лакокрасочные материалы (ЛКМ) для катодного электроосаждения, а также, для самостоятельного применения в качестве биоцидов, лекарственных средств, пропиточных составов и для других целей. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения об использовании жидких модифицированных каучуков в качестве связующих в металлополимерных системах, полученных электрохимическим методом [2].

Наличие в полимерной цепи донорно-акцепторных центров и групп $-NH_2$, содержащих подвижный атом водорода, дают возможность получать устойчивые полимерные комплексы с ионами различных металлов (медь, цинк, серебро и др.). Как известно, медь и цинк склонны к комплексообразованию с различными типами соединений. Вероятно, в нашем случае ионы меди и цинка входят в полимерную матрицу за счет ковалентного связывания с кислородом гидроксигрупп и координационных связей с атомами азота.

Методами химического анализа (качественного и количественного) и ИК-, УФ-, ультраспектроскопии установлено наличие ионов металлов в полимерных системах. Исследованы структура и свойства таких систем: электро- и теплопроводность, время насыщения, вязкость, в зависимости от типа применяемых кислот и металлов, а также электрические параметры. Как показали исследования, опытные металлосодержащие

образцы с увеличением времени эксперимента переходят из гомогенного состояния в ультра-дисперсии. С помощью прибора Nanotrac Ultra удалось оценить размеры частиц в опытных образцах с цинком и медью от 0,95 до 1,13 нм в зависимости от содержания металла в пробах 70,08 до 29,92 % соответственно. Полученные результаты являются приблизительными, т.к. оценка приведенных выше данных возможна при размере частиц от 0,8 нм. Частицы меньшего диаметра прибором не распознаются, такими частицами могут быть низкомолекулярные аквакомплексы меди и цинка. На основании полученных данных были проведены расчеты молекулярных масс и предложены возможные варианты структур металлополимерных комплексов. Возможна перспектива подбора оптимальных условий создания металлополимерных систем для получения различных материалов целевого назначения с помощью квантового-химических расчетов [3].

Было проведено исследование опытных образцов металлополимерных систем на антимикробное и противогрибковое действие, для этого использовались тест-культуры клинических штаммов: Золотистый стафилококк, кишечная палочка, дрожжеподобные грибы рода *Candida*, плесневые грибы мукор. Исследование проводилось методом диффузии в агар-агар металлосодержащих образцов. Проведенные исследования показали, что разработанные полимерные металлосодержащие системы обладают ярко выраженными фунгицидными и антимикробными свойствами. Таким образом, металлополимерные материалы могут найти широкое применение в различных областях науки и техники: катафорезные ЛКМ, разработка новых фунгицидов, лекарственных средств биомедицинского назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л.В. Кожитов, В.Г. Косушкин, В.В. Крапухин [и др.]. М.: МИСИС, 2007. 544 с.
2. Минеева Н.С. / Журнал «Научное знание современности» / Ю.М. Шевалдина., Ю.А. Хмелевская., М.А. Пырова., К.В. Михайлова., Э.В. Малафеева. Казань, 2017. С. 305 -307.
3. Получение полимерных композитов на основе модифицированного олигобугадиена с молочной кислотой / Ю.А. Хмелевская, Н.С. Минеева, Н.С. Малафеева, А.С. Данилова // Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учеб. заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1. [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 489-492. 1 электрон. опт. диск.

УДК 544.547

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУЛЬФИДИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА СЕРЫ И СУЛЬФЕНАМИДА Ц

М.М. Осипова, М.Е. Соловьев, В.В. Власов

Научный руководитель – **М.Е. Соловьев**, д-р физ.-мат. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Проведен расчет полных энергий и термодинамических функций радикалов и молекулярных соединений, являющихся продуктами взаимодействия серы с радикальными продуктами распада ускорителя вулканизации сульфенамида Ц.

***Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование, радикальные продукты распада, модификации серы.*

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF SULPHIDING COMPLEX AND SULPHENAMIDE C

M.M. Osipova, M.Ye. Soloviev, V.V. Vlasov

Scientific Supervisor – **M.Ye. Soloviev**, Doctor of Physics
and Mathematics, Professor

Yaroslavl State Technical University

The calculation of the full energies and thermodynamic functions of radicals and molecular compounds, which are the products of interaction of sulfur with radical decomposition products of vulcanization accelerator of sulfenamide Ts, is carried out.

***Keywords:** quantum chemical modeling, radical decomposition products, sulfur modifications.*

В работах [1-4] была предложена математическая модель серной вулканизации ненасыщенных каучуков, включающая систему кинетических уравнений реакций образования действительного агента вулканизации (ДАВ), а также формирования и деструкции поперечных связей. Стадией, предшествующей вулканизации, рассматриваемой в данной модели, является образование сульфидирующего комплекса, являющегося действительным агентом серной вулканизации. Точная химическая структура ДАВ в настоящее время не установлена. Считается, что он представляет собой набор химических соединений, возникающих в результате радикальных реакций продуктов распада

ускорителя вулканизации с серой. В этой связи целью настоящей работы явилось квантово-химическое исследование структуры и термодинамических функций радикалов и молекулярных соединений, являющихся продуктами взаимодействия серы с радикальными продуктами распада ускорителя вулканизации N-циклогексилбензтриаэтилилсульфенамида-2 (сульфенамида Ц).

Расчет полных энергий и термодинамических функций молекулярных моделей исследуемых соединений производили методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке, Ли, Янга и Парра DFT B3LYP/6-311G(d,p).

В результате проведенных расчетов получено распределение по энергиям радикалов с различным числом атомов серы, их соединений с продуктами распада ускорителя и с изопреновым каучуком. Показано, что среди молекулярных циклических соединений серы наименьшей энергией обладают циклы, содержащие 8 атомов серы, структура которых соответствует наблюдаемым в природе наиболее стабильной аллотропной модификации серы.

Активность радикальных продуктов, возникающих при взаимодействии продуктов распада ускорителя с серой в реакциях отрыва водорода от молекул каучука, возрастает с уменьшением числа атомов в серной цепочке. Энергия отрыва водорода от α -углеродного атома молекулы каучука для ДАВ с наименьшим числом атомов серы (одним) несколько ниже по сравнению с гидропероксидным радикалом каучука. Из этого следует вывод, что частично растворенный кислород в каучуке будет конкурировать в реакциях передачи цепи, протекающих в ходе вулканизации, в результате чего помимо сульфидных связей в каучуке будут присутствовать пероксидные, что будет приводить к ухудшению свойств вулканизатов. Это обстоятельство необходимо учитывать при дальнейшем совершенствовании ранее предложенной кинетической модели вулканизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маркелов В.Г.* Моделирование процесса вулканизации толстостенных резиновых изделий / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, № 4. С. 95-98.
2. *Маркелов В.Г.* Оценка параметров модели реакции вулканизации шинных резин в рамках формальной кинетической схемы / В.Г. Маркелов, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, № 4. С. 40-41.
3. *Маркелов В.Г.* Исследование комплексов ускорителей и активаторов серной вулканизации ненасыщенных каучуков / В.Г. Маркелов, А.Б. Раухваргер, М.Е. Соловьев // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, № 5. С. 119-121.
4. *Соловьев М.Е.* Моделирование серной вулканизации резиновых изделий на основе ненасыщенных каучуков / М.Е. Соловьев, В.В. Власов, А.Б. Раухваргер // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. 2017. Т. 3. С. 81-85.

УДК 678.01+678.03

ВЯЗКОУПРУГИЕ И ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИН С ОБОЛОЧКОВЫМИ АКТИВАТОРАМИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Е.А. Воронцова, А.Б. Ветошкин, О.Ю. Соловьева

Научный руководитель – **А.Б. Ветошкин**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние трех типов оболочковых активаторов вулканизации на основе цинковых белил и продуктов, содержащих диоксид кремния, на кинетику вулканизации ненаполненных резин на основе натурального каучука. Показано, что опытные резиновые смеси имеют увеличенный индукционный период вулканизации при повышенной скорости структурирования. Степень деструкции опытных резиновых смесей при кратковременном воздействии умеренных температур вулканизации оказывается ниже, а при повышенных температурах – заметно выше по сравнению с эталонной резиновой смесью.

Ключевые слова: *Натуральный каучук, оболочковые активаторы вулканизации, резина, упругорелаксационные свойства, вулканизационные характеристики.*

VISCOELASTIC AND VULCANIZATION CHARACTERISTICS OF RUBBERS WITH SHELL VULCANIZATION ACTIVATORS

E.A. Vorontsova, A.B. Vetoshkin, O. Y. Solovyova

Scientific Supervisor – **A.B. Vetoshkin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The effect of three types of shell vulcanization activators based on zinc oxide and products containing silicon dioxide on the kinetics of vulcanization of unfilled rubber based on natural rubber effect was studied. It was shown that experienced rubber compounds have an increased induction period of vulcanization with an increased structuring rate. The degree of destruction of the experienced rubber mixtures at short-term exposure to moderate temperatures of vulcanization is lower, and at elevated temperatures - significantly higher compared with the reference rubber mixture can be noticed.

Keywords: *natural rubber, vulcanization shell activators, rubber, elastic-relaxation properties, vulcanization characteristics.*

При серной вулканизации каучуков необходимым ингредиентом вулканизирующей группы является оксид цинка, в отсутствие или при недостатке которого невозможно получить резины с необходимым комплексом эксплуатационных свойств [1, 2]. Однако данный продукт, с одной стороны, является весьма дефицитным и дорогостоящим, а с другой – токсичным материалом, накопление которого в окружающей среде имеет крайне негативные последствия [3, 4]. В связи с этим исследования, направленные на сокращение потребления оксида цинка резиновой промышленностью представляются весьма актуальными.

Одним из возможных способов решения указанной проблемы является использование «оболочковых» активаторов вулканизации, представляющих собой высокодисперсные частицы ряда инертных порошкообразных наполнителей со слоем оксида цинка на поверхности.

Целью настоящей работы явилось изучение вулканизационной активности трех образцов оболочковых активаторов, носителем в которых являлись: коллоидная кремнекислота (белая сажа) марки Newsil-175; пиролизат рисовой шелухи 1-й стадии, содержащий 60 % диоксида кремния и 40 % технического углерода; пиролизат рисовой шелухи 2-й стадии, состоящий на 100 % из диоксида кремния. Массовая доля оксида цинка во всех случаях составляла 30 %.

В качестве объектов исследования использовались ненаполненные смеси на основе натурального каучука (НК), содержащие, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: серу - 2,20; сульфенамид Ц - 1,20, активатор - 5,00; стеариновую кислоту - 1,00. Параллельно изготавливалась эталонная резиновая смесь, содержащая 5,00 мас. ч. оксида цинка. Изготовление смесей проводилось на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 12 минут.

Определение реометрических и вулканизационных характеристик резиновых смесей проводилось на виброреометре MDR-2000 в изотермических условиях при температурах 143, 155 и 170 °С. Помимо этого на основании полученных данных проводился расчет следующих параметров:

$\Delta M_L = (M_L^{OP}/M_L^Э)$ — изменение минимального крутящего момента опытных образцов относительно эталонного образца;

$\Delta M_H = (M_H^{OP}/M_H^Э)$ — изменение максимального крутящего момента опытных образцов относительно эталонного образца;

$(M_H - M_L)$, дН·м – параметр, коррелирующий со степенью сшивания;

$(M_H^{170} - M_H^{143})/M_H^{143}$ – степень деструкции при кратковременном воздействии температуры;

$(M_{30} - M_H)/M_{30}$ – степень деструкции при длительном воздействии температуры.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Реометрические и вулканизационные характеристики ненаполненных резиновых смесей на основе НК с различными типами активаторов вулканизации

Показатель	Температура испытания, °С	Тип активатора			
		Белила цинковые	ZnO + Newsil-175	ZnO + пиролизат 1-й стадии	ZnO + пиролизат 2-й стадии
t_{S1} , мин	143	2,73	3,29	3,47	3,35
	155	2,73	3,29	3,47	3,35
	170	1,22	1,39	1,42	1,44
t_{90} , мин	143	11,19	10,72	10,96	10,75
	155	5,1	5,09	5,27	6,9
	170	2,07	2,11	2,16	2,16
R_h , дН·м/мин	143	3,41	3,9	3,87	3,68
	155	6,27	7,14	7,31	6,9
	170	12,69	13,39	12,9	13,09
ΔM_L	143	-	1,26	1,38	1,61
	155	-	1,30	1,43	1,70
	170	-	1,24	1,43	1,62
ΔM_H	143	-	0,95	0,95	0,95
	155	-	0,96	0,9591	0,97
	170	-	0,95	1,01	0,95
$(M_H - M_L)$, дН·м	143	10	9,38	9,28	9,27
	155	9,4	8,97	8,84	8,85
	170	8,87	8,34	8,84	8,21
$\Delta(M_H - M_L)$	143	-	0,94	0,93	0,93
	155	-	0,95	0,94	0,94
	170	-	0,94	0,99	0,93
$(M_H^{155} - M_H^{143}) / M_H^{143}$	-	-0.062	-0.049	-0.052	-0.050
$(M_H^{170} - M_H^{143}) / M_H^{143}$	-	-0.113	-0.112	-0.148	-0.129
$(M_{30} - M_H) / M_{30}$	143	-0.042	-0.148	-0.127	-0.153
	155	-0.202	-0.467	-0.478	-0.472
	170	-0.556	-1.31	-1.116	-1.236

Из приведенных данных видно, что резиновые смеси, в которых оксид цинка заменен оболочковым активатором, характеризуются более высокими значениями минимального крутящего момента, что свидетельствует об их более высокой вязкости. Это объясняется, по видимому, тем, что опытные активаторы обладают более высокой степенью дисперсности по сравнению с оксидом цинка и начинают выступать как усиливающий наполнитель.

Следующим отличием резиновых смесей с оболочечными активаторами от эталонной является значительное увеличение продолжительности индукционного периода вулканизации t_{S1} . При температурах вулканизации 143 и 155 °С это увеличение составляет порядка 20-25 % и несколько меньше (~ 15 %) при более высокой температуре (170 °С). При этом максимальная скорость вулканизации опытных смесей при всех температурах испытания возрастает по сравнению с эталонной на 10-15 %. В результате время достижения технологического оптимума вулканизации (t_{90}) при использовании опытных активаторов вулканизации остается практически неизменным.

Склонность к деструкции вулканизационной сетки резин оценивали по отношениям $(M_H^{155} - M_H^{143})/M_H^{143}$ и $(M_H^{177} - M_H^{143})/M_H^{143}$, характеризующим темп снижения максимального крутящего момента при повышении температуры вулканизации. Выявлено, что резины с опытными активаторами при кратковременном воздействии умеренных температур вулканизации (143÷155 °С) оказываются менее склонными к деструкции по сравнению с эталонной резиной. При повышенных температурах вулканизации (170 °С) картина меняется: склонность к деструкции резины с активатором на белой саже практически соответствует эталонной, а резины с активаторами на пиролизатах рисовой шелухи деструктируются в заметно большей степени по сравнению с эталонной. В том же случае, когда продолжительность воздействия температуры в несколько раз превышает оптимальное, судя по $(M_{30} - M_H)/M_{30}$, эталонная резина оказывается более устойчивой к деструкции по сравнению с опытными образцами.

Исследование кинетики присоединения серы в процессе вулканизации показало, что по данному параметру смеси с опытными активаторами мало отличаются от эталонной смеси с оксидом цинка (рис. 1).

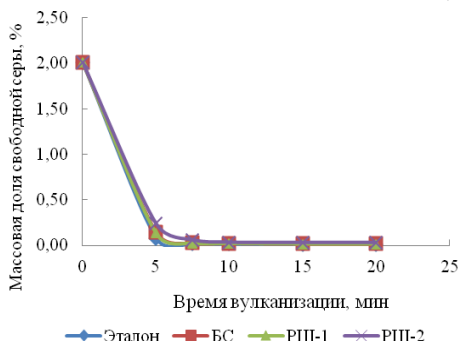


Рис. 1. Массовая доля свободной серы (%) в незаполненных резинах на основе НК с разными цинксодержащими активаторами в зависимости от продолжительности вулканизации (температура вулканизации 155 °С)

Тем не менее, опытные смеси с оболочковыми активаторами характеризуются более низкими кажущимися константами скорости присоединения серы в начальном (5 мин) периоде вулканизации (табл. 2).

Таблица 2. Кажущаяся константа скорости присоединения серы при вулканизации ненаполненных смесей на основе НК с разными активаторами

Показатель	Температура испытания, °С	Тип активатора			
		Белила цинковые	ZnO + Newsil-175	ZnO + пиролизат 1-й стадии	ZnO + пиролизат 2-й стадии
k_1 , мин ⁻¹ *	155	0,64	0,53	0,55	0,43
* Рассчитана по уравнению первого порядка					

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что при общем содержании оксида цинка в опытных активаторах 30 % независимо типа носителя ZnO не наблюдается значительного ухудшения вулканизационных характеристик резиновых смесей. Более того, исследованные продукты позволяют увеличить индукционный период вулканизации и скорость структурирования резиновых смесей, а также при умеренных температурах вулканизации снизить деструкцию вулканизационной сетки резин. В тоже время, следует иметь в виду, что при значительной перевулканизации смесей, что может наблюдаться в производстве толстостенных и многослойных изделий, опытные активаторы могут приводить к повышенной деструкции каучука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ignatz-Hoover F.* Химические аспекты вулканизации // *Rubber World*. 1999. V. 220, № 5. P. 24, 26-30, 101-102. (Производство и использование эластомеров. 2001. № 6. С. 26-35).
2. *Кострыкина Г.И.* Материаловедение в производстве ЦМК шин: учебное пособие / Г.И. Кострыкина, О.Ю. Соловьева. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. 216 с.
3. Progressive severe lung injury by zinc oxide nanoparticles; the role of Zn2+ dissolution inside lysosomes / W. Cho, R. Duffin, S.E. Howie [et al.] // *Particle and Fibre Toxicology*. 2011. Vol. 8. P. 27- 33.
4. *Глебова Ю.А.* Активация серно-ускорительной вулканизации синтетических углеводородных эластомеров в присутствии шунгита: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2016. 24 с.

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ НК С ОБОЛОЧКОВЫМИ АКТИВАТОРАМИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

**А.М. Головкин, Е.А. Воронцова, А.Б. Ветошкин,
О.Ю. Соловьева**

Научный руководитель – **А.Б. Ветошкин**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние трех типов оболочковых активаторов вулканизации на деформационно-прочностные свойства ненаполненных резин на основе натурального каучука. Показано, что при временах вулканизации, близких к технологическому оптимуму, свойства опытных резин идентичны свойствам резины с обычным оксидом цинка. В том случае, когда продолжительность вулканизации значительно превышает оптимальную, опытные резины заметно уступают эталонной вследствие более высокой степени деструкции эластомера.

Ключевые слова: *натуральный каучук, оболочковые активаторы вулканизации, резина, деформационно-прочностные свойства.*

DEFORMATION-STRENGTH PROPERTIES OF RUBBERS BASED ON NATURAL RUBBER WITH SHELL VULCANIZATION ACTIVATORS

**A.M. Golovkin, E.A. Vorontsova, A.B. Vetoshkin,
O.Y. Solovyova**

Scientific Supervisor – **A.B. Vetoshkin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The effect of three types of shell vulcanization activators on deformation and strength properties of unfilled rubbers based on natural rubber was studied. The properties of the test resins are identical to those of rubber with ordinary zinc oxide in time are found of vulcanization close to the technological optimum. In case the duration of vulcanization significantly exceeds the optimum, the test rubber is significantly inferior to the reference due to a higher degree of elastomer destruction.

Keywords: *natural rubber, shell vulcanization activators, rubber, deformation and strength properties.*

Одним из необходимых компонентов серной вулканизирующей группы резиновых смесей является оксид цинка, выполняющий роль первичного активатора вулканизации. Эффективность и необходимость его использования подтверждается как многочисленными исследованиями [1, 2], так и всей многолетней практикой в области резиновой промышленности. В то же время необходимо учитывать, что этот продукт является достаточно дорогим и, кроме того, опасным для окружающей среды [3, 4, поэтому содержание оксида цинка должно быть настолько низким, насколько это возможно[5].

Обычная дозировка оксида цинка в резиновых смесях, установленная опытным путем, составляет от 3,0 до 5,0 мас. ч., хотя согласно расчетам [6] необходимое его содержание не превышает $1,2 \div 2,4$ мас.ч. По-видимому, это связано с тем, что в реакциях вулканизации участвуют только поверхностные слои частиц активатора. Отсюда следует, что одним из возможных способов снижения потребления оксида цинка является использование так называемых «оболочковых» активаторов, полученных путем нанесения оксида цинка на поверхность частиц наполнителя, инертного с точки зрения активации процессов вулканизации.

Целью настоящей работы явилась оценка эффективности использования в рецептуре ненаполненных резиновых смесей на основе натурального каучука в качестве активатора вулканизации оболочкового оксида цинка, слой которого нанесен на поверхность частиц порошкообразного продукта на основе диоксида кремния.

В работе использовались три образца цинксодержащих активаторов, внутренним «ядром» которых являлись:

- коллоидная кремнекислота (белая сажа) марки Newsil-175;
- пиролизат рисовой шелухи 1-й стадии, содержащий около 60 % оксида кремния и 40 % технического углерода;
- пиролизат рисовой шелухи 2-й стадии, состоящий практически на 100 % из оксида кремния.

Во всех трех образцах массовая доля оксида цинка составляла 30 %.

В качестве объектов исследования использовались ненаполненные смеси на основе натурального каучука, содержащие, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: серу - 2,20; сульфенамид Ц -1,20 мас. ч.; активатор - 5,00; стеариновую кислоту - 1,00. Эталонная резиновая смесь, использовавшаяся как объект сравнения, содержала 5,00 мас. ч. оксида цинка.

Выбор натурального каучука обусловлен тем, что данный эластомер является наиболее «чувствительным» к наличию и содержанию активатора вулканизации в системе.

Изготовление резиновых смесей проводилось на лабораторных

вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 12 минут. После изготовления перед вулканизацией резиновые смеси вылеживались в течение не менее 16 часов. Вулканизация смесей осуществлялась в электропрессе ВП-40-250x250Э при температуре 155 °С. Вылежка образцов перед проведением испытаний составляла не менее 4 часов.

Результаты определения деформационно-прочностных свойств резин при различных временах вулканизации приведены на рис. 1-3.

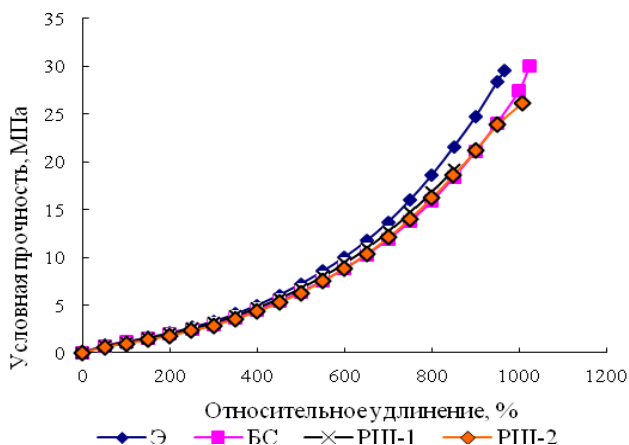


Рис. 1 Деформационные кривые непонеполненных вулканизатов НК с различными активаторами. Продолжительность вулканизации 7,5 мин

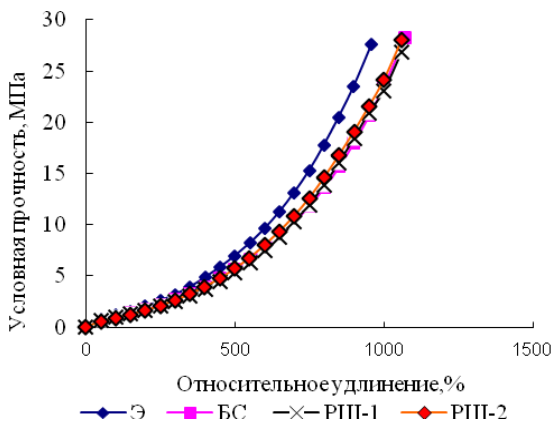


Рис. 2 Деформационные кривые непонеполненных вулканизатов НК с различными активаторами. Продолжительность вулканизации 10 мин

Из приведенных данных видно, что при продолжительности вулканизации близкой к оптимальной (7,5 мин), кривые «напряжение - удлинение» резин с различными активаторами, практически совпадают. Значимые различия наблюдаются только при деформациях больше 600 %, где условные напряжения эталонной резины оказывается ~ на 10 % выше, по сравнению с резинами, содержащими оболочковые активаторы. Деформационные же свойства резин со всеми типами оболочковых активаторов значимых различий не имеют во всех стадиях растяжения вплоть до разрыва.

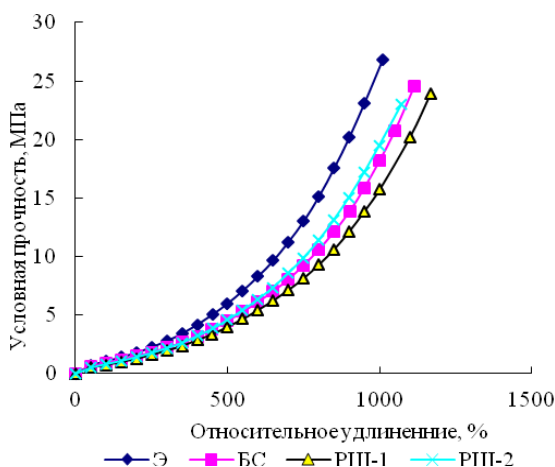


Рис. 3. Деформационные кривые неупрочненных вулканизатов НК с различными активаторами Продолжительность вулканизации 15 мин

По уровню условной прочности при растяжении и эталонная, и все опытные резины, свулканизованные в оптимуме, значимых различий не имеют.

С увеличением продолжительности вулканизации возрастает разница не только между эталоном и всеми опытными резинами, но и появляются значимые различия в деформационных свойствах опытных резин. Разница в деформационных свойствах резин начинает увеличиваться и при времени вулканизации 15 мин опытные резины имеют более низкие показатели по сравнению с эталонной смесью. В предразрывной стадии деформирования при удлинениях порядка 700-800 % резина с активатором на основе пиролизата 2-й стадии и белой сажи по уровню условных напряжений уступают эталону 25-30 %, а резина с активатором на основе пиролизата 1-й стадии ~ 40 %.

С увеличением продолжительности вулканизации сверх оптимальной ожидаемой снижаются прочности всех исследованных резин, однако для опытных резин это снижение оказывается более заметным по сравнению с эталонной, причем для резин с различными опытными активаторами в разной степени. Так резина с активатором на основе белой сажи при продолжительности вулканизации 15 минут (в два раза выше оптимальной) по величине условной прочности уступает эталону ~ 7 %, а резины с активаторами на пиролизатах рисовой шелухи ~15 %. Кроме того, и относительное удлинение при разрыве опытных резин оказывается на заметно выше, по сравнению с эталонной. Связано это с тем, что с увеличением продолжительности вулканизации в опытных резинах процессы деструкции каучука протекают в большей степени, чем в эталонной.

Таким образом, можно заключить, что по уровню деформационно-прочностных свойств опытные активаторы вулканизации, обеспечивающие трехкратное снижение содержания оксида цинка в рецептуре резиновых смесей, позволяют получать вулканизаты, по комплексу деформационно-прочностных свойств приближающиеся к резинам с чистым оксидом цинка. При этом следует отметить, что резины с опытными активаторами более чувствительны к перевулканизации. Что является нежелательным при производстве некоторых видов РТИ, в частности массивных и многослойных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ignatz-Hoover F.* Химические аспекты вулканизации // *Rubber World*. 1999. V.220, № 5. P. 24, 26-30, 101-102. (Производство и использование эластомеров. 2001. № 6. С. 26-35).
2. *Кострыкина Г.И.* Материаловедение в производстве ЦМК шин: учебное пособие / Г.И. Кострыкина, О.Ю. Соловьева. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. 216 с.
3. Progressive severe lung injury by zinc oxide nanoparticles; the role of Zn²⁺ dissolution inside lysosomes / W. Cho, R. Duffin, S.E. Howie [et al.] // *Particle and Fibre Toxicology*. 2011. Vol. 8. P.27- 33.
4. *Глебова Ю.А.* Активация серно-ускорительной вулканизации синтетических углеводородных эластомеров в присутствии шунгита: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2016. 24 с.
5. *Chapman A.* The role of zinc in the vulcanization of styrene-butadiene rubbers / A. Chapman, T. Jonson // *Kauts. Gummi Kunst*. 2005. Vol. 56, No. 5. P. 358–361.
6. О возможности снижения дозировки оксида цинка в резиновых смесях / А.А. Мухутдинов, В.Д. Юловская, В.А. Шершнева [и др.] // *Каучук и резина*. 1994. № 1. С. 19-23.

ВЯЗКОУПРУГИЕ И ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДНЫМ ОСТАТКОМ ПИРОЛИЗА ШИН

Е.Л. Чихачева, Д.В. Клопова, А.Б. Ветошкин, С.В. Гудков

Научный руководитель – **А.Б. Ветошкин**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние твердого углеродного остатка пиролиза шин на степень усиления эластомеров. Показано, что с увеличением содержания данного наполнителя наблюдается рост плотности сетки физических связей. С увеличением степени наполнения повышается вулканизационная активность резиновых смесей, что, по всей вероятности, связано с наличием в углеродном остатке значительного количества активной серы.

Ключевые слова: пиролиз, углеродный наполнитель, вязкоупругие свойства, вулканизация.

VISCOELASTIC AND VULCANIZATION CHARACTERISTICS OF RUBBER MIXTURES WITH A SOLID CARBON RESIDUE OF TIRE PYROLYSIS

E.L. Chihacheva, D.V. Klopova, A.B. Vetoshkin, S.V. Gudkov

Scientific Supervisor - **A.B. Vetoshkin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The impact of solid carbon residue pyrolysis of tires on the degree of elastomers strengthening was investigated. It is observed that with an increasing of content of this filler, the density of physical bonds network grows. Rubber compound vulcanization activity increases along with the increase of the filling degree, which is most probably due to the presence of significant amount of active sulfur in the carbon residue.

Keywords: pyrolysis, carbon filler, viscoelastic properties, vulcanization.

Одним из важных компонентов в ставе резиновых смесей является технический углерод различных марок [1, 2], обеспечивающий необходимый комплекс как технологических свойств резиновых смесей, так и

физико-механических свойств вулканизатов. Несмотря на относительно невысокую стоимость, (в разы ниже стоимости каучука) вклад данных наполнителей в общую себестоимость продукции оказывается весьма существенным, так как применяются они в больших дозировках. Получают технический углерод из углеводородного сырья [3], запасы которого весьма ограничены. Процесс получения технического углерода является достаточно опасным с экологической точки зрения. С этих позиций поиск альтернативных вариантов продуктов, пригодных для наполнения эластомерных композиций, является достаточно актуальным.

В последние десятилетия особое внимание уделяется переработки амортизованных резиновых изделий и поиску способов наиболее рационального использования полученных продуктов [4, 5]. Решение этой задачи позволяет, с одной стороны, обеспечивать экономию дорогого и дефицитного первичного сырья, а, с другой стороны, утилизировать отходы, объемы которых постоянно нарастают.

Одним из способов утилизации резиносодержащих отходов является их пиролиз, в результате которого образуется, в том числе, твердый остаток, который, судя по немногочисленным публикациям, обладает определенным потенциалом как наполнитель резиновых смесей.

В связи с этим целью настоящей работы явилась оценка усиливающей способности твердого углеродного остатка, образующего при высокотемпературном разложении утильных шин.

Объектами исследования явились ненаполненная и наполненные резины на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК. В качестве наполнителя использовался твердый углеродный остаток пиролиз (УН). Рецептура резиновых смесей приведена в табл. 1.

Таблица 1. Рецептура резиновых смесей

Наименование компонента	Шифр резиновой смеси					
	УН-0	УН-20	УН-30	УН-40	УН-50	УН-60
Каучук СКС-30АРК	100	100	100	100	100	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфенамид Ц	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарин	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
УН	-	20	30	40	50	60
Итого	109,7	129,7	139,7	149,7	159,7	169,7

Вязкоупругие свойства резиновых смесей на основе СКС-30АРК, определялись на приборе РРА-2000 в режиме при температуре испытания 100 °С; и частоте деформации 0,1 Гц. Результаты приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что степени увеличения модуля накопления и модуля потерь при введении углеродного наполнителя при разных амплитудах деформации различны:

- при малой амплитуде (0,56 %) при всех степенях наполнения в большей мере увеличивается модуль накопления G' , чем модуль потерь G'' , что связано с агломерацией частиц наполнителя; известно, что агломерация (флокуляция) оказывает большее влияние именно на G' ;

- при больших амплитудах (100 % и более), когда агломераты по большей части разрушены, наблюдается обратная картина: G'' при введении наполнителя увеличивается в большей мере, чем G' ; на основании этого можно заключить, что степень увеличения плотности флуктуационной сетки больше, чем сетки химических связей, что типично для углеродных наполнителей.

Таблица 2. Вязкоупругие свойства резиновых смесей на основе СКС-30АРК, содержащих углеродный остаток в разной дозировке

Показатель	Содержание углеродного остатка, мас. ч.					
	0	20	30	40	50	60
$G'_{5,02\%}$, кПа	29,88	50,65	67,39	93,14	122,92	165,62
$(G'_{5,02\%})^{\text{нап}}/(G'_{5,02\%})^{\text{ненап}}$	-	1,70	2,26	3,12	4,11	5,54
$G'_{100\%}$, кПа	21,89	29,79	34,52	41,42	47,26	55,1
$(G'_{100\%})^{\text{нап}}/(G'_{100\%})^{\text{ненап}}$	-	1,36	1,58	1,89	2,16	2,52
$G'_{1000\%}$, кПа	2,46	3,08	3,58	4,25	4,84	5,6
$(G'_{1000\%})^{\text{нап}}/(G'_{1000\%})^{\text{ненап}}$	-	1,25	1,46	1,73	1,97	2,28
$(G'_{5,02\%} - G'_{100\%})$, кПа	7,99	20,86	32,87	51,72	75,66	110,52
$G''_{5,02\%}$, кПа	-	41,54	52,56	68,56	86,68	113,91
$(G''_{5,02\%})^{\text{нап}}/(G''_{5,02\%})^{\text{ненап}}$	25,22	1,65	2,08	2,72	3,44	4,52
$G''_{100\%}$, кПа	22,78	34,37	41,05	50	58,19	68,66
$(G''_{100\%})^{\text{нап}}/(G''_{100\%})^{\text{ненап}}$	-	1,51	1,80	2,19	2,55	3,01
$G''_{1000\%}$, кПа	9,75	13,62	15,88	18,78	21,5	24,86
$(G''_{1000\%})^{\text{нап}}/(G''_{1000\%})^{\text{ненап}}$	-	1,40	1,63	1,93	2,21	2,55

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определялись на виброреометре МДР-2000. Результаты приведены в таб. 3.

Таблица 3. Вулканизационные характеристики резин на основе СКС-30АРК с различным содержанием твердого углеродного остатка пиролиза шин (УН)

Показатель	Температура испытания, °С	Содержание углеродного остатка, мас.ч.					
		0	20	30	40	50	60
M_L , дН·м	155	0,66	1,01	1,26	1,66	2,09	2,58
	170	0,55	0,84	0,96	1,41	1,76	2,21
M_H , дН·м	155	8,68	9,58	11,28	13,34	15,48	18,01
	170	8,5	10,1	10,7	13,46	15,41	18,08
$(M_H - M_L)$, дН·м	155	8,02	8,57	10,02	11,68	13,39	15,43
	170	7,95	9,26	9,71	12,05	13,65	15,87
ts_1 , мин	155	13,96	12,12	11,19	9,70	8,36	7,16
	170	5,56	4,57	4,17	3,45	2,98	2,51
t_{90} , мин	155	22,8	23,9	23,4	22,6	21,7	21,3
	170	9,49	9,60	9,19	8,52	8,24	7,82
$tg\delta_{ML}$	155	0,818	0,812	0,786	0,759	0,742	0,717
	170	0,836	0,857	0,844	0,780	0,758	0,738
$tg\delta_{MH}$	155	0,015	0,050	0,055	0,062	0,070	0,075
	170	0,014	0,041	0,051	0,056	0,064	0,071
R_h , дН·м/мин	155	1,40	0,92	1,10	1,30	1,52	1,69
	170	3,08	2,68	2,91	3,71	4,30	5,10
tR_h , мин	155	15,25	14,82	13,43	12,37	11,46	10,59
	170	6,36	5,57	5,09	4,60	4,18	3,76

Из представленных данных видно, что с увеличением степени наполнения смесей твердым продуктом пиролиза:

- возрастают минимальный (M_L) и максимальный (M_H) крутящие моменты, коррелирующие с вязкостью смесей и модулем резин соответственно;

- увеличивается разница между минимальным и максимальным крутящими моментами ($M_H - M_L$) что вполне закономерно, так как в смеси увеличивается концентрация твердых частиц;

- сокращается продолжительность индукционного периода (ts_1) и время до достижения оптимальной степени вулканизации (t_{90}), возрастает максимум скорости сшивания (R_h), уменьшается время его достижения (tR_h), то есть повышается вулканизационная активность смесей, что может быть обусловлено наличием в углеродном остатке активной серы;

- уменьшается тангенс угла механических потерь при достижении минимальной вязкости ($tg\delta_{ML}$), что связано, по-видимому, с образованием локальных сшивок в невулканизованной смеси;

- возрастает тангенс угла механических потерь при достижении

максимального крутящего момента ($\text{tg}\delta_{\text{МН}}$), что можно объяснить увеличением доли физических связей в вулканизованном композите.

Полученные результаты показывают, углеродный остаток пиролиза обладает определенным усиливающим действием и может, по-видимому, использоваться в качестве замены (хотя бы частичной) низкоактивных сортов технического углерода в рецептуре резиновых смесей. Однако для окончательного решения этого вопроса необходимо исследовать влияние данного наполнителя на физико-механические свойства резин различного состава на основе различных каучуков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гришин Б.С.* Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
2. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издат. центр «Техинформ» МАИ», 2012. 744 с.
- 3 *Орлов В.Ю.* Производство и использование технического углерода для резин / В.Ю. Орлов, А.М. Комаров, Л.А. Ляпина. Ярославль: АР, 2002. 511 с.
4. *Петров А.В.* Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) [Электронный ресурс] / А.В. Петров, М.С. Дориомедов, С.Ю. Скрипачев // Труды ВИАМ. 2005. № 8. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/v/tehnologii-utilizatsii-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov-obzor>.
5. *Макаров В.М.* Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий / В.М. Макаров, В.Ф. Дроздовский. Л.: Химия, 1986. 248 с.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА КОГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

**С.В. Тарналуцкая, И.М. Волков, О.Ю. Соловьева,
В.В. Соловьев**

Научный руководитель – **О.Ю. Соловьева**, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние замены рапсового масла продуктами переработки таллового и отходов подсолнечного масла на когезионные характеристики протекторных резиновых смесей для зимних нешипуемых шин. Показано, что когезионная прочность смесей с опытными пластификаторами, за исключением смеси с этиловыми эфирами жирных кислот подсолнечного масла, после их вылежки выше когезионной прочности серийной смеси, содержащей в качестве пластификатора рапсовое масло.

***Ключевые слова:** изопреновый и бутадиеновый каучуки, активные наполнители, пластификаторы, резиновые смеси, когезионные характеристики.*

INFLUENCE OF THE TYPE OF PLASTICIZING AGENT ON COHESIVE STRENGTH OF TREAD RUBBER COMPOUNDS

S.V. Tarnalutskaya, I.M. Volkov, O.Yu. Solovyeva, V.V. Solovyev

Scientific Supervisor – **O.Yu. Solovyeva**, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The replacement of rapeseed oil by products of tall and waste sunflower oil on the cohesive characteristics of tread rubber compounds for winter non-spiked tires is studied. It is shown that the cohesive strength of mixtures with experimental plasticizers, except of maturated mixture of ethyl esters of fatty acids of sunflower oil, is higher than the cohesive strength of the batch mixture containing rapeseed oil as plasticizers

***Keywords:** isoprene and butadiene rubbers, active fillers, plasticizers, rubber compounds, cohesive characteristics.*

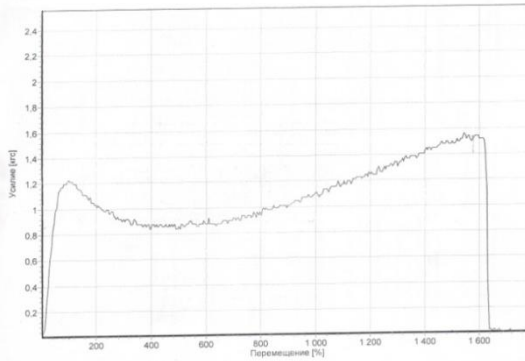
Одним из основных требований к протекторным резинам зимних нешипуемых (фрикционных) шин является хорошее сцепление с мокрой, покрытой льдом и снегом дорогой. Это обеспечивается, прежде всего, использованием в рецептуре протекторных резиновых смесей кремнекислотного наполнителя и пластификаторов, взятых в повышенной дозировке [1]. В качестве основного пластифицирующего агента обычно используются натуральные масла – рапсовое, подсолнечное, масло финской сосны и т.д. При наличии действующих рецептур указанного назначения специалисты продолжают поиски других вариантов пластификаторов, стремясь к оптимальному сочетанию качества шин, в том числе акустического комфорта, цены, доступности, экологической безопасности сырья. В настоящей работе рассматриваются продукты переработки таллового и отходов подсолнечного масел как альтернатива первичным натуральным маслам: этиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла (ЭЭЖКПМ); метиловые эфиры подсолнечного масла; олеиновая кислота (ОК); жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ).

К числу важных показателей протекторных резиновых смесей относятся когезионные характеристики, во многом определяющие сохранение габаритных размеров протекторных заготовок в технологическом процессе изготовления шин. Особое внимание обеспечению необходимого уровня когезионной прочности уделяется при высоком содержании пластификаторов в смесях. В связи с этим представляла интерес оценка характера и степени изменения этих характеристик при замене одного из традиционно используемых пластификаторов - рапсового масла - на опытные продукты.

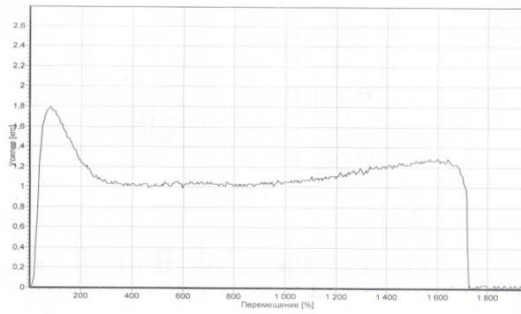
В качестве базовой была выбрана резиновая смесь на основе комбинации натурального 1,4-*цис*-изопренового (НК) и 1,4-*цис*-бутадиенового каучуков с группой наполнителей, включающей активный технический углерод и высокодисперсную коллоидную кремнекислоту.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные по определению когезионных характеристик резиновых смесей. Следует отметить различный характер деформационных кривых в зависимости от типа пластификатора. Для деформационных кривых растяжения, снятых сразу после изготовления всех исследованных смесей, кроме смеси с эфирами жирных кислот подсолнечного масла, характерно снижение нагрузки (напряжения) после достижения максимума при деформациях ~ 100 % (предела текучести), сопровождающееся образованием «шейки», с последующим увеличением нагрузки вплоть до разрыва образца (см. рис. 1, а). Такой характер кривых указывает на протекание, как минимум двух процессов: течения и ориентационного упрочнения [2, 3].

a



б



в

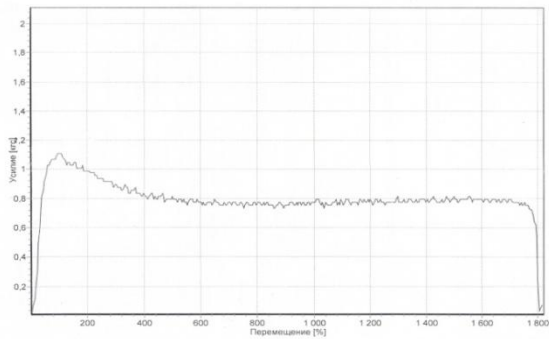


Рис. 1. Деформационные кривые растяжения невулканизованных резиновых смесей, снятые в первые сутки после проведения процесса смешения:

a – смесь 1 (рапсовое масло); *б* – смесь 5 (ЖКТМ); *в* – смесь 2 (ЭЭЖКПМ)

Таблица 1. Влияние типа пластификатора на когезионную прочность резиновых смесей

Показатель	Тип пластификатора							
	Рапсовое масло	ЭЭЖКПМ	МЭПМ	ОК	ЖКПМ	Соапсток РМ	Масло ЛГМ	
	Шифр смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	
Испытание резиновых смесей в первые сутки после изготовления								
f_m , МПа	Среднее	0,21	0,18	0,17	0,42	0,31	0,34	0,29
	K_V , %	10,0	13,12	5,08	2,63	6,21	3,55	3,45
ε_m , %	Среднее	98	100	100	80	81	96	100
	K_V , %	4,56	0	0	5,45	4,56	5,71	0
f_p , МПа	Среднее	0,23	0,18	0,28	0,83	0,22	0,82	0,37
	K_V , %	10,65	7,86	5,83	3,26	4,87	7,67	2,90
ε_p , %	Среднее	1740	97,6	1676	1254	81	1286	1529
	K_V , %	7,11	18,3	4,18	4,44	7,79	3,55	2,87
$\text{tg } \alpha$	Среднее	0,0003	-	0,0006	0,002	-	0,003	0,001
f_p/f_m	Среднее	1,10	1,00	1,65	1,98	0,71	2,41	1,28
Испытание резиновых смесей через трие суток после изготовления								
f_m , МПа	Среднее	0,22	0,21	0,21	0,46	0,32	0,40	0,45
	K_V , %	3,21	13,07	3,94	3,07	6,40	4,68	13,07
ε_m , %	Среднее	102	110	100	96	96	98	98
	K_V , %	4,38	2,47	4,56	5,71	5,71	4,56	4,56
f_p , МПа	Среднее	0,45	0,32	0,49	0,95	0,43	1,13	0,53
	K_V , %	2,39	3,40	7,79	7,48	7,71	8,74	3,40
ε_p , %	Среднее	1005	1336	1386	1147	1492	1176	1291
	K_V , %	4,65	4,56	3,94	8,18	9,09	7,00	2,47
$\text{tg } \alpha$	Среднее	0,004	0,001	0,001	0,003	0,001	0,003	0,002
f_p/f_m		2,05	1,52	2,33	2,07	1,34	2,83	1,18
Степень увеличения показателя после вылежки резиновых смесей в течение 3 суток*								
Δf_T		1,05	1,17	1,24	1,10	1,03	1,18	1,55
Δf_p		1,96	1,78	1,75	1,14	1,95	1,38	1,43
$\Delta(f_p/f_T)$		1,86	1,52	1,42	1,05	1,89	1,17	0,92
* Оценивается по отношению значений показателя после и до хранения резиновой смеси.								

С учетом этого в качестве когезионных характеристик использовали: предел текучести (f_m), условную прочность при растяжении (f_p) и относительное удлинение при разрыве (ε_p), а также показатель (f_p / f_m), отражающий способность к ориентации. Способность к ориентации макромолекул косвенно также можно оценить по тангенсу угла наклона $\text{tg } \alpha$ прямолинейного участка деформационной кривой в области самоупрочнения.

По величине f_m эталону уступают только смеси с ЭЭЖКПМ и МЭПМ. После вылежки в течение трех суток значения f_m этих смесей приближаются к f_m эталона.

Что касается когезионной прочности, то смеси с опытными пластификаторами, за исключением смесей с ЭЭЖКПМ и ЖКТМ, по этому показателю превосходят смеси с рапсовым маслом (эталон) как до, так и после вылежки. Причиной роста этих показателей является увеличение в смесях лабильных связей, определяющих развитие ориентационных процессов [3].

В случае смеси с ЖКТМ рост нагрузки (напряжения) при больших деформациях имеет место, но является незначительным (см. рис. 1, б), а при растяжении свежеприготовленной смеси с эфирами жирных кислот подсолнечного масла участок самоупрочнения отсутствует (см. рис. 1, в). После вылежки резиновых смесей в течение трех суток предел текучести f_m и когезионная прочность f_p всех смесей возрастают. Практически во всех случаях степень прироста f_p больше, чем f_m . По-видимому, в процессе вылежки продолжается образование лабильных связей, способствующих ориентации каучуков. Авторы [3] отмечают рост интенсивности кристаллических рефлексов смесей на основе НК, растянутых на 400 %, после хранения.

Наибольшими значениями f_m и f_p до и после вылежки характеризуются смеси с саапстоком РМ, олеиновой кислотой и маслом ЛТМ.

На рис. 2 показана корреляция между пределом текучести смесей и тангенсом угла механических потерь $\text{tg} \delta$ при амплитуде деформации 100 %, полученному при испытании смесей на приборе MDR-2000. По величине $\text{tg} \delta$ можно косвенно оценить соотношение плотности узлов физической и химической сетки связей между макромолекулами: чем больше значения $\text{tg} \delta$, тем больше доля физических связей.

Согласно полученным данным рост предела текучести при использовании разных пластификаторов обусловлен преимущественно увеличением доли узлов физической сетки. При этом нельзя не принимать во внимание образование локальных химических сшивков.

В качестве резюме следует отметить, что когезионная прочность экспериментальных смесей, за исключением смеси с ЭЭЖКПМ, после их

вылежки больше когезионной прочности серийной смеси, содержащей в качестве пластификатора рапсовое масло.

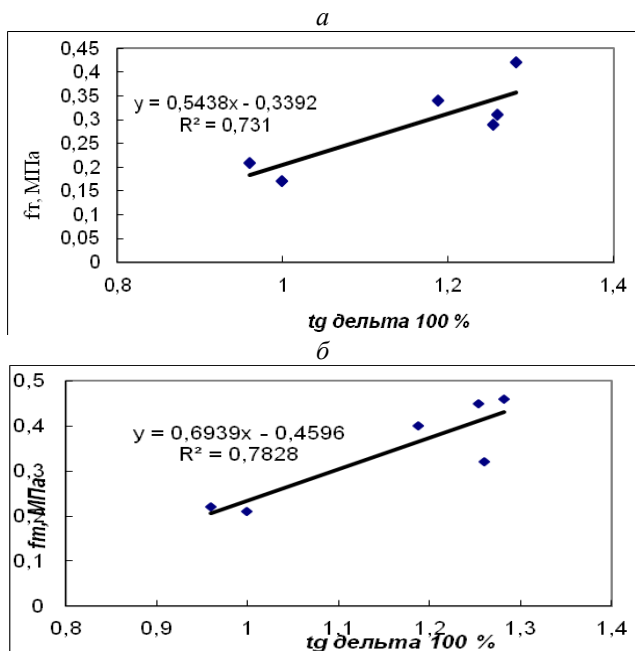


Рис. 2. Зависимость предела текучести резиновой смеси σ_m от тангенса угла механических потерь при амплитуде деформации 100 %:
а – в первые сутки; *б* – через трое суток

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Особенности поведения протекторных резин фрикционных шин при пониженных температурах эксплуатации / С.А. Шмелева, Е.Г. Мохнаткина, А.А. Махотин, А.М. Мохнаткин, А.Л. Зотов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т.16, № 12. С. 146-149.
2. Влияние измельченного вулканизата, модифицированного силанами различного строения, на когезионную прочность резиновых смесей / М.В. Цветков, Г.И. Кострыкина, С.Н. Карвонен, И.Е. Борисов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, вып. 4. С. 81-82.
3. Курлянд С.К. Когезионная прочность резиновых смесей на основе 1,4-дициполиизопрена / С.К. Курлянд, А.И. Марей // Физические свойства эластомеров / под ред. А.И. Марей. Л: Химия, Ленинградское отд., 1975. С. 48-51.

УДК 691.175.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ

И.Н. Андриюхова, М.В. Кузьмин

Научный руководитель – **М.В. Кузьмин**, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние оловоорганических и оксипропилированного этилендиамина Л-294 на скорость отверждения клеевых составов

***Ключевые слова:** простой полиэфир, полиизоцианат, лапрамол Л-294, оловоорганические соединения, биосовместимый клей.*

RESEARCH OF INFLUENCE OF VARIOUS CATALYSTS ON THE PROPERTIES OF HIGHLY ELASTIC BIO-COMPATIBLE ADHESIVE COMPOSITIONS

I.N. Andryukhova, M.V. Kuzmin

Scientific Supervisor – **M.V. Kuzmin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Chuvash State University

The effect of tin-organic and oxypropylated ethylenediamine L-294 on the curing rate of adhesive compositions was investigated.

***Keywords:** polyether, polyisocyanate, lapramol L-294, tin-organic compounds, biocompatible glue.*

Развитие химии высокомолекулярных соединений и создание синтетических клеевых композиций позволило разработать принципиально новый хирургический метод - бесшовное соединение тканей. В современной хирургии все чаще используются синтетические клеи как надежный, а во многих случаях единственный способ обработки различных тканевых дефектов. Важнейшей характеристикой клея при благоприятных биологических свойствах является адгезия, сущность которой заключается в сцеплении между приведенными в соприкосновение разнородными материалами. Несмотря на

многочисленные исследования, проведенные в этой области, выбор подходящего адгезива для определенного хирургического вмешательства носит в основном эмпирический характер. Важнейшей характеристикой клея при благоприятных биологических свойствах является адгезия, сущность которой заключается в сцеплении между приведенными в соприкосновение разнородными материалами [1].

В связи с этим разработка клеящих композиций для живых тканей представляет большую трудность, так как в данном случае необходимо учитывать их сложный состав, поверхностно-активные вещества, набор ионов, присутствие многокомпонентной жидкой фазы.

Синтетические клеи, применяемые в медицине, должны отвечать следующим требованиям [2]:

1) прочно удерживать края тканевого дефекта в условиях влажной среды операционной раны;

2) не оказывать на организм общего, а на окружающие ткани местного токсического действия;

3) клеящая полимерная пленка не должна препятствовать (в оптимальном случае должна способствовать) формированию соединительнотканого рубца и регенерации тканей;

4) медицинский клей не должен оказывать на организм аллергического действия;

б) продукты биодеструкции клеевой полимерной пленки должны выводиться из организма обычным путем, не кумулируясь в органах и тканях.

Необходимо отметить, что клеи промышленного производства, как правило, содержат значительные количества низкомолекулярных примесей. Последние часто не вступают в реакцию полимеризации и, свободно диффундируя в окружающей ткани, оказываются токсичными для организма. Поэтому можно согласиться с мнением специалистов, считающих, что медицинские адгезивы, как и другие аллопластические материалы, не могут быть промышленными изделиями, а должны выпускаться специализированными предприятиями.

Особые требования к химической чистоте ингредиентов медицинских клеев объясняются также тем, что, в отличие от синтетических полимерных эндопротезов, формирование полимерной клеевой пленки происходит непосредственно в живом организме. Поэтому исходные мономеры или форполимеры должны быть тщательно очищены и исследованы на предмет их возможного непосредственного токсического воздействия на ткани организма. В настоящее время в экспериментальной и клинической хирургии распространены клеи на основе алкил(арил)цианакрилатов, что обусловлено удобством работы с ними, быстротой полимеризации, однокомпонентностью состава и

достаточно надежным соединением тканей при использовании этих препаратов.

Однако такие клеи являются относительно токсичными, образуют хрупкие соединительные швы и, кроме того, они дефицитные и дорогостоящие. Поэтому целью настоящей работы явилось:

- разработка быстроотверждающихся полиуретановых клеевых составов;

- исследование возможности использования разработанных клеевых составов для бесшовного соединения тканей живого организма.

При этом ставились следующие задачи:

- синтез быстроотверждающихся полиуретановых композиций с использованием полиэфиров различного строения;

- изучение физико-механических и физико-химических свойств отвержденных композиций и выявление оптимальных составов;

- исследование токсичности клеевого состава, предупреждение побочных явлений и стойкости к воздействию желудочного и кишечного соков.

Для получения быстроотверждаемых клеевых составов мы использовали простые полиэфиры марок Л-6003 и Л-1055. В качестве катализаторов использовали оловоорганические соединения. В качестве изоцианатной составляющей использовали полиизоцианат, в качестве активной технологической добавки использовали лапрамол Л-294. Клеевые составы получали следующим образом: полиэфиры, катализатор и лапрамол Л-294 смешивали при различном соотношении реагирующих групп до получения однородной массы, к полученной смеси добавляли полиизоцианат и выливали в заранее приготовленные формы, смазанные антиадгезивом. В результате проведенных экспериментов нами разработан способ получения быстроотверждаемого клея на основе полиуретана. В ходе исследований было установлено, что совместное использование лапрамола Л-294 и оловоорганических соединений позволяет ускорить процесс получения клеевых составов до 4-6 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валецкий П.М.* Полимерные клеи на основе карборансодержащих соединений / П.М. Валецкий, А.П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 3. С. 2-5.
2. *Дженкинс М. Дж.* Полимеры в биологии и медицине. М.: Научный мир, 2011. 247 с.

УДК 678.063

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЭВИЛЕНОВ НА СВОЙСТВА НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ

А.С. Галкина, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – **Н.И. Кольцов**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние сэвиленов на физико-механические, эксплуатационные свойства и набухание резины в нефти.

Ключевые слова: сэвилены, нефтенабухающая резина, физико-механические и эксплуатационные свойства.

THE STUDY OF THE IMPACT SEVILENS ON THE PROPERTIES OF SWELLING RUBBER

A.S. Galkina, E.N. Egorov, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – **N.I. Kol'tsov**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The effect of sevilens on the physicochemical, operational properties and swelling of rubber in oil has been investigated.

Keywords: sevilens, oil-swelling rubber, physicochemical and operational properties.

Развитие нефтегазодобывающей промышленности сопровождается ростом требований к резиновым уплотнительным элементам, которые, увеличиваясь в объеме, закупоривают и обеспечивают герметизацию пространства между скважиной и грунтом. Основным методом повышения физико-механических и эксплуатационных свойств резин является их модификация путем использования новых ингредиентов. При этом модификация резин должна проводиться для достижения определенной цели, которой для нефтенабухающих резин является высокая степень набухания в нефти с сохранением физико-механических свойств. Среди таких ингредиентов следует выделить технологические добавки [1], к которым относятся сополимеры этилена и винилацетата

(сэвилены). Сэвилены оказывают влияние на технологические и эксплуатационные свойства полимеров и композиционных материалов [1, 2]. В связи с этим нами изучено влияние сополимеров этилена и винилацетата (Сэвилена 11808-340 и SEETEC VA 900) на свойства нефтенабухающей резины на основе каучуков БНКС–28АМН и СКИ-3. В состав резиновой смеси также входили: вулканизирующий агент – сера, активатор вулканизации – цинковые белила; ускорители вулканизации – дифенилгуанидин, сульфенамид Ц; диспергатор – стеариновая кислота; пластификаторы - дибутиловый эфир фталевой кислоты, каолин, канифоль; противостарители – транс-полинонборнен, ацетонанил Н; наполнители – технический углерод П 803 и росил 175. Резиновая смесь готовилась на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. В дальнейшем проводилась её вулканизация в прессе при температуре 160 °С в течение 10 мин.

В табл. 1 приведены варианты резиновой смеси и деформационно-прочностные свойства вулканизатов, степень их объемного набухания в нефти и изменения деформационно-прочностных свойств вулканизатов после выдержки в нефти при 70 °С в течение 24 ч.

Табл. 1. Варианты резиновой смеси и свойства вулканизатов

Сэвилен	Варианты (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)						
	1	2	3	4	5	6	7
SEETEC VA 900	-	5,00	10,00	15,00	-	-	-
Сэвилен 11808-340	-	-	-	-	5,00	10,00	15,00
Деформационно-прочностные свойства вулканизатов							
f_p , МПа	9,8	9,5	14,2	7,1	8,1	7,6	7,4
ε_p , %	460	500	540	480	480	490	480
H , ед. Шор А	56	57	59	56	56	58	58
S , %	38	40	39	40	39	38	39
B , кН/м	29	26	26	28	36	29	34
Степень объемного набухания резины в нефти при 70 °С							
α (24 ч), %	109,2	113,3	123,4	130,1	123,0	126,5	129,4
α (72 ч), %	127,0	136,6	147,3	158,4	145,3	147,8	152,3
α (120 ч), %	138,1	142,7	149,4	159,7	148,7	150,3	153,8
α (240 ч), %	236,0	236,0	246,1	254,3	240,8	243,8	252,0
Изменение деформационно-прочностных свойств вулканизатов после выдержки в нефти при 70 °С в течение 24 ч							
$\Delta f_p/f_p$, %	-68,3	-68,4	-86,6	-98,0	-77,3	-74,0	-70,0
$\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$, %	-35,0	-36,0	-33,3	-43,7	-31,2	-51,0	-29,1
ΔH , ед. Шор А	-19	-22	-22	-21	-24	-27	-24
<p><i>Примечание:</i> f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость по Шору А; S – эластичность по отскоку; B – сопротивление раздиру. $\Delta f_p/f_p$ и $\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$ – относительное изменение показателя (условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве соответственно); ΔH – разность твердостей вулканизатов после и до воздействия нефти.</p>							

Из полученных данных следует, что при добавлении сэвиленов относительное удлинение при разрыве, твердость по Шор А и эластичность по отскоку увеличиваются. После выдержки в нефти наименьшими изменениями условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и наибольшей степенью набухания обладают вулканизаты, содержащие сэвилен марки SEETEC VA 900.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор № 03.G25.31.0227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, вып. 10. С. 53-57.
2. Влияние сополимеров этилена с винилацетатом на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / И.С. Спиридонов, М.С. Илларионова, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, вып. 8. С. 51-57.
3. Влияние функциональных ингредиентов на технологические свойства резиновых нефтенабухающих уплотнительных элементов / Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, И.С. Спиридонов, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54, № 5. С. 159-164.
4. Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резин для нефтенабухающих уплотнительных элементов / Е.Н. Егоров, Е.Г. Ефимовский, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, И.С. Спиридонов, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55, № 8. С. 146-150.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

**М.С. Илларионова, И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин,
Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – **Н.И. Кольцов**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние различных функциональных ингредиентов на пластичность, кольцевой модуль и плотность резиновой смеси для уплотнительных элементов.

***Ключевые слова:** резиновая смесь, пластичность, кольцевой модуль, уплотнительные элементы, бутадиен-нитрильные каучуки, термоагрессивостокость.*

THE STUDY OF INFLUENCE OF FUNCTIONAL INGREDIENTS ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF RUBBER MIXTURE

M.S. Illarionova, I.S. Spiridonov, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – **N.I. Kol'tsov**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

Influence of different types of functional ingredients on plasticity, ring modulus and density of rubber mixture for sealing elements has been investigated.

***Keywords:** rubber mixture, plasticity, ring modulus, sealing elements, butadiene-nitrile caoutchoucs, thermoaggression resistance.*

Герметизация межстволового пространства обсадной колонны является неотъемлемым процессом при сооружении нефтегазовых скважин в нефтедобывающей промышленности. Для этого применяется пакерно-якорное оборудование, в состав которого входят уплотнительные элементы. Они изготавливаются из резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), характеризующихся недостаточно высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к воздействию углеводородов

при температурах выше 100 °С. Резиновые смеси на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (ГБНК) могут выдержать более жесткие условия [1, 2]. В работе [1] исследовано влияние различных марок ГБНК на технологические, реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства резиновой смеси. Показано, что варианты резиновой смеси на основе ГБНК ZN 35056 обеспечивают необходимые свойства. Кроме того, добиться повышения эксплуатационных свойств резин можно путем введения в их состав различных технологических добавок и термостабилизаторов [2, 3]. В связи с этим нами исследовано влияние различных функциональных ингредиентов на технологические свойства (пластичность, кольцевой модуль и плотность) резиновой смеси на основе комбинации каучука ZN 35056 с различными БНК. Разрабатываемая резиновая смесь должна удовлетворять следующим технологическим свойствам: пластичность 0,20-0,40; кольцевой модуль 1,0-3,0 мм; плотность $1,23 \pm 0,05$ г/см³. В табл. 1 приведены использованные БНК и функциональные ингредиенты.

Таблица 1. Бутадиен-нитрильные каучуки и функциональные ингредиенты

БНК	БНКС-18АМН, БНКС-28АМН, БНКС-33АМН, БНКС-40АМН, БНКС-50АМН,
Вулканизирующие агенты	Перкадокс ВС-FF, Новоперокс БП-40
Соагенты вулканизации	Малеид Ф, Монометакрилат цинка, ТАЦ, ТАИЦ, МГФ-9, ТГФ-3
Антиоксиданты	Диафен ФП, Ацетонанил Н, Нафтам-2, Новантокс 8ПФДА, Dusantox 6PPD, Наугард 445, Агидол-2, Irganox 1010, Дибутилдлтиокарбамат никеля
Волокнистые наполнители	Арамидное волокно, стеклографитовое волокно, стекловолокно, Базальтовое волокно, углеродное волокно, ПАН-волокно, минеральная вата
Технологические добавки	Мягчитель РС-1, Structol WB 222, Zincolet ВВ-222

Вначале исследовалось влияние содержания акрилонитрила в БНК на технологические свойства резиновой смеси. Установлено, что уменьшение содержания акрилонитрила в БНК приводит к увеличению пластичности и кольцевого модуля. Наиболее удовлетворительными показателями характеризуется резиновая смесь, содержащая БНКС-18АМН. Далее проводились исследование влияния вулканизирующих агентов и соагентов вулканизации на показатели качества резиновой смеси на основе комбинации каучуков ZN 35056 и БНКС-18АМН. Показано, что Perkadox ВС-FF является более эффективным вулканизирующим агентом, чем Новоперокс БП-40, так как резиновые смеси, содержащие Perkadox ВС-FF, обладают меньшими значениями

пластичности и кольцевого модуля. Совместное использование вулканизирующих агентов и соагентов вулканизации приводит к уменьшению пластичности и кольцевого модуля резиновой смеси. Причем из двух использованных соагентов вулканизации более эффективным является Малеид Ф. Исследование влияния антиоксидантов различной природы показало, что использование бинарных комбинаций антиоксидантов практически не оказывает влияния на пластичность и кольцевой модуль резиновой смеси. Введение в резиновую смесь тройной композиции антиоксидантов приводит к незначительному уменьшению пластичности и кольцевого модуля резиновой смеси. Наиболее предпочтительным вариантом является резиновая смесь, содержащая тройную комбинацию антиоксидантов Naugard 445 + Irganox 1010 + дибутилдитиокарбамат никеля. Введение в резиновую смесь волокнистых наполнителей приводит к уменьшению пластичности и кольцевого модуля. Лучшими показателями качества обладает резиновая смесь, содержащая арамидное волокно с длиной волокон 5 мм. Результаты изучения влияния технологических добавок показали, что для улучшения технологических свойств резиновой смеси наиболее предпочтительным является Zincolet BB-222.

Таким образом, для резиновой смеси на основе комбинации каучуков ZN 35056 и БНКС-18АМН исследовано влияние функциональных ингредиентов на показатели ее качества. В ходе проведенных исследований было установлено, что лучшими показателями качества обладает резиновая смесь, содержащая вулканизирующий агент Perkadox BC-FF и соагент вулканизации Малеид Ф, антиоксиданты Naugard 445, Irganox 1010 и дибутилдитиокарбамат никеля, арамидное волокно и технологическую добавку Zincolet BB-222.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков на свойства резины для уплотнительных элементов / И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 50, № 4. С. 45-49.
2. Разработка термоагрессивостойкой резины для пакерующих элементов / С.И. Сандалов, М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Вестник Казанского технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 9. С. 129-132.
3. Влияние антиоксидантов на свойства резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков / М.С. Илларионова, Н.Ф. Ушмарин, М.С. Капитонова, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51, № 7. С. 126-131.

УДК 678.744

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНОМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЛЕЕВ ДЛЯ ХИРУРГИИ

О.А. Карсакова, М.В. Кузьмин

Научный руководитель – **М.В. Кузьмин**, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Изучено влияние различного содержания монометакрилового эфира этиленгликоля на свойства композиционных клеев холодного отверждения.

***Ключевые слова:** полиметилметакрилат, монометакриловый эфир этиленгликоля, клеи холодного отверждения.*

STUDYING THE EFFECT OF CONTENTING ETHYLENE GLYCO MONOMETHACRYL ETHER ON THE PROPERTIES OF COMPOSITION SURGERY ADHESIVES

O.A. Karsakova, M.V. Kuzmin

Scientific Supervisor – **M.V. Kuzmin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The influence of various contents of ethylene glycol monomethacrylic ether on the properties of cold – curing composite adhesive.

***Keywords:** polymethyl methacrylate, ethylene glycol monomethacrylic ether, cold – curing glues.*

В настоящее время возрос большой интерес и информационный поток о практическом применении акрилатов и их производных в синтетической химии, сельском хозяйстве, химии полимеров, в различных отраслях народного хозяйства, в медицине и т.д. Преимуществом полипроизводных акрилатов является их высокая биологическая совместимость, экологичность в применении и производстве, высокая прочность, нерастворимость в кислой, щелочной и нейтральной средах. Сополимеры акрилатов и моноакрилатов с различными соединениями были применены при получении композиционного клея холодного отверждения на основе монометакрилового эфира этиленгликоля [1].

При современном уровне развития техники требуются материалы, обладающие высоким костеобразующим потенциалом, способные к быстрому восстановлению и замещению костной ткани. Создаваемые

материалы должны выполнять функцию инертного каркаса, необходимого для прорастания сосудов и клеток из костного ложа и трансформировать недифференцированные мезенхимальные стволовые клетки в остеобласты, воздействуя на клетки – предшественники, которые стимулируют их пролиферацию и дифференцировку к остеогенным клеткам. Данный композиционный клей предполагает воздействие на решение таких проблем, как восстановление поврежденных минерализованных тканей. В хирургии требуется фиксация костных фрагментов, возникающих при лечении целого ряда заболеваний, связанных с патологией костной системы [2].

Клеи на основе монометакрилового эфира этиленгликоля при открытых переломах сдавливают между отломками по ходу кортикального слоя и по наружной поверхности кости на месте перелома, после чего конечность фиксируют. При закрытых переломах необходимо вскрывать ткани в области перелома, что является недостатком для композиционного клея холодного отверждения.

В связи с этим, актуальным является разработка новых композиционных клеевых составов на основе полимерной композиции, которая предназначена для использования в качестве композиционного клея. Основными составляющим являются жидкий мономер и порошкообразный полимер. В качестве исходных веществ для порошкообразного компонента были взяты полиметилметакрилат, перекись бензоила – в качестве иницирующей системы, триоксид алюминия – для повышения износостойкости и белизны, альгинат натрия – как загуститель, гелеобразователь. В качестве жидкого компонента взят метилметакрилат, диметил-*para*-толуидин – в качестве ускорителя, монометакриловый эфир этиленгликоля – как активный модификатор. Полимерные клеевые составы получали смешением при определенном соотношении порошкообразного и жидкого компонентов, все это перемешивали до однородной массы. Далее полученную смесь выливали в заранее приготовленные формы и отверждали. Полимерные клеевые составы получали при стандартных условиях при различном соотношении исходных ингредиентов. Для полученных составов определяли время гелеобразования и время полного отверждения.

В ходе исследований установлено, что на скорость сополимеризации оказывает сильное влияние содержание ускорителя и инициатора. Введение наполнителя в большом количестве приводит к увеличению скорости сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дженкинс М. Дж.* Полимеры в биологии и медицине. М.: Научный мир, 2011. 247 с.
2. Полимерные нанокompозиты / под ред. Ю–Винг Май, Жонг–Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. 688 с.

УДК 678.063

ВЛИЯНИЕ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА ПОДОШВЕННОЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ КАУЧУКОВ

Т.А. Кириллова, Н.А. Семенова, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – **Н.И. Кольцов**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние микросфер на реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства подошвенной резины на основе комбинации каучуков.

Ключевые слова: микросферы, реометрические и физико-механические свойства, подошвенная резина.

INFLUENCE OF MICROSPHERES ON THE PROPERTIES OF PLANTAR RUBBER BASED ON COMBINATION OF CAOUCHOUCS

T.A. Kirillova, N.A. Semenova, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – **N.I. Kol'tsov**, Doctor of Technical Sciences, Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The effect of microspheres on the rheometric, physicomachanical and operational properties of plantar rubber based on a combination of caouchoucs has been investigated.

Keywords: microspheres, rheometric and physicomachanical properties, plantar rubber.

Для повышения стойкости резин к истиранию и сопротивления раздиру в них вводятся микросферы [1-3]. Введение полых микросфер в состав резиновой смеси позволяет повысить её износостойкость, а также снизить стоимость полученной резины. В связи с этим нами исследовано влияние различных микросфер на реометрические, физико-механические свойства и термоагрессивостойкость подошвенной резины на основе комбинации каучуков бутадиен-нитрильных (СКН-4055, БНКС-40АН) и изопренового (СКИ-3). В состав резиновой смеси также входили

вулканизирующий агент – сера, активаторы и ускорители вулканизации – цинковые и титановые белила, альтакс и моноэтаноламин, наполнители – технический углерод марки К354, антиоксидант – агидол-1. В качестве микросфер использовались корундовые микросферы НСМ-L (размер частиц от 70 до 180 микрон), стеклянные МС-В (размер частиц от 70 до 180 микрон) и гранатовые МВМД-170 (размер частиц от 30 до 500 микрон). Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Микросферы вводились в резиновую смесь в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуков. В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150 °С в течение 15 мин.

В табл. 1 приведены варианты резиновой смеси, содержащие различные микросферы, реометрические, физико-механические свойства резины и их изменения после выдержки на воздухе и в агрессивных средах.

Из приведенных в таблице результатов исследования реометрических свойств следует, что для 2-го варианта резиновой смеси, содержащей стеклянные микросферы, наблюдаются максимальные величины крутящего момента и оптимального времени вулканизации. Время начала вулканизации остается практически неизменным для всех вариантов резиновой смеси.

Варианты 1 и 3 резиновой смеси обладают наименьшими величинами максимального крутящего момента. Для них наблюдаются достаточно близкие времена начала и оптимума вулканизации. Содержание микросфер практически не влияет на время достижения максимальной скорости вулканизации и на максимальную скорость вулканизации резиновой смеси.

Вулканизат 3-го варианта резиновой смеси характеризуется наибольшими величинами условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Наименьшими изменениями физико-механических свойств после теплового воздействия воздуха также обладает вулканизат 3-го варианта резиновой смеси. После теплового воздействия СЖР–1 и суточной выдержки в агрессивных средах вулканизаты всех вариантов резиновой смеси характеризуются практически одинаковыми изменениями физико-механических свойств и массы.

Таким образом, резиновая смесь на основе комбинации каучуков СКН-4055, БНКС-40АН и СКИ-3, содержащая гранатовые и корундовые микросферы, может быть рекомендована для изготовления подошв обуви, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами.

Таблица 1. Содержание микросфер и свойства резины

Микросферы	Варианты, мас. ч.		
	1	2	3
Корундовые НСМ-L	5,0	-	-
Стекланные МС-V	-	5,0	-
Гранатовые MBMD-170	-	-	5,0
Реометрические свойства			
S_{\max} , дН*м	28,78	30,64	28,77
S_{\min} , дН*м	4,61	4,52	4,61
t_s , мин	0,90	0,93	0,95
t_{90} , мин	3,22	4,04	3,40
t_{\max} , мин	1,26	1,29	1,26
v_{\max} , дН*м/мин	0,36	0,32	0,36
S_{\max} , дН*м	28,78	30,64	28,77
Физико-механические свойства вулканизатов			
f_p , МПа	10,5	9,6	10,5
ε_p , %	390	420	430
H , ед. Шор А	74	75	72
R , кг*см	35	35	35
B , см ³ /кВт*ч	14,5	10,5	17,0
E , %	14	13	14
Изменение физико-механических свойств вулканизатов на воздухе при 100°Сх24 час			
Δf_p , МПа	8,5	17,0	3,8
$\Delta \varepsilon_p$, %	28,0	-19,1	-7,0
ΔH , ед. Шор А	2	2	2
Изменение физико-механических свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 при 100°Сх24 час.			
Δf_p , МПа	-21,0	-30,1	-44,0
$\Delta \varepsilon_p$, %	-15,3	-28,7	-30,4
ΔH , ед. Шор А	-3	-5	-5
Изменение массы вулканизатов в агрессивных средах при 23°Сх24 час.			
Δm (масло индустриальное И-20А), %	1,2	1,2	1,4
Δm (нефрас С-80/120), %	17,7	16,5	19,7
Δm (СЖР-1), %	0,5	0,7	0,7
<p><i>Примечание:</i> S_{\max} – максимальный крутящий момент; S_{\min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; t_{\max} – время достижения максимальной скорости вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; R – сопротивление раздиру; B – истираемость; E – эластичность по отскоку; Δf_p, $\Delta \varepsilon_p$ и Δm – относительные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы.</p>			

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers / N.F. Ushmarin, E.V. Krasnova, E.N. Egorov, N.I. Kol'tsov, I.V. Stroganov, R.Z. Khairullin // Polymer Science, Series D. 2018. Vol. 11, No. 3. P. 320–322.
2. *Саляева М.А.* Полые корундовые микросферы в производстве резиновых смесей / М.А. Саляева, Е.М. Кашина, Л.А. Носкова // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: тез. докл. XXII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 2017. М., 2018. С. 87-89.
3. Влияние полых микросфер на реометрические свойства резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука / О.А. Лаврентьев, Е.Г. Ефимовский, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем» 19 апреля 2017 г. Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч. 1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. С. 574-577.

**ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭПОКСИАМИННЫЕ
СВЯЗУЮЩИЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ АМИНАМИ**

К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – **Н.И. Кольцов**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Проведена модификация эпоксиаминных связующих кремнийсодержащими аминами для улучшения физико-механических свойств. Изучены электроизоляционные свойства полученных эпоксиаминных компаундов.

Ключевые слова: эпоксидная смола, аминный отвердитель, кремнийсодержащие амины, эпоксиаминные связующие, электроизоляционный компаунд.

**ELECTRO CASTING EPOXY-AMIN RESINS MODIFIED
BY SILICON CONTAINING AMINES**

K.Y. Egorova, M.V. Kuzmin, N.I. Kol'tsov.

Scientific Supervisor – **N.I. Kol'tsov**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

I.N. Ulyan Chuvash State University

Epoxy-amine resins with silicon-containing amines have been modified to improve the physical and mechanical properties. The electrical insulating properties of the epoxy-amine compounds obtained have been studied.

Keywords: epoxy-amine resin, modification of epoxy-amine binders, silicone modifiers, electrically insulating compound.

Электроизоляционные компаунды предназначены для заливки или пропитки токопроводящих схем и деталей с целью их изоляции в электро- и радиоаппаратуре — трансформаторов, дросселей, конденсаторов. Их используют для герметизации и опрессовки дискретных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Электроизоляционные эпоксидные компаунды характеризуются малой усадкой, хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой адгезией. Они способны отлично работать в условиях стесненной

деформации, что зависит от целого комплекса свойств данного полимера. Именно поэтому эпоксидные компаунды широко используются в различном оборудовании, установках, технических конструкциях [1]. При этом в качестве матрицы широкое распространение получили связующие на основе эпоксидных смол и различных отвердителей. Достоинством эпоксидных связующих является их высокая адгезионная способность, малая усадка, возможность отверждения в широком интервале температур. В отвержденном состоянии эпоксидные связующие отличаются высокими механическими свойствами, химической стойкостью [2]. В свою очередь эпоксидные связующие обладают рядом недостатков, а именно: высокой хрупкостью, низкой теплостойкостью, что проявляется в уменьшении прочности и жесткости с повышением температуры. Одним из приемов, способствующих улучшению свойств эпоксидных связующих, является химическая модификация, также важную роль при этом играет сшивающий агент. Модификация полимеров кремнийорганическими соединениями различной природы оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах кристаллизующихся полимеров, и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств [3, 4]. В связи с этим, разработка новых кремнийсодержащих сшивающих агентов и модифицированных эпоксидных связующих является актуальной задачей.

В качестве основы для эпоксидных связующих мы использовали эпоксидную смолу ЭД-20 и ароматический полиамин марки Б производства ОАО «Химпром». Для улучшения технологических свойств полиамина Б проводили его модификацию кремнийсодержащими соединениями, синтезированными с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана и алканоламинов различного строения. При этом кремнийсодержащие амины вводили в полиамин Б до 30 % мас. Эпоксидные связующие получали смешением эпоксидной смолы и модифицированного полиамина Б. Полученный составы вакуумировали при 55 °С в течение 30 минут. Отверждение проводили в течение 10 часов при температуре 110 °С. Для отвержденных эпоксиаминных связующих, модифицированных кремнийсодержащими аминами были исследованы физико-механические свойства.

Установлено, что модифицированные эпоксиаминные связующие характеризуются повышенной эластичностью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Разработанные эпоксиаминные связующие предполагается использовать в качестве эффективных связующих при создании композиционных материалов, используемых в условиях повышенных температур и агрессивных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пасынков В.В.* Материалы электронной техники. 3-е изд. СПб.: Лань, 2001. 368 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер [и др.]; под ред. А.А. Берлина. 4-е изд., испр., и доп. СПб.: Профессия, 2014. 592 с.
3. Свойства эпоксидных композиций, модифицированных кремнийорганическими эфирами / Л.Б. Кандырин, Е.В. Тараненко, П.Н. Тимошков, В.Н. Кулезнев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50, № 3. С. 36-41.
4. Исследование влияния алканоламинов на свойства эпоксиангидридных композиций / О.А. Колямшин, В.А. Игнатьев, М.В. Кузьмин, Н.И. Кольцов // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, вып. 11. С. 1481–1487.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК
НА РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКЭПТ-40**

Л.Ю. Царева, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов

Научный руководитель – **Н.И. Кольцов**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Исследовано влияние технологических добавок на реометрические и физико-механические свойства резины на основе этилен-пропиленового каучука.

***Ключевые слова:** технологические добавки, резина, реометрические и физико-механические свойства.*

**INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL ADDITIVES
ON RHEOMETRICAL AND PHYSICOMECHANICAL
PROPERTIES OF RUBBER ON THE BASIS
OF CAOUTCHOUC SKEPT-40**

L.Yu. Tsareva, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov

Scientific Supervisor – **N.I. Kol'tsov**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

I.N. Ulyan Chuvash State University

The influence of technological additives on the rheometric and physicomachanical properties of rubber based on ethylene-propylene rubber has been investigated.

***Keywords:** technological additives, rubber, rheometric and physicomachanical properties.*

Известно, что технологические добавки применяют для регулирования реометрических свойств резиновых смесей, что позволяет изменять физико-механические свойства резинотехнических изделий [1-4]. В связи с этим нами исследовалось влияние различных технологических добавок на реометрические свойства резиновой смеси на основе этилен-пропиленового каучука СКЭПТ-40 с перекисной

системой вулканизации. Резиновую смесь готовили путем смешения каучука с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Реометрические свойства резиновой смеси снимались на реометре MDR-3000 при 150 °С в течение 15 мин. В табл. 1 приведены результаты исследования реометрических свойств различных вариантов резиновой смеси (вариант 1 без технологических добавок; варианты 2-5 содержали технологические добавки MA-L22, Структол WS180, Zincolet 222 и Структол A89 в количестве 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука).

Таблица 1. Результаты исследования реометрических свойств для вариантов резиновой смеси

Реометрические свойства	Варианты резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
S_{\min} , дН*м	1,09	1,01	1,02	0,83	1,00
S_{\max} , дН*м	33,70	29,88	27,66	41,31	23,80
t_s , мин	1,35	1,42	1,43	1,89	2,28
t_{90} , мин	11,70	11,86	11,98	11,75	12,48
t_{\max} , мин	1,57	1,47	1,63	2,41	3,98
v_{\max} , дН*м/с	0,07	0,06	0,05	0,08	0,04

Примечание: S_{\max} – максимальный крутящий момент; S_{\min} – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; t_{\max} – время достижения максимальной скорости вулканизации; v_{\max} – максимальная скорость вулканизации.

Как видно, вариант 4 характеризуется наименьшим значением S_{\min} и максимальной величиной S_{\max} . Увеличение t_s наблюдается для вариантов 4 и 5. Все технологические добавки увеличивают t_{90} и t_{\max} , за исключением MA-L22. Технологическая добавка Zincolet 222 повышает скорость вулканизации резиновой смеси.

В табл. 2 представлены результаты исследования физико-механических свойств вулканизатов различных вариантов резиновой смеси. Режим вулканизации резиновой смеси 150 °С в течение 40 мин. Из данных табл. 2 следует, что при введении технологических добавок в резиновую смесь происходит увеличение относительного удлинения вулканизатов при разрыве. На остальные физико-механические свойства вулканизатов технологические добавки оказывают незначительное влияние.

В табл. 3 приведены изменения физико-механических показателей вулканизатов различных вариантов резиновой смеси после старения на воздухе при 100 °С в течение 24 ч.

Таблица 2. Физико-механические свойства вулканизатов резиновой смеси

Показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
f_p , МПа	7,3	8,1	7,0	8,0	6,7
ε_p , %	110	120	110	120	130
H , ед. Шор А	79	79	78	80	76
E , %	41	40	41	40	38
<i>Примечание:</i> f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; E – эластичность по отскоку.					

Таблица 3. Изменение физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси после старения на воздухе

Показатели	Варианты резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
Δf_p , %	30,0	3,7	5,7	6,3	9,0
$\Delta \varepsilon_p$, %	-23,0	-0,9	0	-11,2	-16,5
ΔH , ед. Шор	+3	+1	+2	+2	+2
<i>Примечание:</i> Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$ – относительное изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до термостатирования на воздухе к исходному значению, умноженному на 100 %; ΔH – разность твердости резины после и до старения на воздухе.					

Из данных табл. 3 видно, что физико-механические свойства вулканизатов, содержащих технологические добавки, изменяются после старения на воздухе в меньшей мере, чем для базового вулканизата без этих добавок. Наименьшими изменениями свойств характеризуется вулканизат, содержащий технологическую добавку МА-L22. Это связано с тем, что данная технологическая добавка представляет собой сложный эфир насыщенных жирных кислот, т.е. имеет однородный состав по сравнению с другими технологическими добавками.

Из полученных данных исследований следует, что технологические добавки положительно влияют на реометрические свойства резиновой смеси, увеличивают относительное удлинение вулканизатов при разрыве и способствуют меньшему изменению их физико-механических свойств при старении на воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние технологических активных добавок на свойства высоконаполненных резин на основе БНК и ГБНК / С.И. Сандалов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: тез. докл. Всерос. науч. конф. Уфа, 2013. С. 145-146.

2. Влияние технологической добавки РС-1 на упруго-прочностные свойства резин на основе БНК / Ю.В. Васильева, А.И. Хасанов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 18. С. 154-157.
3. Исследование влияния технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / Е.М. Портнова, И.Е. Терентьева, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // 69-я Всерос. науч.-техн. конф студентов, магистрантов и аспирантов с междунар. участием: сб. материалов. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2016. С. 344-346.
4. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, вып. 10. С. 53-57.

ЛАБОРАТОРНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТА ЗВУКОПОГЛОЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Е.С. Бирюкова, В.В. Власов

Научный руководитель – **В.В. Власов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается методика оценки коэффициента звукопоглощения материалов с помощью специальной лабораторного стенда.

Ключевые слова: лабораторный стенд, звуковое воздействие, звукопоглощение.

LABORATORY BENCH FOR ASSESSING OF ACOUSTIC ABSORPTION EFFECT OF MATERIALS

E.S. Biryukova, V.V. Vlasov

Scientific Supervisor – **V.V. Vlasov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

The article deals with the method of assessing the acoustic absorption coefficient of materials using a special laboratory bench.

Keywords: laboratory stand, sound effect, sound absorption.

Шум является одним из факторов окружающей среды, негативно влияющим на человека. Для снижения этого воздействия широко применяются звукоизоляционные материалы. Если рассмотреть транспортное направление, в частности автомобильное, то шум, образующийся при движении и от работы силовых агрегатов, частично гасится за счет применения специальных резинотехнических изделий – сайлентблоков, виброизоляторов и прочих резиносодержащих амортизаторов. Кроме этого, разрабатываются и внедряются способы поглощения шума самим источником. Например, одним из основных требований, предъявляемым к автомобильным шинам является обеспечение максимально низкого уровня шумов. Механизмы образования шума шины многообразны, их можно разделить на несколько основных групп:

- высокочастотные колебания корпуса шины;
- движение воздуха в канавках рисунка протектора во время контакта с дорогой;
- движение воздуха, увлекаемого вращающейся шиной;
- удары элементов рисунка протектора о дорогу;
- скольжение элементов рисунка в контакте с дорогой.

Измерение шума шин, т. е. мощности звука, излучаемого шиной, может производиться как в лабораторных условиях на специально оборудованных стендах, так и дорожных условиях при движении автомобиля накатом. В обоих случаях возникает сложная, но вполне разрешимая проблема, выделения собственного шума шины на фоне других шумов — стенда, автомобиля и эха [1-3]. Кроме того, часть образующегося шума поглощается материалом шины, причем характер спектра поглощения напрямую зависит от состава резин. Используя это свойство материала можно добиться снижения шумовых характеристик автомобильной шины.

В связи с этим, целью данной работы явилось создание лабораторного стенда для оценки звукопоглощения материалов (рис. 1).

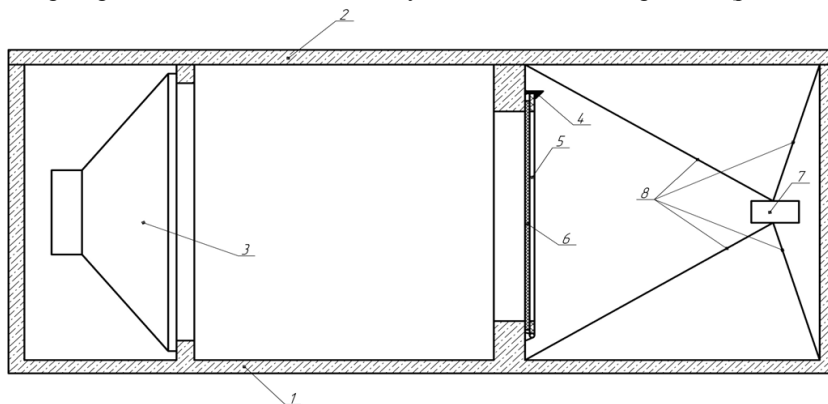


Рис. 1. Схема стенда для исследования поглощения звука:

- 1 – корпус; 2 – крышка корпуса; 3 – звукоизлучатель, 4 – зажим;
- 5 – испытуемый материал; 6 – крепежная рамка; 7 – микрофон;
- 8 – стропы микрофона

Для проведения анализа звукопоглощения материалов в зависимости от частоты и уровня звукового сигнала, на звукоизлучатель (динамик) 3 (см. рис. 1), через усилитель подается звуковой сигнал в виде монохроматической синусоидальной волны заданной частоты, который в режиме «пустой камеры» снимается микрофоном 7, закрепленного на резиновых стропы 8 для уменьшения влияния на испытания

резонансных помех. Данные с микрофона передаются на компьютер, где с помощью специальной программы оценивается уровень звука без установленного образца. После проведения калибровки, с помощью поднятия крышки установки 2, в крепежную рамку 6 устанавливается образец испытуемого материала 5 (размером 135x115 мм) и запирается зажимом 4, после чего проводятся испытания при выбранных звуковых частотах. Экспериментальный стенд должен располагаться в помещении с наименьшим уровнем посторонних шумов. Для снижения влияния на испытания посторонних шумов, корпус 1 изготовлен из шумоизоляционного материала [4].

Полученные данные уровня звука сравниваются с данными, полученными в режиме «пустой камеры» на основании чего вычисляется коэффициент звукопоглощения материала k путем обработки соотношения

$$I = I_0 e^{-kx}, \quad (1)$$

где I - амплитуда сигнала заданной частоты в камере с образцом,

I_0 - амплитуда сигнала заданной частоты в режиме «пустой камеры»,

x - толщина образца, м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изучение влияния ряда эксплуатационных и конструктивных параметров шины на ее шум / А.Н. Ларин, В.А. Карпенко [и др.] // Автомобильный транспорт (Харьков, ХНАДУ). 2008. №23. С.66-69.
2. Васильев А.В. Акустическое излучение системы «Шины транспортного средства – дорожное покрытие» и методика его расчета / А.В. Васильев, Е.А. Комлик // Вектор науки ТГУ. 2011. №1 (15). С. 30-34.
3. Карпенко В. А. Автомобильная шина как объемный излучатель шума [Электронный ресурс] / В.А. Карпенко, А.Н. Левченко // Автомобильный транспорт (Харьков, ХНАДУ). 2008. № 23. С. 76-80. Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/avtomobilnaya-shina-kak-obemnyy-izluchatel-shuma>.
4. Исследование звукопоглощения шинных резин / А.О. Каранец, В.В. Власов, М.Е. Соловьев [и др.] // Каучук и резина. 2015. № 1. С. 30-33.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.М. Волков, В.В. Соловьев, О.Ю. Соловьева

Научный руководитель – **В.В. Соловьев**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Определен состав одного из продуктов сульфатцеллюлозного производства Соломбальского целлюлозно-бумажного комбината – жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) и рекомендовано опробование его применения в рецептуре резиновых смесей шинного назначения.

***Ключевые слова:** пластификатор, жирные кислоты таллового масла, состав, свойства.*

PLASTICIZERS BASED ON TALL OIL FATTY ACIDS FOR ELASTOMER COMPOSITIONS

I.M. Volkov, V.V. Solovyev, O.Yu. Solovyeva

Scientific Supervisor - **V.V. Solovyev**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The composition of the products of the sulfate cellulose production of the Solombala integrated pulp-and-paper mill such as tall oil fatty acids (TOFA) was defined and its formulation of tire rubber mixtures was recommended.

***Keywords:** plasticizer, tall oil fatty acids, composition, properties.*

Одним из важных видов растительного сырья является биомасса дерева, которая постоянно возобновляется, что при рациональном использовании делает её запасы практически неисчерпаемыми [1]. По этой причине, а также в связи с уменьшением запасов ископаемого органического сырья (нефти и газа) в последние годы во всём мире особое внимание уделяется вопросам, касающимся химической и биотехнологической переработки древесины, а также разнообразных сельскохозяйственных растений [2]. Важным направлением использования этих видов сырьевых ресурсов является получение бумаги на целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК). При этом в числе

неизбежных побочных продуктов образуется сырое талловое масло.

Из сырого таллового масла древесины с помощью вакуумной дистилляции в присутствии водяного пара выделяют до 90 % жирных и смоляных кислот в виде продуктов высокой степени чистоты, в частности жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ). В ЖКТМ доля жирных кислот составляет около 92–94 %, смоляных кислот 2–3 % и неомыляемых веществ 2–5 %. Путем вакуумной перегонки сырого таллового масла получают смоляные кислоты или талловую канифоль. В этой фракции концентрация смоляных кислот составляет 84–88%, а содержание жирных кислот и неомыляемых веществ - соответственно 4 и 5 % [3, 4].

Основными производителями в Российской Федерации таллового масла и жирных кислот таллового масла являются: Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат, Сегежский, Соломбальский, Усть-Илимский, а также другие ЦБК. Состав таллового масла зависит от вида перерабатываемой древесины, ее породы, продолжительности и способа хранения, технологии получения и других факторов [3; 4].

Цель настоящей работы заключалась в изучении состава одного из продуктов сульфатцеллюлозного производства Соломбальского ЦБК – жирных кислот таллового масла, выпускаемого в соответствии с ГОСТ 14845-79, и установлении возможности применения ЖКТМ в качестве пластификатора в эластомерных композициях.

Состав исследуемых образцов анализировали по ГОСТ Р 55483-2013 «Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии». При выполнении этого раздела работы неоценимая помощь авторам была оказана ОАО «Ярославские масла и смазки».

В качестве основного прибора использовали газовый хроматограф HP 6890 с капиллярной колонкой HP-Innowax 30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм и пламенно-ионизационным детектором. Для этого образец ЖКТМ в количестве 2 г подвергали обработке диазومتаном, синтезированным по методике [5], с целью получения смеси метиловых эфиров кислот, которые в дальнейшем анализировали методом газовой хроматографии. Условия хроматографирования выдерживали в соответствии с ГОСТ Р 55483-2013. В качестве стандарта сравнения использовали смесь метиловых эфиров C₆–C₂₄ жирных кислот в метаноле № 47885U Supelco (Швейцария), массовой концентрации в метаноле 10 мг/см³.

В ходе исследований были проанализированы 4 образца ЖКТМ, усредненный углеводородный состав которых приведен в табл. 1.

Анализ представленных данных показывает, что в жирных кислотах таллового масла содержание ненасыщенных жирных кислот составляет 82 %. Ниже перечислены преобладающие в исследованных образцах типы ЖКТМ:

Таблица 1. Содержание жирных кислот в виде их метиловых эфиров и неидентифицированных продуктов

Наименование жирной кислоты	Мас. д., %
Лауриновая C _{12:0}	0,34
Миристиновая C _{14:0}	0,18
Пальмитиновая C _{16:0}	1,80
Пальмитолеиновая C _{16:1}	0,21
Маргариновая C _{17:0}	0,31
Гептадецеиновая C _{17:1}	1,28
Стеариновая C _{18:0}	5,59
Олеиновая C _{18:1}	20,33
Элаидиновая (trans) C _{18:1}	0,21
Линолевая C _{18:2}	48,45
Линоленовая C _{18:3}	10,36
Гадолеиновая C _{20:1}	0,56
Арахидиновая C _{20:0}	3,06
<i>цис</i> -11,14-Эйкозодиеновая C _{20:2}	0,08
<i>цис</i> -8,11,14-Эйкозатриеновая C _{20:3}	0,22
<i>цис</i> -11,14,17-Эйкозатриеновая C _{20:3}	0,11
Арахидоновая C _{20:4}	0,21
Эйкозапентаеновая C _{20:5}	0,06
Генэйкозановая C _{21:0}	0,36
Бегеновая C _{22:0}	0,27
Эруковая C _{22:1}	0,15
<i>цис</i> -13,16,17-Докозодиеновая C _{22:2}	0,06
Трикозановая C _{23:0}	0,35
Лигноцерииновая C _{24:0}	0,24
Неидентифицированные жирные, смоляные кислоты и неомыляемые вещества	5,21
Итого:	100,00

1) Линолевая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (48,45 % от общей массы ЖКТМ) с молярной массой 280 г/моль; плотностью 902,2 кг/м³; температурой плавления минус 5 °С; температурой кипения 149 °С при остаточном давлении 133 Па [4; 5].

2) Олеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (20,33 % от общей массы ЖКТМ) с молярной массой 282 г/моль; плотностью 873 кг/м³; температурой плавления 16 °С; температурой кипения 230 °С при 2 кПа [4, 5]. Олеиновая кислота имеет транс-изомер – элаидиновую кислоту, которая отличается более высокой температурой плавления 44 °С. Олеиновая и элаидиновая кислоты сочетают химические свойства олефинов и карбоновых кислот [4; 5].

3) Линоленовая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (10,36 % от общей массы ЖКТМ, с молярной массой 278 г/моль; плотностью 916,4 кг/м³; температурой плавления минус 11,3 °С; температурой

кипения 184 °С при 0,5 кПа [4; 5].

Помимо жирных кислот в липидной части сырьевого продукта содержатся и другие органические вещества разной химической природы, образующиеся в результате распада базовых компонентов древесины вовремя сульфатцеллюлозной варки её в процессе производства бумаги на ЦБК. Это так называемые смоляные кислоты (канифоль) и неомыляемые вещества.

Установлено, что в процессе хранения и транспортировки талловых масел вследствие протекания процессов окисления содержание ненасыщенных жирных кислот с несколькими двойными связями несколько снижается при одновременном увеличении доли насыщенных кислот и ненасыщенных кислот с одной двойной связью. В ходе дальнейших исследований было выявлено, что использование долго хранившихся образцов жирных кислот таллового масла в рецептуре шинных резиновых смесей, оказалось более предпочтительным, по сравнению с образцами ЖКТМ, имевшими малый срок хранения. Наиболее вероятная причина - в меньшем содержании ненасыщенных компонентов в ЖКТМ с более длительным сроком хранения. В связи с этим сделан вывод о целесообразности проведения процессов гидрирования или димеризации полиненасыщенных жирных кислот с двумя или тремя изолированными двойными связями для снижения степени неопределенности ЖКТМ перед введением их в резиновые смеси.

Таким образом, жирные кислоты таллового масла, являющиеся продуктом сульфатцеллюлозного производства, содержат большое количество кислот с числом атомов углерода более 18 и могут являться основой для получения пластификаторов, которые могут быть рекомендованы при изготовлении резиновых смесей для производства шин.

Несомненным достоинством этих продуктов является наличие обширной отечественной сырьевой базы и развитого промышленного потенциала для производства, а также невысокая стоимость и практически полная биоразлагаемость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пижурич А.А.* Основы научных исследований в деревообработке. М.: МГУЛ, 2005. 305 с.
2. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков, Н.И. Богданович, О.М. Соколов, Н.А. Кутакова, Л.И. Селянина, Е.В. Дьякова. Архангельск, 2006. 374 с.
3. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 3 / под ред. И.Л. Кунянц. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 641 с.
4. Получение и переработка талловых продуктов: монография / Т.М. Владимирова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин, А.Е. Коптелов. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2008. 155 с.
5. *Физер Л.* Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер; пер. с англ. Т. 1, М., 1970. С. 242-48; Т. 6, М., 1975. С. 52; Т. 7, М., 1978, с. 108

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ СОАПСТОКА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И.М. Волков, В.В. Соловьев

Научный руководитель – **В.В. Соловьев**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработана технология простого и доступного метода переработки соапстока с целью последующего использования его в рецептуре протекторных резиновых смесей для производства зимних шин.

***Ключевые слова:** соапсток подсолнечного масла, пластификатор, протекторная резиновая смесь, отделение воды, экстракция, расщепление щелочных мыл.*

DEVELOPMENT OF PROCESS FOR PRODUCING PLASTICIZER BASED ON THE VEGETABLE OIL SOAPSTOCK FOR ELASTOMERIC COMPOSITIONS

I.M. Volkov, V.V. Solovyev

Scientific supervisor - **V. V. Solovyev**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The study of the application possibility of sunflower oil soapstock as a plasticizer in the formulation of a tread rubber mixture for winter non-studded tires has been conducted. The technology for a simple and affordable method of processing soapstock for the purpose of its further use in the tread rubber compounds formulation for production of non-studded winter tires has been developed.

***Keywords:** sunflower oil soap stock, plasticizer, tread rubber compound, water separation, extraction, splitting of alkaline soaps.*

В России за последние годы наблюдается значительный рост производства типичного для нашей страны подсолнечного масла [1, 2]. Основным отходом, образующимся на стадии его щелочной рафинации, является соапсток подсолнечного масла, в состав которого входят жиры, жирные кислоты и их соли (мыла), фосфолипиды, красящие вещества и другие соединения [3-5]. Образующиеся таким образом 150 тыс. т

соапстоков в год пока не находят достаточно квалифицированного применения, хотя после дополнительной обработки их используют в мыловарении, а также при производстве товарных жирных кислот [6]. Известно, что состав соапстока сильно зависит от природы рафинируемого масла, содержащихся в нем примесей, методов нейтрализации и концентрации раствора щелочи [3]. Как правило, основными компонентами соапстока являются:

- триглицериды растительных масел (сложные эфиры глицерина и жирных кислот) или нейтральные жиры;
- свободные жирные кислоты, в частности образующиеся в результате гидролиза нейтральных жиров;
- натриевые или калиевые соли жирных кислот;
- фосфолипиды;
- неомыляемые и воскоподобные вещества;
- красящие вещества (каротин, каротиноиды, хлорофилл и др.).

В зависимости от жирнокислотного состава сырья, а также применяемой в технологической схеме рафинирования сырья концентрации раствора щелочей, изменяются состав соапстока, его структура, вязкость, физико-химические и иные технологические свойства [3]. Так, подсолнечный соапсток характеризуется следующими усредненными показателями, определенными в соответствии с техническими условиями [3], мас. д., %: общее количество жирных кислот и их сложных эфиров в виде триглицеридов подсолнечного масла – 40÷46, в том числе натриевые соли жирных кислот – 12÷15; триглицериды растительного масла – 25÷31; влага – 30÷50; фосфолипиды – 1÷2; нерастворимые мыла – 5÷7; неомыляемые и воскоподобные вещества – 2÷3.

С учетом такого состава соапсток можно рассматривать как сырье для получения пластификатора, пригодного для использования в составе эластомерных композиций, в частности в рецептуре протекторных резиновых смесей для зимних шин. Известно [4], что в рецептуре резиновых смесей этого назначения традиционно используется растительное масло, чаще всего рапсовое, причем в достаточно высоких дозировках. По составу соапсток отличается от рапсового масла [3].

Для приближения соапстока по составу к рапсовому маслу необходимо провести его дополнительную обработку.

Однако большинство предлагаемых способов переработки соапстоков и выделения из них жирнокислотных составляющих, описанных в литературе, являются многостадийными, сложными по технологическому оборудованию и дорогостоящими. В этой связи целью настоящей работы явилось создание простого и доступного метода переработки соапстока подсолнечного масла для последующего использования его в рецептуре протекторных резиновых смесей для производства зимних шин, тем более что цена на этот продукт составляет

от 8 до 16 руб. за кг [1].

Используемый в экспериментах soapstock Московского маргаринового завода (ТУ 10-04-02-80-91) представлял собой гетерогенную систему с верхней однородной жидкой фазой и осадком в виде неоднородных сгустков – мыл и нерастворимых в воде нейтральных жиров.

Согласно сопроводительным документам и результатам предварительно проведенных анализов, soapstock имел показатели, представленные в табл. 1.

Таблица. 1 Характеристика soapstockа Московского маргаринового завода (ТУ 10-04-02-80-91)

Физико-химические показатели soapstockа подсолнечного масла								
Молярная масса, г/моль	Температура застывания, °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, не более гI ₂ /100 г	Температура вспышки, °С	Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	Массовая доля воды, %
~788	Минус 5	992	23	98	234	2,1	15	40-50

Предложенный нами метод обработки soapstockа включал следующие стадии:

- разделение пробы soapstockа на отдельные составляющие (вода, мыла, жиры) путем центрифугирования;
- нейтрализация избытка металлических мыл, присутствующих в soapstockе;
- концентрирование soapstockа с максимально возможным получением жирноненасыщенных кислот;
- определение ряда физико-химических показателей жирноненасыщенных кислот, присутствующих в исходном и обработанном soapstockе.

Предварительное разделение на отдельные составляющие тщательно перемешанной пробы soapstockа производилось на лабораторной центрифуге с числом оборотов от 5000 до 6000 мин⁻¹ по ТУ 27-32-27-77-86. В результате центрифугирования наблюдалось образование небольшого осадка минеральных примесей со значительным выделением воды. Это связано с тем, что практически все промышленные виды soapstockов, независимо от происхождения, содержат от 30 до 40 % и более воды. Основная часть жирнокислотного составляющего soapstockа (включая мыла, нейтральные и кислотные составляющие) разделилась на три различающихся по плотности слоя, которые можно

квалифицировать как водный слой растворимых мыл, слой нерастворимых кислот и слой жирнокислотных составляющих, содержащих как свободные, так и связанные кислоты. Количественное определение состава отцентрифугированного мыла (по стандартным методикам) показало, что массовая доля общего жира (смесь жирных кислот и нейтрального жира) составляла 25-28 % (по ТУ - 25 %).

В связи с тем, что основная масса воды была отделена путем центрифугирования, дальнейшей целью исследования явилось изучение и оптимизация процесса выделения из мыла в свободном виде жирных кислот (ЖК) и нейтральных триглицеридов. Основную массу этих продуктов из центрифугированного мыла извлекали традиционным методом экстрагирования. В качестве экстрагента применяли стандартный экстракционный бензин, который используется при рафинации пищевых растительных масел. Соотношения реагентов, температурные условия и процессы разделения продуктов экстракции выбирали на основании традиционных методов и приемов широко, описанных в литературе [3]. После проведения этого процесса, мыло, освобожденное от основной массы кислотных и нейтральных жиров, подвергали нейтрализации водным раствором серной кислоты для разложения щелочных мыл и получения дополнительного количества жирно-ненасыщенных кислот. С этой целью использовали реактор с мешалкой, подогревом, обратным холодильником и дозатором для подачи реагентов. Температуру процесса поддерживали на уровне 70-80 °С. Для исключения образования сульфо-производных процесс проводили не более 10-15 минут, а температуру поддерживали путем добавления охлажденной воды в систему. Содержание мыла, имеющихся и вновь образующихся жирных кислот в мыле до и после кислотной обработки определяли по ГОСТ 5480-59, который был специально модернизирован для этого процесса. Кислотное число определяли по ГОСТ 5476-80. Концентрацию водородных ионов измеряли с помощью иономеров марки И-160МИ. Массовую долю и неомыляемых веществ и жирных кислот определяли методами, изложенными в технических условиях (ТУ 10-04-02-80-91). Плотность мыла и полученных жирных кислот определяли денсиметром при температуре 20 °С.

После проведения процесса реакцию смесь переносили в делительную воронку, где происходило разделение смеси на два слоя. Верхний слой, состоящий из жирных кислот, промывали от следов сульфата натрия, а также серной кислоты и подавали на осушку путем подогрева реакционной массы до температуры 110-120 °С. Полученная сульфатная вода в дальнейшем может быть использована для получения товарного сульфата натрия.

Проведенные исследования показали, что предварительное отделение воды методом центрифугирования с последующим процессом

экстракции и расщеплением щелочных мыл раствором серной кислоты позволяет увеличить глубину выделения триглицеридов, а также способствует увеличению концентрации свободных ЖК в конечном продукте синтеза. Одновременно с этим улучшаются практически все остальные показатели соапстока (табл. 2), который переходит в ранг технического растительного масла второго сорта (с высоким содержанием жирных кислот) и может быть использован в качестве пластификатора в рецептуре протекторных резиновых смесей для производства зимних нешипуемых шин. Методом ИК-спектроскопии была показана идентичность по качественному составу обработанного соапстока и подсолнечного масла.

Таблица 2. Характеристика соапстока Московского маргаринового завода после его обработки

Физико-химические показатели соапстока подсолнечного масла								
Молярная масса, г/моль	Температура застывания, °С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кислотное число, мг КОН/г	Иодное число, не более гI ₂ /100 г	Температура вспышки, °С	Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	Массовая доля воды, %
~592	Минус 10	925	12	115	220	1,5	97,1	1,0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжкова С.М. Российский рынок масложировой продукции в условиях конкуренции / С.М. Рыжкова, В.М. Кручинина // Вестник ВГУИТ. 2016. № 2. С. 314–322.
2. Макаров С.В. Принципы экологии и ресурсосбережения в масложировой промышленности: учеб. пособие / С.В. Макаров, Н.В. Степычева, Т.Е. Никифорова. Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т., 2011. 240 с.
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
4. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: ООО «Науч.-техн. центр «НИИШП», 2008. 383 с.
5. Использование отхода производства подсолнечного масла - соапстока для получения эмульгаторов при синтезе латекса / Т.Н. Пояркова, Г.В. Кудрина, Ю.И. Прокофьев, Е.В. Сотникова, Л.А. Корыстина // VIII Межрегион. науч.-практ. конф.: актуальные вопросы экологии. Воронеж: ВГУ, 2009. С. 185.
6. Селиванов С.Е. Утилизация отходов соапстоков / С.Е.Селиванов, М.И. Кулик. М.: Дрофа, 2008. 239 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ

М.С. Красикова^{1,2}, А.С. Салтыков¹, В.В. Соловьев¹

Научный руководитель – **В.В. Соловьев**, канд. техн. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет

²Институт проблем химической физики РАН

Разработка метода получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства безвредной и биоразлагаемой смазочно-охлаждающей жидкости.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая жидкость, олеиновая кислота, минеральные масла.

BACKGROUND TECHNOLOGY FOR PRODUCING LUBRICATING COOLING LIQUID FOR METAL TREATMENT

M.S. Krasikova^{1,2}, A.S. Saltykov¹, V.V. Solovyev¹

Scientific Supervisor – **V.V. Solovyev**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS

Process for the production technology, its implementation and organization of commercial production of environmentally biodegradable cutting fluid.

Keywords: cutting fluid, oleic acid, mineral oils.

Такие смазочные материалы, как смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) широко применяются в металлообрабатывающей отрасли Российской Федерации. Они значительно повышают эффективность металлообработки, позволяя получать продукцию более высокого качества, экономить энергию, продлевать эксплуатационные ресурсы оборудования [1].

Сегодня, в связи с режимом санкций, введенных против Российской Федерации, сложной экономической ситуации и внедрения системы импортозамещения, Ярославль, Тутаев и Рыбинск становятся центрами дизелестроения и машиностроения, объектами производства авиационной и газотурбинной техники. Однако большинство этих предприятий широко используют смазочно-охлаждающие жидкости таких зарубежных фирм, как Henkel, Blaser и Cimcool), на поставку которых распространяются экономические санкции. В этой связи одной из целей настоящей работы была разработка аналогов импортных образцов СОЖ, а также улучшение их экологических характеристик.

В настоящее время серьезным недостатком масляных СОЖ является наличие минерального масла в концентратах СОЖ и эмульсиях. Такие масла практически не подвергаются биологическому разложению, а после отработки на металлорежущих станках их обычно сбрасывают в накопительную систему заводов, загрязняя тем самым окружающую среду [2]. В связи с тем, что в Ярославской области располагается большое количество машиностроительных предприятий, требующих использования СОЖ, разработка альтернативных СОЖ, которые должны быть экологически безопасными и экономически выгодными, является актуальной.

Целью настоящей работы является разработка и коммерциализация способа получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства экологически чистой, безвредной и биоразлагаемой СОЖ.

В предыдущих работах на кафедре ХТОВ были проведены исследования по синтезу СОЖ (эмульсолов) на основе жирных кислот таллового масла, минерального масла И-20, ТЭА, олеиновой кислоты и других ингредиентов.

Химическая часть

Предлагаемая технология в настоящей работе представлена лишь в качестве примеров наилучших вариантов концентрата смазочно-охлаждающих жидкостей как с использованием минерального масла, так и без него.

Процесс приготовления всех образцов проводился в эмалированном реакторе, снабженном электрообогревом, термометром и механическим перемешиванием.

Рецептура первого образца М-14 готовилась на основе бората диэтаноламина и диэтаноламида жирных кислот растительного масла, которые являются одним из обязательных компонентов масляных и немасляных СОЖ, выступая антикоррозионными и противомикробными присадками. Так же использовались минеральное масло И-20, олеиновая кислота, расчетное число неолола и полиметилсилоксана.

Рецептура второго образца М-21 готовилась на основе бората диэтаноламина, минерального масла И-20, которое смешивалась с олеиновой кислотой. Затем вводился неонол и полиметилсилоксан. В полученную смесь добавлялось не более 1 г «Триасорба М».

Рецептура третьего образца М-29.1 готовилась без использования минерального масла, с применением отдельно приготовленных бората диэтаноламина и ингибитора коррозии. Последний представляет собой продукт взаимодействия диэтаноламина с моно-, диалкилфосфорными кислотами, в которых в качестве спиртового агента используется глицерин. Использовалась олеиновая кислота, необходимое количество 10 %-ного раствора гидроксида калия и технического диэтаноламина. В полученный продукт были загружены смесь борных эфиров, животные жиры. Затем вводились неонол, целевая добавка (ПМС) и «Триасорб М»,

Рецептура четвертого образца М-30 также готовилась без использования минерального масла, с применением отдельно приготовленных бората диэтаноламина и ингибитора коррозии, аналогичному в рецептуре М-29.1 Было загружено рассчитанное количество олеиновой кислоты, 10 %-ного раствора гидроксида калия, технического диэтаноламина, смесь борных эфиров, растительного масла. Затем вводилась целевая добавка (ПМС) и «Триасорб М».

Все образцы были проанализированы на внешний вид, стабильность при низких температурах и хранении, рН, коррозионную активность и биопоражение. Анализ 3 %-ного раствора концентрата СОЖ представлен в табл. 1.

При обработке полученных результатов выяснилось, что синтезированные СОЖ устойчивы к окислению и разложению (расслаиванию) более чем 7-8 месяцев.

На основании полученных результатов образцы были наработаны в количествах 5 кг и переданы на испытание на ПАО «Автомобиль» (Ярославский моторный завод) для опробования их на металлорежущих станках импортного производства с числовым программным управлением.

Таблица 1. Свойства 3 %-ного раствора концентрата СОЖ

Параметр	1	2	3	4
Пенообразование, см ³	260	260	280	300
Устойчивость пены, см ³	12	8	10	12
Температура приготовления, °С	80	70	90	90
рН	9	8	9	7-8
Коррозия на стальной пластине	Нет	Нет	Нет	Нет
Коррозия на чугунной стружке	Нет	Нет	Нет	Нет

При положительных результатах, которые могут быть получены на предприятии при испытании этих СОЖ, планируется организация их опытно-промышленного производства с подготовкой и выдачей соответствующей документации (ТУ, Паспорт безопасности, Сертификат соответствия и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тихомиров В. Д.* Разработка биоразлагаемых смазочно-охлаждающих жидкостей / В. Д. Тихомиров, М. С. Красикова, В. В. Соловьев // Юбилейная семидесятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем» 19 апреля 2017 г. Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 187-192.
2. *Хамидуллова Л.Р.* / Л.Р. Хамидуллова, А.В. Васильев. Классификация и комплексная оценка смазочно-охлаждающих жидкостей по степени воздействия на человека и биосферу // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2011. Т. 13, №5. С. 279-281.
3. *Кокорин В.Н.* Применение смазочно-охлаждающих технологических жидкостей в производстве прокатки листового материала: учебное пособие / В.Н. Кокорин, Ю.А. Титов. Ульяновск: УлГТУ, 2004. 55 с.

СИНТЕЗ КЕРНОВОГО ОКСИДА ЦИНКА

М. А. Гаврилов, Е.А. Индейкин

Научный руководитель – **Е.А. Индейкин**, канд. хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Исследованы технические свойства оксида цинка и диоксида кремния различного происхождения. Разработан механохимический синтез кернового пигмента с использованием ядра из диоксида кремния. Нарботаны укрупненные лабораторные партии продуктов, переданные для испытаний в заводских условиях. Синтезирован противокоррозионный оболочковый пигмент, показано его противокоррозионное действие в электролите.

Ключевые слова: оболочковые пигменты, оксид цинка, диоксид кремния.

SYNTHESIS OF CORE-SHELL ZINC OXIDE

M.A. Gavrilov, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – **E.A. Indeikin**, Candidate Of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The technical properties of zinc oxide and silica of various origins have been examined. A mechano-chemical synthesis of core-shell pigment using silica as a core was developed. The lab-scale batches were produced and transferred for factory testing. An anti-corrosive core-shell pigment has been synthesized. Its anti-corrosive effect in electrolyte is shown.

Keywords: shell pigments, zinc oxide, silica.

Оболочковые пигменты и наполнители, представляющие собой инертное ядро с осажденной на нем оболочкой, являются более экологичными и менее дорогостоящими материалами по сравнению с традиционными [1, 2].

Целью данной работы являлся синтез и изучение свойств оболочковых активаторов серной вулканизации каучука и белого противокорро-

зионного пигмента. Для получения таких продуктов мы использовали механохимический синтез с использованием диссольвера и погружного бисерного диспергатора, работающего в режиме атритора.

Были синтезированы белые оболочковые пигменты с использованием различных видов диоксида кремния.

Содержание оксида цинка, водорастворимых солей у всех синтезированных образцов практически одинаковы. Частицы готовых продуктов образуют агрегаты, размеры которых практически равны.

Наблюдается заметное повышение кроющей способности у образцов с ядром из биогенного диоксида кремния и образцов с добавлением диоксида титана. Разбеливающая способность практически у всех образцов значительно превосходит оксид цинка.

Согласно результатам исследований, проведенных на кафедре «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов», опытный продукт потенциально может использоваться в качестве первичного активатора серной вулканизации резиновых смесей на основе натурального каучука.

Был синтезирован белый противокоррозионный пигмент и проведены поляризационные исследования стали, погруженной в его водную суспензию. Катодные и анодные поляризационные кривые приведены на рис. 1.

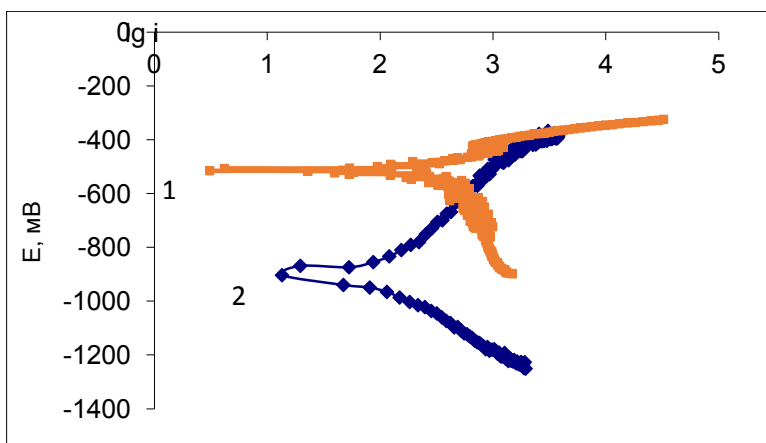


Рис. 1. Поляризационные кривые стали в растворе хлорида натрия:
1 – в контрольном растворе; 2 – в растворе с добавлением оболочкового противокоррозионного пигмента

Вывод

В результате проведённых исследований показана возможность синтеза оболочковых пигментов и дальнейшего использования их как активаторов серной вулканизации каучука или противокоррозионных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермилов П. И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев: Учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1987. 8 с.
2. *Индейкин Е.А.* Пигментированные лакокрасочные материалы / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1986. 25 с.

СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ

Я.А. Гибез, Е.А. Индейкин

Научный руководитель – **Е.А. Индейкин**, канд. хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Исследована возможность получения железооксидных пигментов с использованием пиролизата рисовой шелухи и высокодисперсной шунгитовой породы как углеродсодержащего восстановителя.

***Ключевые слова:** железооксидные пигменты, пиролизат, шунгитовые породы.*

SYNTESYS OF PIGEMNTS WITH CARBONACEOUS SILICIUM OXIDE

Y.A. Gibezh, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – **E.A. Indeikin**, Candidate Of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The possibility of iron oxide obtaining pigments using rice husk pyrolysate and highly dispersed schungite rock as a carbon-containing reductant was investigated.

***Keywords:** iron oxide pigments, pyrolisate, shungite rock.*

В технологии неорганических пигментов есть процессы, связанные с необходимостью проведения окислительно-восстановительных процессов. В частности, при получении магнитных оксидов железа и черных железооксидных пигментов. Нами предложено использовать в качестве восстановителя углерод, содержащийся в некоторых природных минералах, а также в пиролизате рисовой шелухи, содержание углерода в ней – 66,19 %. Их спектры диффузного отражения приведены на рис 1.

Одним из возможных способов применения является получение магнитных железооксидных пигментов: гамма - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

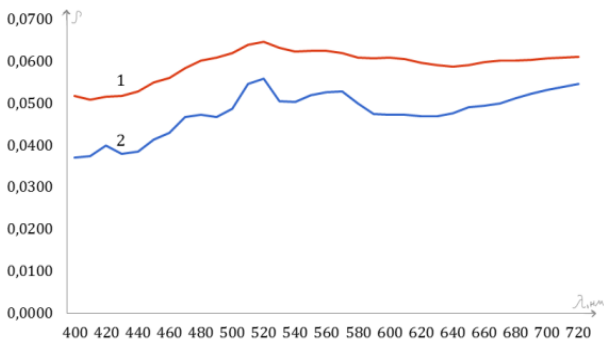
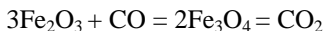


Рис. 1. Спектры диффузного отражения углеродсодержащих оксидов кремния:
1 – таурит; 2 - пиролизат

Реакции, протекающие в процессе восстановления гетита и гематита:



Синтезы проводились при температурах 750, 400, 550 °С. Для придания возможных прогивокоррозионных свойств пигментам, с ионообменным механизмом действия в ряде синтезов проводилась механохимическая прививка к поверхности частиц гидроксида кальция.

Получены спектры отражения синтезированных образцов, приведенные на рис. 2.

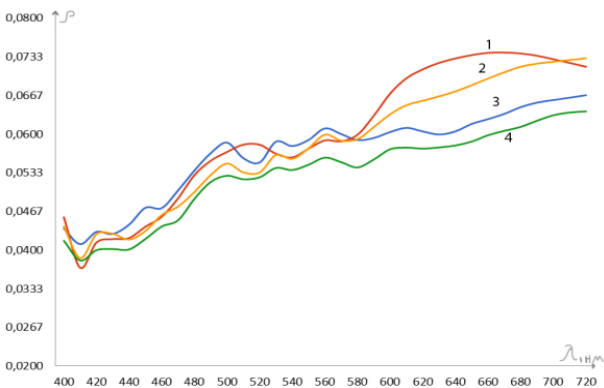


Рис. 2. Спектры диффузного отражения синтезированных образцов:
1 - синтез при 750 °С с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 - синтез при 400 °С с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 - синтез при 550 °С с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 4 - синтез при 750 °С

Исследована возможность получения магнитных железоксидных пигментов с использованием в качестве восстановителя высокодисперсного таурита марки ТСД-20. Таурит это один из минералов шунгитовой породы. Её свойства определяются двумя факторами: во-первых, свойствами шунгитового углерода, во-вторых, структурой породы, соотношением углерода и силикатов. Содержание углерода в испытуемом образце таурита 8,7 %.

Синтезы проведены при температурах 950 и 650 °С. Получены кривые отражения синтезированных образцов (рис. 3)

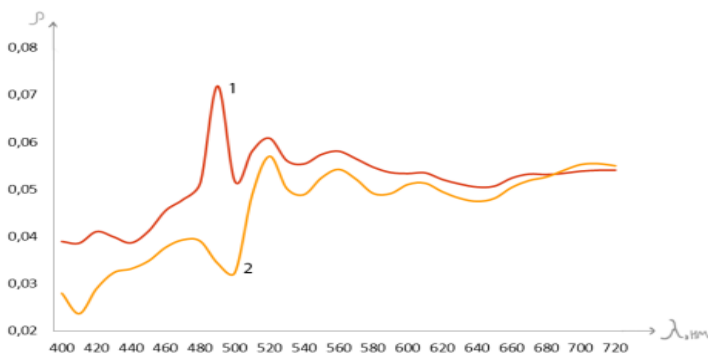


Рис. 3. Спектры диффузного отражения синтезированных образцов на основе таурита:

1 - синтез при 950 °С; 2 - синтез при 650 °С

В результате исследований установлена возможность использования углеродсодержащих минералов в качестве восстановителя и компонентов новых железоксидных пигментов.

ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ

А.А. Сергеева, Е.А. Индейкин

Научный руководитель – **Е.А. Индейкин**, канд. хим. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Получены неорганические противокоррозионные пигменты ионообменного действия на основе аморфного диоксида кремния. Изучены противокоррозионные и другие технические свойства синтезированных пигментов. Определена эффективность действия пигментов в противокоррозионных покрытиях.

Ключевые слова: аморфный диоксид кремния, противокоррозионные пигменты, pH водной вытяжки, маслосмкость, водорастворимые соли, электрохимический импеданс.

PIGMENTS BASED ON THE AMORPHOUS SILICON OXIDE

A.A. Sergeeva, E.A. Indeikin

Scientific Supervisor – **E.A. Indeikin**, Candidate of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The ion-exchange action of inorganic anticorrosive pigments based on the amorphous silica were obtained. Anticorrosive and other technical properties of the synthesized pigments were studied. The efficacy of the action of pigments on corrosion-resistance coatings was determined.

Keywords: amorphous silicon dioxide, anticorrosive pigments, pH water extract, oil absorption, water soluble salt, electrochemical impedance.

Противокоррозионный пигмент способен понижать интенсивность коррозионного процесса на границе металлическая подложка – покрытие как сам по себе, так и за счет уменьшения диффузии коррозионных веществ (например, кислорода, воды, коррозионно-активных газов) из окружающей среды к подложке [1].

Для лакокрасочной индустрии актуальной задачей на сегодняшний день остается разработка противокоррозионных пигментов, которые обладают низкой стоимостью и токсичностью. Доступным сырьем для получения неорганических ионообменных пигментов является продукт переработки риса, содержащий до 99 % аморфного диоксида кремния. Отходы после переработки риса являются доступным и дешевым источником аморфного оксида кремния, который может быть использован для получения ионообменных противокоррозионных пигментов.

Цель данной работы – это получение противокоррозионных пигментов из аморфного диоксида кремния, изучение свойств этих пигментов и эффективность действия в покрытиях.

Получен ряд неорганических ионообменных противокоррозионных пигментов с использованием в качестве ядра частиц биогенного диоксида кремния [2], и поверхностью насыщенной ионами кальция, внедрёнными в результате механохимического синтеза, что обеспечивает ионообменный механизм противокоррозионного действия пигмента. В качестве ядра возможно использование белой сажи.

В табл. 1 приведены некоторые технические свойства полученных пигментов.

Таблица 1. Основные свойства пигментов

№ пигмента	Ядро / модификатор	рН водной вытяжки	Содержание водорастворимых солей, %	Маслоемкость, г/100 г	Электропроводность, μS
1	$\text{SiO}_2 / \text{Ca}(\text{OH})_2$	7-8,5	1,34	50-60	27,4
2	$\text{SiO}_2 / \text{MgO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$		1,39		25,9
3	$\text{SiO}_2 / \text{ZnO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$		1,41		22,4
4	Белая сажа/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$		1,66		89,7

Из табличных данных видно, что рН всех пигментов находится в диапазоне от 7 до 8,5. Высокая маслоемкость пигмента, полученного из белой сажи, свидетельствует о том, что сушка пигментной пасты сопровождается значительной агломерацией частиц. Сравнительно высокая электрическая проводимость водной суспензии этого пигмента говорит о высоком содержании водорастворимых солей.

Противокоррозионные свойства покрытий проявляются в электрохимических процессах, происходящих под лакокрасочным покрытием на границе металл – пленка [3]. С использованием лакокрасочных материалов на основе эпоксидных олигомеров, наполненных диоксидом титана и красным железистым пигментом, была проверена эффективность

противокоррозионного действия исследуемых пигментов [2]. Такая эффективность пигментов оценивалась спектроскопией электрохимического импеданса, так как этот метод относится к быстрому способу определения противокоррозионных свойств покрытий [4]. На рис. 1 приведен спектр электрохимического импеданса для покрытий, наполненного диоксидом титана и красным железистым пигментом без добавки (1) и с добавками (2-4) в рецептуры грунтов образцов синтезированных нами неорганических ионообменных противокоррозионных пигментов.

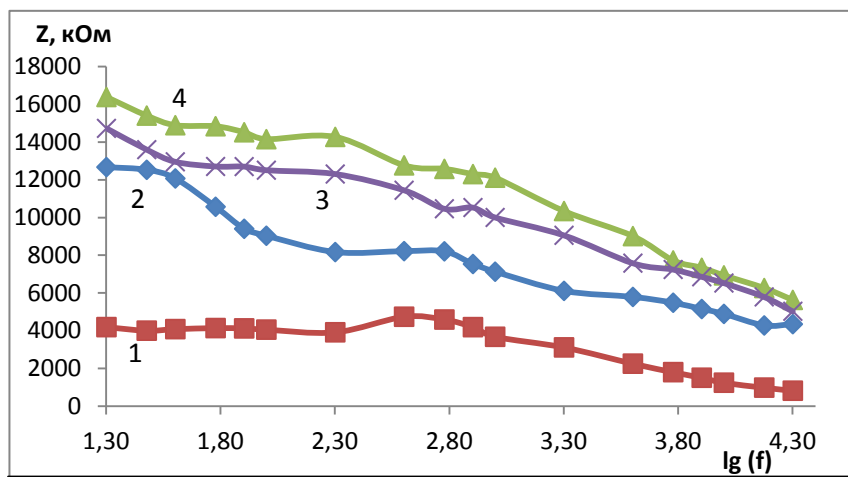


Рис. 1. Спектры электрохимического импеданса покрытий на основе водоразбавляемого эпоксидного олигомера:

1 - без добавки; 2, 3, 4 – с различными добавками противокоррозионных пигментов

Из рисунка видно, что покрытия, наполненные противокоррозионными пигментами, имеют более высокие значения электрохимического импеданса, чем покрытие без противокоррозионного пигмента. Это свидетельствует о том, что синтезированные ионообменные пигменты проявляют эффективное противокоррозионное действие в составе лакокрасочного покрытия.

Защитное действие синтезированных пигментов оценивали по скорости коррозии стали [5].

Вывод

Получены неорганические ионообменные противокоррозионные пигменты с различным наполнением, которые замедляют коррозионные процессы на границе металл- покрытие. Определены основные свойства

синтезированных пигментов и эффективность действия в противокоррозионных лакокрасочных покрытиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев: Учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1987. 8 с.
2. Заявка на патент 2018110821/05 от 27.03.2018. МПК С09С 3/00. Оболочковый противокоррозионный пигмент / Е.А. Индейкин, А.А. Ильин, М.В. Скопинцева, И.В. Голиков, Ю.М. Горовой, И.Г. Кольцов, А.А. Чанаева.
3. *Индейкин Е.А.* Пигментированные лакокрасочные материалы / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1986. 25 с.
4. ASTM B 457 – 67. Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum. USA, 2003. 1 p.
5. *Сергеева А.А.* Синтез противокоррозионных пигментов на основе аморфного диоксида кремния / А.А. Сергеева, И.Г. Кольцов // XII конкурс проектов молодых ученых: тез. докл. М.: РХТУ им. Менделеева, 2018. 66 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ В СРАВНЕНИИ С НИКЕЛЕВЫМИ

Д.О. Губанова, Е.С. Соболева

Научный руководитель - **Е.С. Соболева**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проведены сравнительные испытания на коррозионную стойкость никелевых и никельфторопластовых покрытий, полученных при различных плотностях тока, и в качестве метода исследования коррозии был выбран метод определения пористости. Отмечено, что включение фторопласта в покрытие значительно снижает пористость.

Ключевые слова: фторопласт, электролит, пористость, коррозия.

THE CORROSION PROPERTIES OF NICKELIFEROUS COATINGS IN COMPARISON WITH THE SAME OF NICKEL STUDY

D.O. Gubanova, E.S. Soboleva

Scientific Supervisor - **E.S. Soboleva**, Candidate of Technical Sciences
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Nickel and nickel-fluoroplastic coatings comparative tests for the corrosion resistance estimating of obtained by different current densities were carried out. For porosity determine the method for studying corrosion was chosen. It is noted that the inclusion of PTFE to the coating significantly reduces the porosity

Keywords: fluoroplast, electrolyte, porosity, corrosion.

Современной промышленности все большее количество требуется гальванических покрытий, обладающими и новыми функциональными свойствами, но также разработка и коррозионностойких покрытий взамен кадмиевых и хромовых. В последнее время интенсивно разрабатываются технологии электролитического нанесения композиционных электролитических покрытия (КЭП) на основе различных металлов [1], способных увеличить коррозионную стойкость изделий. Наиболее перспективными являются КЭП на основе никеля, содержащие в качестве второй фазы - фторопласт.

На сегодняшний день особое место среди гальванических композитов занимают металлополимерные, а в частности металлофторопласты, которые обладают рядом характеристик, свойственных как металлам (прочность, износостойкость), так и фторполимерам (уплотнительная способность, антиадгезионность и антипригарность). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения. Поэтому применение многослойного никелевого покрытия с наполнителем, особенно с фторопластом, позволяет несколько снизить толщину слоя никеля, которая обеспечивала бы беспористое покрытие. Пористость обычно называют едва ли не основным свойством покрытий, считая ее ответственной за коррозионную стойкость осадков металлов и сплавов.

Целью настоящих исследований явилось получение никельфторопластовых беспористых покрытий на стальных изделиях. И сравнение пористости матовых и блестящих никелевых покрытий и никельфторопластовых, полученных при различных режимах электроосаждения. Для нанесения никельфторопластовых покрытий готовили суспензии на основе водной дисперсии сополимера тетрафторэтилена с этиленом и сульфатно-хлоридного электролита никелирования Уоттса, при этом в него вносили расчетное количество полимерной дисперсии и осуществляли диспергирование на магнитной мешалке ММ-3М в течение одного часа.

Концентрация компонентов в сульфатно-хлоридном электролите никелирования Уоттса составляла, г/дм³: NiSO₄×7H₂O – 200–250; NiCl₂×6H₂O – 25–30; H₃BO₃ – 25–30. Условия pH = 4,5–5,5, t = 20–25 °C

Пористость полученных покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, основанным на взаимодействии основного металла с соответствующим реагентом в местах пор, сопровождающемся образованием окрашенных соединений. В качестве реагента использовали: калий железосинеродистый 10 г/л; натрий хлористый 20 г/л. Время выдержки 10 мин [2]. На рис. 1 представлена фотография блестящего никелевого покрытия. Видно, что глубина пор пронизывает все покрытие и достигает стальной подложки.



Рис. 1. Видимые под микроскопом поры блестящего никелевого покрытия

Таблица 1. Покрытие блестящим никелем на одну толщину при разной плотности тока

$i, \text{A/дм}^2$	Толщина δ , мкм	Пористость n
0,5	15	2,3
1,0	15	6,5
1,5	15	7,6
2,0	15	4,7
2,5	15	5,3
3,0	15	15,6
3,5	15	4,6
4,0	15	6,4

Таблица 2. Покрытие никельфторопластом на одну толщину при разной плотности тока

$i, \text{A/дм}^2$	Толщина δ , мкм на одну сторону	Пористость n
0,5	15	1,06
1,0	15	1,3
1,5	15	1,75
2,0	15	0,8
2,5	15	1,6
4,0	15	1,0

Сравнение табличных результатов (табл. 1 и 2) позволяет нам сделать предположение, что фторопластовые покрытия являются почти беспористыми. И согласно В.И. Балакай [3] наличие фторопласта дисперсностью 0,1-0,5 мкм в электролите позволяет электроосаждать композиционное покрытие с высокой коррозионной стойкостью. Увеличение коррозионной стойкости происходит за счет изменения структуры осадка, что приводит к улучшению физико-химических свойств, а также за счет того, что фторопласт, который не успел полностью зарости на поверхности покрытия, снижает электрохимическую коррозию никеля. Снижение коррозии происходит в результате уменьшения истинной площади никеля на поверхности изделия, а также в результате того, что фторопласт, обладая высоким поверхностным натяжением, как бы "отталкивает" воду, а электрохимическая коррозия протекает только при наличии на поверхности металла пленки электропроводящей жидкости.

Таким образом, в процессе исследований было определено, что введение фторопласта в металлическую матрицу (никель) снижает пористость покрытий, и тем самым, увеличивает их коррозионную стойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 270 с.
2. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника, 1976. 253 с.
3. Свойства композиционного покрытия цинк-бор-фторопласт / А.А. Старунов, В.В. Иванов, И.Н. Щербаков, В.И. Балакай // Современные наукоемкие технологии. 2015. №8

ДЕКОРАТИВНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОТДЕЛКА ХУДОЖЕСТВЕННОГО ИЗДЕЛИЯ СЕРЕБРОМ ИЗ БЕСЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

И.А. Гунбин, Е.С. Соболева

Научный руководитель - **Е.С. Соболева**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Разработан бесцианистый электролит серебрения и исследованы его параметры, определены оптимальные параметры процесса, при которых было покрыто старинное декоративное церковное изделие, обладающее полублестящей поверхностью и хорошей адгезией к латуни.

Ключевые слова: электролит серебрения, бесцианистый, покрытие серебром, декоративная электрохимическая обработка.

FINISHING ELECTROCHEMICAL DECORATION OF ARTIFACT WITH NON-CYANIDE SILVERING ELECTROLYTE

I.A. Gunbin, E.S. Soboleva

Scientific Supervisor - **E.S. Soboleva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

The non-cyanide silvering electrolyte was developed and its process parameters were investigated, the optimal process parameters while an ancient decorative church artifact with a semi-shiny surface and good adhesion to brass was covered.

Keywords: silvering electrolyte, non-cyanide, silver plate, decorative electrochemical machining.

Способ нанесения серебряных покрытий на художественные изделия из цветных металлов известен издревле. В то время, для нанесения из серебра, а это где-то XVIII век использовали соединения серебра с ртутью в виде амальгамы, которая наносилась на изделия. Затем ртуть легко удалялась нагреванием, а серебро соединялось с покрываемым металлом [1]. Дальнейшее развитие с точки зрения разработки процессов серебрения привело к открытию цианистых электролитов. Высокая вредность заставляла многих гальваностегов работать над изобретением способа

замены такими электролитами, которые были бы безвредны для здоровья человека и не уступали бы по эффективности цианистым.

Целью моей работы являлась разработка бесцианистого электролита с целью получения полублестящих покрытий с хорошими адгезионными свойствами, минуя стадию амальгамирования. Так как все другие бесцианистые электролиты, такие как: на основе йодистого калия, на основе пиррофосфорного натрия и аммиака требуют этой подготовки. Обработка амальгамы, а это соединения с ртутью, которые очень токсичны.

Поэтому целью данного исследования явилось проведение обзора существующих бесцианистых электролитов и выбор конкретного для отработки технологии процесса нанесения покрытия серебром. Для исследования были выбраны железисто-синеродисто-роданистые электролиты, которые имели различный способ приготовления. Приготовление электролитов проводилось с использованием хлористого серебра и нитрата серебра. Замечено, что электролиты на основе нитрата серебра имеют более компактную мелкокристаллическую структуру, что привело к получению полублестящих покрытий даже без введения блескообразователей.

В результате исследований выяснили оптимальный диапазон плотностей тока, при которых получают качественные покрытия с использованием ячейки Хулла. Он варьировался в диапазоне 0,2–0,8 А/дм². Изучено влияние температуры на качество серебряного покрытия и плотность тока. Отмечено, что с повышением температуры можно работать при более высоких плотностях тока (до 1,5 А/дм²), что приводит к интенсификации процесса. Определена работоспособность электролита по получению качественных осадков. Данный электролит хорошо зарекомендовал себя на образцах из меди и латуни и был выбран для покрытия художественного и декоративного изделия относящегося к церковной тематике.

Изделие было выполнено из латуни, но, как известно из справочников по гальванопокрытиям [2], для каждого материала необходима подготовка, перед нанесением основного покрытия. Для латуни она заключалась в следующем: так как изделие относится к началу XX века на его поверхности за это время, скопилось большое количество жировых загрязнений. Поэтому обезжиривали и в органических растворителях и химически в щелочном составе, содержащем едкий натр 400-600 г/л и натрий азотнокислый 100-200 г/л [2]. После тщательной промывки производили блестящее травление в следующем составе (г/дм³):

Кислота серная..... 750-850;

Кислота азотная..... 50-70;

Кислота соляная..... 0,8-1,2.

Производили двукратную обработку в течение 15-20 секунд. В результате поверхность приобрела блестящий вид. Затем наносили основной слой серебра, минуя операцию амальгамирования в составе (г/л):

Серебро азотнокислое..... 25-30

Калий железистосинеродистый.....50-100

Карбонат калия.....30-60

Калий роданистый.....100

Температура электролита 20-25 °С, при плотности тока 0,8 А/дм². В результате проведенной работы изделие приняло красивый полублестящий, серебристый вид, который отвечает эстетическим свойствам (рис. 1).



Рис. 1. Художественное изделие, покрытое серебром

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Одноралов Н.В.* Декоративная отделка скульптуры и художественных изделий из металла: Учеб. пособие. М.: Изобраз. искусство, 1989. 208 с.
2. *Мельников П.С.* Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 296 с., ил.

О КОРРЕЛЯЦИИ ЗНАЧЕНИЙ КАЛИБРА ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ С ПОКАЗАТЕЛЯМИ МИКРОТВЁРДОСТИ

Т.Н. Ефимова, А.В. Павлов

Научный руководитель – **А.В. Павлов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

С ростом калибра покрытия никель-вольфрам значения показателя микротвёрдости монотонно возрастают. При увеличении содержания вольфрама в покрытии значения микротвёрдости растут.

***Ключевые слова:** электрохимическое покрытие, микротвёрдость, никель, вольфрам.*

THE CORRELATION OF NICKEL-TUNGSTEN COATINGS WITH INDICATORS OF MICROHARDNESS CALIBRE VALUES

T. N. Efimova, A. V. Pavlov

Scientific Supervisor – **A. V. Pavlov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

With the growth of nickel-tungsten coatings calibre the value of the microhardness increases monotonically. As the tungsten content of the coating increases the microhardness values are increasing, too.

***Keywords:** electrochemical coating, microhardness, nickel, tungsten.*

Покрытия из вольфрама придают изделиям антифрикционные, жаростойкие и радиационно-защитные свойства при работе в агрессивных средах. Вольфрамовые покрытия можно получать из расплавленного металла и распылением металла по способу Шоппа, но в том и другом случае наблюдается значительный разброс калибра покрытия.

Количественные электрохимические вольфрамовые покрытия на сплавах железа из водных растворов получить не возможно, так как после образования катодного осадка калибром до 1 микрометра, процесс

выделения вольфрама заканчивается и на катоде начинается интенсивно выделяться водород.

Электрохимические покрытия заданного калибра, содержащие вольфрам, можно получать в виде сплава, например, с никелем [1].

В данной работе представлены результаты получения электрохимического покрытия никель-вольфрам различного калибра из цитратного электролита с растворимыми и нерастворимыми анодами.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученных на дифрактометре ARLX'Tra, независимо от используемых анодов, электрохимическое покрытие никель-вольфрам представляет собой твердый раствор вольфрама в никеле: $Ni_{(1-x)}W_x$. Однако при использовании нерастворимых анодов из платины величина x находится в диапазоне от $x = 0,02 \div 0,04$, применение растворимых вольфрамовых и никелевых анодов позволяет увеличить содержание вольфрама в никеле до $x = 0,06 \div 0,08$.

Известно, что сплавы $Ni_{(1-x)}W_x$ могут иметь плотную сетку микротрещин, что ограничивает их практическое применение [2]. На рис. 1 представлена фронтальная фотография покрытия с микротрещиной, полученная с использованием сканирующего растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i (FEI, Нидерланды), с программно-аппаратным комплексом для энергодисперсионного анализа EDAX (Ametek, США) с тонкопленочным дрейфовым кремниевым детектором Apollo X. Но за счёт использования цитратного электролита и оптимальных условий осаждения [3], содержание кислородсодержащих соединений вольфрама, ответственных за образование микротрещин, согласно данным, полученным на электронном сканирующем двухлучевом микроскопе Quanta 3D 200i, не превышает 1 % ат.

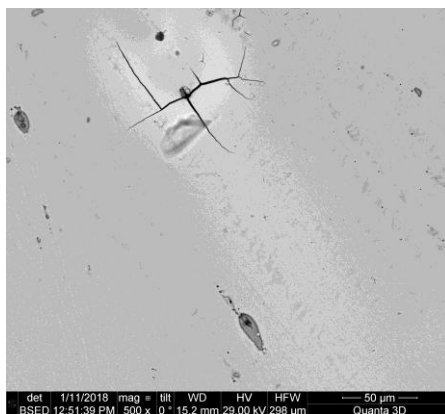


Рис.1. Фронтальная фотография покрытия сплава $Ni_{(1-x)}W_x$ с микротрещиной

Микротвёрдость покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3М прямым индентированием по стандартной методике, описанной в ГОСТ 9450-76, при нагрузке на алмазную пирамиду 100 г. Измерения проводили в 8 точках по всей поверхности образца. За истинное значение принимали среднее арифметическое всех измерений.

Результаты определения микротвердости покрытий показали, что с ростом калибра от 15 до 50 микрометров наблюдается монотонное возрастание значений (от 230 до 285 МПа), не зависимо от использования типов анодов. Использование растворимых анодов, приводящих к росту содержания вольфрама в твёрдом растворе, приводит к возрастанию значений микротвёрдости покрытия в среднем в 1,2-1,4 раза по сравнению с покрытиями, полученными с использованием нерастворимого платинового анода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васько А.Т.* Исследование микротвердости и внутренних напряжений в зависимости от условий получения электрохимических никель-вольфрамовых сплавов / А.Т. Васько, В.П. Шатурская // *Электронная обработка металлов.* №2. 1969–323 с.
2. *Фурмон М.С.* Состав, микротвёрдость и структура покрытий из сплавов Дроздова никель-вольфрам, полученных методом электрохимического осаждения / М.С. Фурмон, А.В. Красилов, Н.Ф. Дроздова // *Вопросы материаловедения.* 2012. № 1(69). С. 74-79.
3. *Подвальная Ю.В.* Влияние материала анодов и добавок на осаждение вольфрама в сплаве с никелем / Ю.В. Подвальная, А.В. Павлов // *Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием.* 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч 1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С. 388. 1 электрон. опт. диск.

ИНДУЦИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМА ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ОГРАНИЧЕНИИ

Т.Н. Ефимова, А.В. Павлов

Научный руководитель – **А.В. Павлов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

При индуцированном электрохимическом соосаждении из водных растворов электролитов сплава Ni-W в условиях диффузионного ограничения возможно выделение металлического никеля на поверхности сплава.

Ключевые слова: электрохимическое соосаждение, сплав, диффузионное ограничение.

INDUCED ELECTROCHEMICAL CO-DEPOSITION OF NICKEL-TUNGSTEN UNDER DIFFUSION LIMITATION

T.N. Efimova, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor – **A.V. Pavlov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

With induced electrochemical co-deposition of Ni-W alloy electrolytes from aqueous solutions under diffusion restriction the metallic Nickel on the alloy surface precipitation is possible.

Keywords: electrochemical co-deposition, alloy, diffusion restriction.

Получение сплава Ni-W представляет интерес из-за его механических свойств, таких как твёрдость или износостойкость, а также как вариант защиты от жестких электромагнитных излучений, включая радиацию. Поэтому этому сплав Ni-W можно рассматривать как замену твёрдому хрому или замену экологически опасному свинцу.

При электроосаждении вольфрама из водных вольфраматных растворов получить металлическую фазу невозможно, так как формируются только слои оксида вольфрама [1].

Электрохимическое осаждение сплава Ni-W возможно только при индуцированном соосаждении, при котором индуцирующий металл (никель) «стимулирует» осаждение менее активного металла (вольфрама).

При исследовании механизма осаждения этого сплава Падлаха и Ландольт [2] предложили модель каталитического электроосаждения. Они показали, что состав сплава Ni-W зависит от отношения концентраций компонентов в электролите, скорости перемешивания и плотности тока электроосаждения. При высокой концентрации сульфата никеля в электролите (1,0 моль/л), низкой концентрации вольфрамата натрия (0,005 моль/л), в присутствии 0,7 моль/л цитрата натрия (pH=7.5) осаждение вольфрама контролировалось диффузией. Содержание вольфрама в осадке не зависит от плотности тока, но возрастает со скоростью перемешивания (диффузионный контроль). При высокой концентрации вольфрамата натрия (0,4 моль / л) и низкой концентрацией сульфата никеля (0,005 моль/л) содержание вольфрама в сплаве слабо возрастает с ростом плотности тока, а состав не зависит от скорости перемешивания. Авторы объяснили эти экспериментальные результаты каталитическим действием цитрата натрия.

Учеными из РХТУ им. Д.И. Менделеева [3] было показано, что сплавы с высоким содержанием вольфрама до 23 ат.% формируются только в присутствии ионов аммония (0,3 моль/л) в водном электролите с суммарной молярной концентрацией сульфата никеля и вольфрамата натрия (0,2 моль/л). Ими отмечено, что перемешивание раствора практически не влияет на состав сплава Ni-W.

В данной работе индуцированное соосаждение никель-вольфрамового сплава осуществлялось из цитратного электролита с низкой концентрацией сульфата никеля (0,13 моль/л) и концентрацией вольфрамата натрия - 0,17 моль/л с добавкой лимонной кислоты (0,34 моль/л) с использованием растворимых анодов при диффузионном ограничении на катод из металлизированной ткани.

Оптимальными условиями получения качественного катодного покрытия стал диапазон значений pH от 7 до 10 единиц и плотность тока - 10 А/дм². Образы покрытий, полученные электрохимическим соосаждением сплава Ni-W, в условиях оптимума, были подвержены анализу с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'Tra. Из дифрактограммы следует, что покрытие представляет собой твердый раствор вольфрама в никеле: Ni_(1-x)W_x. Величина x находится в пределах $x = 0,06 \div 0,08$.

На рис. 1 представлена фотография покрытия, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i (FEI, Нидерланды), с программно-аппаратным комплексом для энергодисперсионного анализа EDAX (Ametek, США) с тонкопленочным дрейфовым кремниевым детектором Apollo X.

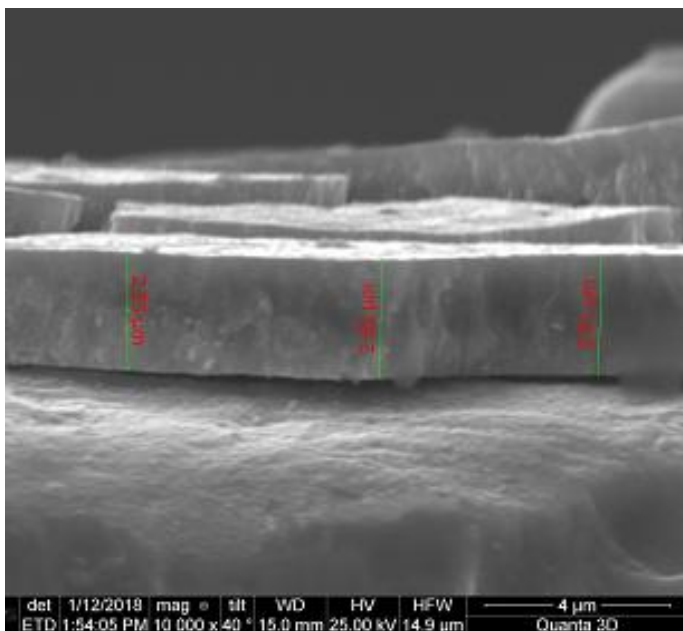


Рис. 1. Фотография сосаждения никель-вольфрам

Из рисунка следует, что на поверхности сплава Ni-W образуется металлическая фаза чистого никеля, которая появляется в условиях диффузионного ограничения, связанного с недостатком вольфрама для сплавообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brenner S.S.* Oxidation of iron-molybdenum and nickel-molybdenum alloys // *Journal of the Electrochemical Society*. 1955. Ю2. N 1. 7-15.
2. *Podlaha E.J.* Induced codeposition An experimental investigation of Ni-Mo allors / *E.J. Podlaha, D. Landolt* // *Journal of the Electrochemical Society*. 1976. 144 (5). P. 1672-1680.
3. Электроосаждение сплавов Ni-W из цитратных растворов / О.Г. Пуровская, Л.И. Степанова, Л.С. Ивашкевич, В.В. Свиридов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1977. №1. С. 24-31.

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНОГО БИТУМА НА ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

А.Р. Калашян, И.В. Голиков

Научный руководитель – **И.В. Голиков**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается процесс возможного модифицирования нефтяного битума полиэтилентерефталатом с целью придания битуму таких свойств, как износостойкость, водостойкость.

***Ключевые слова:** нефтяной битум, полиэтилентерефталат, модифицирование, полимер, гомогенность, концентрация.*

THE IMPACT OF BITUM ON THE PHASE AND THE PHYSICAL STATE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

A.R. Kalashyan, I.V. Golikov

Scientific Supervisor – **I.V. Golikov**, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The process of petroleum bitum possible modification with polyethylene terephthalate in order to impart wear and water resistance to bitum is considered.

***Keywords:** petroleum bitum, polyethylene terephthalate, modification, polymer, homogeneity, concentration.*

Полимерные материалы находят широкое применение в создании различных композиционных материалов, придавая им различные целевые свойства (физико-механические, гидрофобные и т.д.). Проблема утилизации полимерных отходов, в том числе и полимеров бытового назначения, создает важную экологическую задачу - их переработку и вторичное использование. Возможным вариантом применения полимерных отходов является их использование в качестве наполнителей в различных композиционных материалах [1].

Настоящее исследование посвящено изучению влияния нефтяного битума на фазовые и физические состояния полиэтилентерефталата. Ос-

новная проблема полимерной модификации дорожного битума – резкое увеличение вязкости битума при введении полимеров.

Одним из вариантов улучшения свойств битума, является введение в битум кристаллизующихся полимеров [3]. Полимеры могут существовать в двух фазовых состояниях – *аморфном* и *кристаллическом*. Температурные интервалы фазовых и физических состояний определяют комплекс механических свойств.

В настоящей работе в качестве полимерной добавки предлагается использовать полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Использование этого полимера обусловлено доступностью сырья (утилизация отходов), отличными физико-механическими свойствами (прочность, эластичность, светостойкость и влагостойкость).

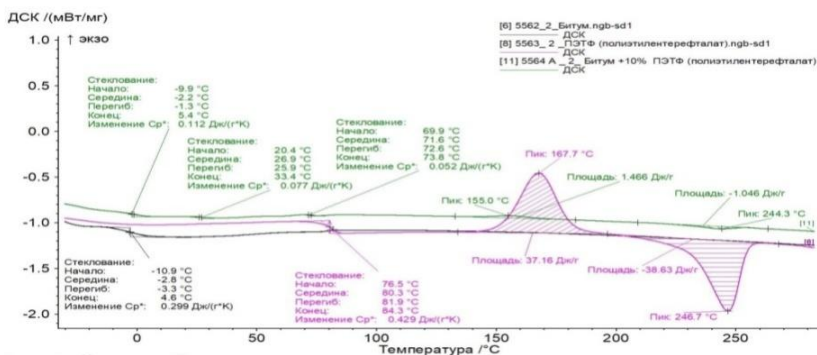


Рис. 1. Термограммы битума, 100 % ПЭТФ, битума с 10 % ПЭТФ

На рис. 1 представлены термограммы битума (кривая 6), полимера ПЭТФ (кривая 8) и битума с добавлением 10 % мас. ПЭТФ (кривая 11), сделанные методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC 200 Phox ф. NETZSCH [3]. Образцы были исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), заключающимся в регистрации тепловых эффектов, происходящих в исследуемом образце при нагревании с постоянной скоростью, в сравнении с эталоном (в данном случае - пустым тиглем). Для битума фазовые переходы в интервале температур от 0 до 300 °С отсутствуют, а для ПЭТФ (кривая 8) четко обозначаются три перехода. Первый в диапазоне температур 69,9 – 73,8 °С, соответствующий температуре стеклования. Второй в области 150 – 200 °С, где происходит кристаллизация полимера. Третий переход идет с поглощением тепловой энергии и начинается в районе 200 °С и заканчивается при 260 °С, что соответствует температурному интервалу плавления полимера.

Из данных рис. 1 были определены зависимости степени влияния битума на ряд свойств полимера (температура стеклования, плавления и кристаллизации). Была установлена предельная концентрации полиэтилентерефталата (15 % мас.), которую можно ввести в расплав дорожного битума при $t_{пл}$ полимера, при которой система битум–полимер остается макрогомогенной. Эластичность системы терялась при концентрациях больших, чем 20 % мас. образцы трескались.

Приведенные данные термографического анализа позволяют оценить степень влияния концентрации битума в смеси с полимером на его фазовые переходы. Как видно из представленных данных (см. рис.1), присутствие битума в композиции с ПЭТФ снижает величину $t_{ст}$, $t_{кр}$, $t_{пл}$ полимера. Так, например, чистый полиэтилентерефталат (100 %) имеет начальную температуру стеклования 81,9 °С. Введение 10 % мас. ПЭТФ снижает температуру стеклования смеси до 72,6 °С. Эти данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Температуры фазового перехода битума, битума с 5, 10, 15 % мас., чистого ПЭТФ (100 %)

Композиция битум- ПЭТФ	Температура, °С		
	Стеклования	Кристаллизации	Плавления
Битум	-3,3	–	–
Битум +5 % ПЭТФ	–	–	–
Битум +10 % ПЭТФ	72,6	155,0	244,3
Битум +15 % ПЭТФ	70,5	150,0	234,0
100 % ПЭТФ	81,9	167,7	246,7

Водостойкость является одним из основных физико-механических параметров асфальтобитумных смесей. Вода проникает в битумные поры, а в период заморозков кристаллизуется, тем самым расширяясь и разрушая битумный слой. Это негативно сказывается на целом ряде физико-механических свойств. Теоретически было предсказано понижение скорости водопоглощения данной системой в зависимости от концентрации введенного полиэтилентерефталата.

Подложки обезжиривались, взвешивались и на их поверхность наносились различные смеси битума с полиэтилентерефталатом с различной концентрацией последнего. Затем пластинки просушивались фильтровальной бумагой и взвешивались [4]. Были построены кривые роста массы образца на подложке и определены скорости поглощения воды. Данные представлены на рис 2.

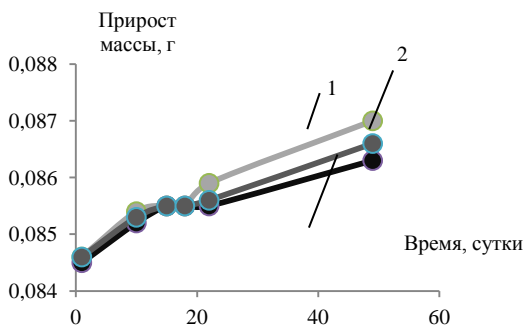


Рис 2. Зависимость прироста массы воды в образце от времени.
Концентрация полимера в битуме, %: 1 - 0; 2 - 15; 3 - 20

Как видно из представленных данных, наличие полимерной дисперсии в битуме приводит к уменьшению водопоглощения: введение 20 % мас. полимера в битум снижает на 30 % водопроницаемость битумно-связующего.

В принятых экспериментальных условиях полимер совместим с битумом, о чем свидетельствует чувствительность температуры стеклования, кристаллизации, плавления. Модифицирование битума полиэтилентерефталатом значительно снижает водопоглощение системы битум-полимер. Полученные результаты позволяют использовать полиэтилентерефталат для модифицирования битума с целью улучшения физико-механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин В.В. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами [Электронный ресурс] / В.В. Калинин, А.Ф. Масюк, Т.С. Худякова. Режим доступа: <http://library.stroit.ru/articles/bitum/index>
2. Пат. 3701741 США. Purification of impure scrap poly(ethylene terephthalate) / Meyer Max F. JR., Combs Robert L., Wooten Willis C. JR; Eastman Kodak CO. Заяв. 01.02.1971; опубл. 31.10.1972.
3. ГОСТ Р 56724-2015 (ISO 11357-3:2011). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Ч. 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации.
4. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977. 238 с.

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА САМАРИЯ (III)

Е.Н. Клинова, М.Е. Карякин, Ю.Г. Галяметдинов

Научный руководитель – **Ю.Г. Галяметдинов**, д-р хим. наук,
профессор

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Проведены исследования возможности плазмонного усиления люминесценции мезогенного комплекса $Sm(CPDk_{5.5})_3BPhen$ с помощью серебряных наноструктурных пленок, обладающих поверхностным плазмонным резонансом. Достигнуто максимальное 3-кратное усиление интенсивности люминесценции и 4-кратное изменение скорости излучательного перехода комплекса $Sm(CPDk_{5.5})_3BPhen$.

Ключевые слова: *поверхностный плазмонный резонанс, комплекс самария (III), усиление люминесценции.*

PLASMON ENHANCED LUMINESCENCE OF THE MESOGENIC SAMARIUM (III) COMPLEX

E.N. Klinova, M.E. Karyakin

Scientific Supervisor – **Yu.G. Galyametdinov**, Doctor of Chemical
Sciences, Professor

Kazan National Research Technological University

The possibility of plasmon amplification of the luminescence of the mesogenic $Sm(CPDk_{5.5})_3BPhen$ complex was studied using silver nanoisland films with surface plasmon resonance. A maximum 3-fold increase of the luminescence intensity and a 4-fold change of the rate of the radioactive transition of the $Sm(CPDk_{5.5})_3BPhen$ complex have been achieved.

Keywords: *surface plasmon resonance, samarium (III) complex, luminescence enhancement.*

В настоящее время интенсивно ведутся теоретические и экспериментальные исследования в области усиления эффективности люминесценции соединений лантаноидов. Среди наиболее перспективных методов является использование поверхностных плазмонов наноструктур бла-

городных металлов. Плазмонные наноструктуры могут существенно изменять фотофизические свойства любого люминофора вокруг себя. При наличии комплексов лантаноидов вблизи плазмонных структур, локализованное электромагнитное поле поверхностного плазмона может взаимодействовать с соединением лантаноида, увеличивая эффективность люминесценции при неизменной интегральной интенсивности возбуждения. Однако из-за специфического характера поверхностного плазмона, металлические наноструктуры, на расстояниях менее 10 нм, могут уменьшать люминесценцию хромофора. Поэтому для уменьшения эффекта гашения и усиления эффективности люминесценции используют спейсеры для отделения хромофора от наноструктур. В качестве спейсера используются диэлектрики, полимеры, белки и т.д. С другой стороны, наличие диэлектрического слоя (спейсера) между люминесцентным материалом и металлическими наноструктурами значительно усложняет технологию создания электролюминесцентных устройств с люминесценцией, усиленной поверхностным плазмоном.

В настоящей работе проведено исследование возможности плазмонного усиления люминесценции мезогенного комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{BPhen}$ с помощью серебряных nanoостровковых пленок, обладающих поверхностным плазмонным резонансом. Особенности строения мезогенных соединений лантаноидов (III), позволяют получать тонкие малодефектные пленки, в которых достигается оптимальное расстояние между излучающим ионом и плазмонной структурой, обеспечивающее усиление эффективности люминесценции без использования вспомогательных диэлектрических материалов и спейсеров.

Синтез мезогенного комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{BPhen}$ проводили по методике, разработанной ранее в нашей группе [1-3]. Наноструктуры серебра были получены методом низкоэнергетической высокодозовой ионной имплантации поверхности кремниевой подложки. Полученные пленки серебра имели пик поверхностного плазмонного резонанса в области 420 нм. На полученные наноструктуры методом напыления при вращении были нанесены тонкие пленки комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{BPhen}$ различной толщины из растворов в толуоле с различной концентрацией (от 0,1 до 20 мг/мл), без использования дополнительных диэлектрических слоев и спейсеров. Были исследованы оптические и люминесцентные свойства, а также кинетика затухания люминесценции полученных материалов.

Было установлено, что полученные наноструктуры серебра эффективно усиливают люминесценцию пленок комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{BPhen}$, полученных из растворов в толуоле с концентрациями от 1 мг/мл до 20 мг/мл (рис. 1). Максимальное 3-кратное усиление интенсивности люминесценции и 4-кратное изменение скорости излучательного перехода

комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{VPhen}$ было обнаружено в пленке, полученной из раствора в толуоле с концентрацией 7,5 мг/мл.

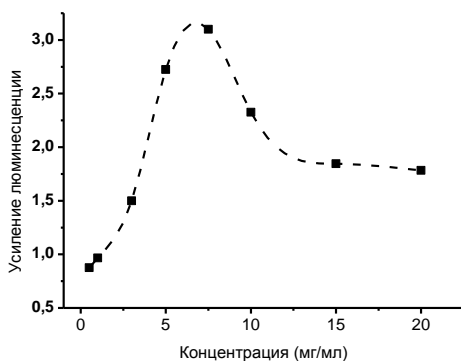


Рис. 1. Зависимость фактора усиления люминесценции комплекса $\text{Sm}(\text{CPDk}_{5.5})_3\text{VPhen}$ от концентрации

Пленки, полученные из растворов с концентрациями комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ от 0,1 мг/мл до 1 мг/мл, имели меньшую интенсивность по сравнению с контрольным образцом, что может быть связано с тушением люминесценции из-за малой толщины пленок комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №18-13-00112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Influence of $\text{Eu}(\text{III})$ complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends / A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, A.S. Krupin, K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // *Inorganic chemistry*. 2017. Т. 56, №. 11. P. 6067-6075.
2. Influence of Lewis Bases on the Mesogenic and Luminescent Properties of Homogeneous Films of Europium (III) Tris (β -diketonate) Adducts / A.A. Knyazev, M.E. Karyakin, K.A. Romanova, B. Heinrich, B. Donnio, Yu.G. Galyametdinov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. Т. 2017, №. 3. P. 639-645.
3. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of $\text{Eu}(\text{III})$ adducts and optical properties of vitrified films formed on their base / A.A. Knyazev, A.S. Krupin, E.Yu. Molostova, K.A. Romanova, Yu.G. Galyametdinov // *Inorganic chemistry*. 2015. Т. 54, № 18. P. 8987-8993.

СИНТЕЗ БЕЛЫХ КЕРНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

И.Г. Кольцов, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин

Научные руководители – **А.А. Ильин**, д-р хим. наук, профессор;
Е.А. Индейкин, канд. хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Синтезированы белые керновые пигменты на основе природного аморфного диоксида кремния (ядро) и диоксида титана (оболочка). Белизна некоторых синтезированных керновых пигментов находится на уровне белизны диоксида титана китайского производства. Синтезированные керновые пигменты могут быть рекомендованы для получения фасадных и строительных красок.

Ключевые слова: природный диоксид кремния, керновый пигмент, диоксид титана, белизна.

SYNTHESIS OF WHITE CORE PIGMENT

I.G. Koltsov, A.A. Ilin, E.A. Indeikin

Scientific Supervisors – **A.A. Ilin**, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **E.A. Indeikin**, Candidate of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

The white core pigments based on natural amorphous silicon dioxide (core) and titanium dioxide (shell) were synthesized. The whiteness of some synthesized core pigments is at the level of whiteness of Chinese-made titanium dioxide. These synthesized core pigments can be recommended for facade and building paints.

Keywords: natural silicon dioxide, core pigment, titanium dioxide, whiteness.

Диоксид титана на сегодняшний день является самым распространенным пигментом, который востребован в различных отраслях промышленности. К сожалению 60 % диоксида титана в России импортного производства [1]. Поэтому разработка новых отечественных белых пигментов с низкой себестоимостью является актуальной проблемой.

Проблема может быть решена за счет синтеза керновых пигментов (ядро-оболочка). Ядро керновых пигментов представляет собой дешевый наполнитель (мел, белая сажа, аэросил и др.), а оболочка – слой, обладающий пигментными свойствами [2].

В настоящей работе в качестве ядра предлагается использовать продукты пиролиза рисовой шелухи (диоксид кремния); в качестве оболочки – диоксид титана.

Цель работы – синтез и исследование белизны керновых пигментов на основе природного аморфного диоксида кремния (ядро) и диоксида титана (оболочка).

Белые керновые пигменты получали хорошо известным хлоридным способом [3] с использованием $TiCl_4$. Новизна заключалась в том, что синтез проводили в присутствии частиц диоксида кремния. Однако средний размер частиц природного диоксида кремния после пиролиза рисовой шелухи составлял 1-2 мм. Поэтому для использования его в качестве ядер керновых пигментов требовалось его измельчение в струйном реакторе [4]. Измельчение проводили при давлении воздуха перед соплом 0,8 МПа.

Так как частицы диоксида кремния обогащены кислотными центрами ($pH=6,0-6,5$), перед проведением синтеза керновых пигментов было необходимо изменить кислотно-основные свойства поверхности. Для этого осуществляли обработку поверхности диоксида кремния водным раствором гидроксида кальция в колбе с мешалкой (~100 об/мин). Обработанный диоксид кремния сушили при температуре 90-110 °С в сушильном шкафу.

Готовый к применению в качестве ядер керновых пигментов, модифицированный диоксид кремния, имел средний размер частиц 1-5 мкм и pH водной вытяжки 7,5-8,0.

С целью варьирования толщины пигментного слоя на поверхности частиц диоксида кремния, синтез проводился при различном соотношении тетрахлорид титана : диоксид кремния.

Образцы 1-10, полученные при одинаковых условиях синтеза, позволяют оценить влияние соотношения тетрахлорид титана : диоксид кремния на свойства синтезируемых пигментов. Образец 11 (аналог образца 7) получен без стадии сушки после обработки водным перенасыщенным раствором гидроксида кальция. Образец 12 (аналог образца 8) получен при повышенной интенсивности перемешивания (~180 об/мин).

Ранее в работе [5] при получении противокоррозионных пигментов обработкой природного диоксида кремния перенасыщенным водным раствором гидроксида кальция было установлено существенное влияние интенсивности перемешивания (механического воздействия) на противокоррозионные свойства модифицированного диоксида кремния.

Поэтому в работе были получены образцы 13 и 14 (аналоги образца 7) с обработкой диоксида кремния раствором гидроксида кальция в лабораторном дисольвере и бисерном диспергаторе. Образец 14 (аналог

образца 13) дополнительно обрабатывался раствором фосфата цинка с целью усиления противокоррозионных свойств.

В настоящей работе представлены данные о влиянии способов обработки и соотношения тетрахлорид титана: диоксид кремния на белизну синтезируемых керновых пигментов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Белизна образцов сравнения и керновых пигментов, полученных различными способами обработки и при различных соотношениях тетрахлорид титана : диоксид кремния

Образцы		Белизна, %
Номер образца	Расчетное содержание диоксида титана, %	
Диоксид титана синтезированный		96,6
Диоксид титана LomonR996 (Китай)		95,8
Диоксид кремния		89,1
1	10,2	93,0
2	12,7	92,5
3	19,5	92,3
4	20,6	93,0
5	26,7	90,8
6	42,3	92,3
7	50	93,3
8	60	92,8
9	70	93,7
10	80	93,2
11	50	93,2
12	50	93,8
13	50	95,4
14	50	94,6

В качестве образцов сравнения разрабатываемых керновых белых пигментов были взяты: диоксид титана; синтезированный из тетрахлорида титана по технологии, диоксид титана LomonR996 (Китай) и немодифицированный диоксид кремния.

Из таблицы видно, что обработка поверхности диоксида кремния различными предлагаемыми способами при различных соотношениях тетрахлорид титана: диоксид кремния благоприятно сказывается на белизне разрабатываемых керновых пигментов.

Наибольший эффект увеличения белизны керновых пигментов наблюдается при использовании диоксида кремния, подвергнутого механохимической обработке в лабораторном диссольтвере и бисерном диспергаторе (образцы 13,14). Механохимическая обработка позволяет более глубоко проникнуть гидроксиду кальция в поры диоксида кремния, что, вероятно, способствует синтезу диоксида титана на поверхности и в по-

рах диоксида кремния. Белизна синтезированного кернового пигмента (образец 13) находится на уровне белизны диоксида титана китайского производства.

Одинаковая белизна образцов 7 и 11 (93,3 и 93,2, соответственно) указывает на возможность исключения энергоемкой стадии сушки модифицированного диоксида кремния после его обработки перенасыщенным водным раствором гидроксида кальция.

Установлено, что необходимая укрывистость достигается в случае использования в качестве связующих водных дисперсий или растворов низкой концентрации, то есть при ОКП равных или превышающих КОКП.

Таким образом, синтезированные керновые пигменты на основе диоксида кремния (ядро) и диоксида титана (оболочка) по белизне находятся на уровне диоксида титана импортного производства и могут быть рекомендованы к использованию для получения фасадных и строительных красок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андруцкая О.М.* Тенденции рынка индустриальных лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №11. С.10-12.
2. *Индейкин Е.А.* Пигментирование лакокрасочных материалов: Учеб. пособие для вузов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А.Толмачёв. Л.: Химия, 1986. С.101-104.
3. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учеб. пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1987. С. 63-65.
4. Пат. 2424264 РФ, С 09 С 1/00, В 01 D 29/00. Способ поверхностной обработки субмикронных частиц. от 01.12.2009.
5. *Сергеева А.А.* Синтез противокоррозионных пигментов на основе аморфного диоксида кремния / А.А. Сергеева, И.Г. Кольцов // Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докл. XII Конкурс проектов молодых ученых (Москва, 31 окт. 2018 г.). Москва, 2018. С. 66-67.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
КАТИОНОВ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД - РАСТВОР
СУЛЬФАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЙ В ОТСУТСТВИИ
ЭЛЕКТРОЛИТА ФОНА**

И.Ю. Лядухин, С.И. Карпов

Научный руководитель – **С.И. Карпов**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано адсорбционное поведение катиона тетраметиламмония на ртутном электроде из растворов различной концентрации не содержащих фоновое электролита. Экспериментальные кривые дифференциальной емкости электрода сопоставлены с рассчитанными по модели двойного электрического слоя Алексева-Попова-Колотыркина (АПК). Показано, что модель АПК, дополненная изотермой Фрумкина, качественно описывает адсорбцию на электроде катионов тетраметиламмония и в отсутствие электролита фона.

Ключевые слова: адсорбционное поведение, тетраметиламмоний-катион, модели двойного электрического слоя, дифференциальная емкость, изотерма адсорбции.

**MODELING OF THE ADSORPTION OF ORGANIC CATIONS
ON THE INTERFACE BARRIER OF ELECTRODE -
TETRAMETHYLAMMONIUM SULFATE SOLUTION
IN THE ABSENCE OF ELECTROLYTE BACKGROUND**

I.Y. Lyadukhin, S.I. Karpov

Scientific Supervisor – **S.I. Karpov**, Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The adsorption behavior of tetramethylammonium cation in solutions not containing background electrolyte of different concentrations on a mercury electrode was studied. The experimental curves of the differential capacitance of the electrode are compared with those calculated by the Alekseev-Popov-Kolotyrykin (APK) electric double layer model. It was shown that the APK model, supplemented with the Frumkin isotherm, qualitatively describes the adsorption of tetramethylammonium cations on the electrode and in the absence of background electrolyte.

Keywords: adsorption behavior, tetramethylammonium cation, electric double layer model, differential capacitance, adsorption isotherm.

В [1, 2] была разработана модель и предложена методика расчета кривых дифференциальной емкости (С, Е-кривых) при описании адсорбции на электроде органических катионов. Модель позволила удовлетворительно описать и интерпретировать закономерности, наблюдаемые при адсорбции на ртутном электроде катионов тетраалкиламмониевого ряда: тетрабутил- (ТБА), тетрапропил- (ТПА), тетраэтил- (ТЭА) и тетраметиламмония (ТМА). Однако количественного согласия между экспериментом и расчетом по модели достичь не удалось. Учет несимметричности электролита фона при модельных расчетах [3] позволил существенно улучшить количественное согласие с экспериментальными данными. В [4], в рассматриваемой модели был учтён эффект втягивания противоионов в плотную часть двойного электрического слоя. Результаты модельных расчетов С,Е-кривых с учетом втягивания противоионов были сопоставлены с экспериментальными данными при адсорбции катионов ТБА на фоне Na_2SO_4 и показали улучшение адекватности расчета с экспериментом. Все это свидетельствовало о правильности основных положений модели и необходимости работ по её усовершенствованию.

Представляло интерес в рамках рассматриваемой модели провести расчет С,Е-кривых для адсорбции катионов ТМА из растворов, не содержащих электролит фона, и сопоставить с экспериментальными данными. Исследования в этом направлении и были проведены в настоящей работе.

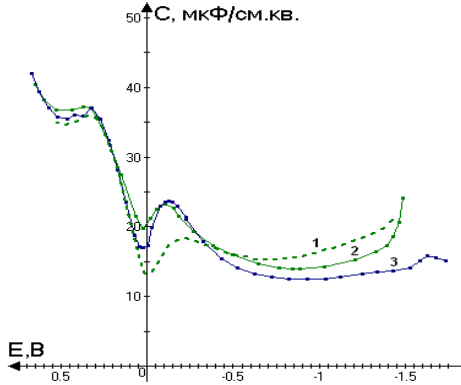
Из экспериментально полученных С,Е-кривые (рис.1) можно видеть, что адсорбция органических катионов ТМА приводит к снижению емкости двойного слоя в области отрицательных зарядов поверхности электрода и ее возрастанию вблизи потенциала нулевого заряда.

В отличие от катионов ТБА, при адсорбции катионов ТМА доминирующую роль играют электростатические эффекты. По этой причине область максимальной адсорбции смещается в сторону более отрицательных потенциалов. При десорбции «менее органических» катионов ТМА адсорбционно-десорбционные пики на С,Е-кривых не проявляются, а отсутствия фоновое электролита десорбция и не происходит (кривая 3 на рис. 1).

Представляло интерес провести модельный расчет С,Е-кривых для адсорбции катионов ТМА из электролита не содержащего Na_2SO_4 и сопоставить результаты расчета с экспериментальными данными.

Порядок модельных расчетов состоял в следующем: при заданном значении Ψ_u по уравнению изотермы (1) методом итераций с помощью ЭВМ подбиралось такое значение θ , которое удовлетворяло заданной безразмерной концентрации адсорбата $\beta_0 c_i$.

$$\ln(\beta_0 c_i) = \frac{1}{RT_m} [\Delta\sigma^{(1)} + K_{02} \Psi_u (\Psi_N - \frac{\Psi_u}{2})] + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2a\theta + \frac{z_i F \Psi_0}{RT} \quad (1)$$



**Рис. 1. Экспериментальные кривые дифференциальной емкости
Hg-электрода при 25 °С в растворе:**

1 – 0,01 н Na₂SO₄; 2 – то же с добавлением 0,01 н [(CH₃)₄N]₂SO₄;
3 – 0,01 н [(CH₃)₄N]₂SO₄

При этом на каждом шаге расчета величины Θ итерационно по уравнению (2) вычислялось значение Ψ_0

$$q + q_1 = A\sqrt{c} \sqrt{e^{\frac{2F}{RT}\Psi_0} + 2e^{\frac{F}{RT}\Psi_0} - 3}. \quad (2)$$

Найденные таким образом значения Θ и Ψ_0 при заданном Ψ_u использовались для расчета величин q , $q + q^{(1)}$, C и E и построения зависимостей $\Theta - E$, $q - E$, $q + q^{(1)} - E$ и $C - E$.

В уравнениях (1) – (2) в соответствии с [1, 2]:

$$q = q_0(1 - \theta) + K'_{02}(\psi_N - \psi_u)\theta; \quad (3)$$

$$q_1 = z_i F \Gamma_m \theta. \quad (4)$$

Здесь и далее мы сохранили все обозначения, принятые в работах [1-4].

Расчет дифференциальной емкости проводился по формуле, вывод которой приведен в [1]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{C_2} - \frac{(Q/C_{02} + z_i F \Gamma_m / C_2)^2}{RT \Gamma_m / h + z_i^2 F^2 \Gamma_m^2 / C_2 + Q^2 / C_{02}}, \quad (5)$$

где

$$C_{02} = C_{02}^0(1 - \theta) + K'_{02}\theta; \quad (6)$$

$$Q = q_0 + K'_{02}(\psi_N - \psi_u); \quad (7)$$

$$h = \frac{\theta(1 - \theta)}{1 - 2a\theta(1 - \theta)}. \quad (8)$$

Для расчета величины емкости диффузионной части двойного электрического слоя C_2 в случае 2,1-валентного электролита фона использовалось точное выражение

$$C_2 = A\sqrt{c} \frac{F}{RT} \frac{e^{\frac{F}{RT}\psi_0} + e^{-\frac{F}{RT}\psi_0} + 1}{\sqrt{1 + 2e^{-\frac{F}{RT}\psi_0}}}. \quad (9)$$

Соответствующие рассчитанным величинам Θ , q , $q + q_1$ и C значения потенциала E , отсчитанного от точки нулевого заряда при $\Theta = 0$, находили по формуле

$$E = \psi_u + \psi_0. \quad (10)$$

Все расчеты проводились с помощью ЭВМ по составленной программе. При итерационных расчетах величины Θ на интервале от 10^{-20} до ~ 1 и величины ψ_0 на интервале от $-0,5$ до $0,5$ В с точностью 10^{-5} использовался алгоритм метода половинного, который сходится к точному решению, независимо от вида решаемого уравнения, всегда.

Значения адсорбционных параметров катионов ТМА сохранены такими же, как и в [1-3]: $K_{02}' = 12$ мкФ/см², $FG_m = 38,5$ мкКл/см², $\psi_N = 0,3$ В, $z_i = +1$, $a = 0$. Зависимости параметров плотной части двойного слоя от ψ_u (C_{02}^0 , q_0 и $\Delta\sigma_0^{(1)}$) были рассчитаны из экспериментальных данных, полученных на Нг-электроде в чистом водном растворе сульфата ТМА при 25 °С.

Расчеты проводились при значениях безразмерной концентрации адсорбата $\beta_0 c_i$, которые соответствовали экспериментально использованным концентрациям сульфата ТМА при измерении С,Е-кривых. Полученные в эксперименте С,Е-кривые и результаты соответствующих модельных расчетов представлены на рис. 2, а и б соответственно.

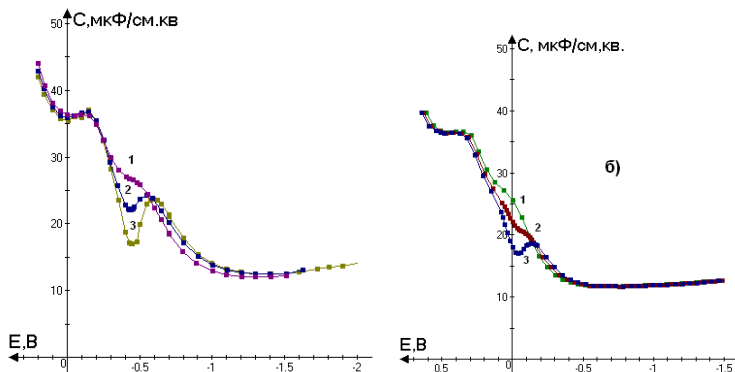


Рис.2 С,Е-кривые в растворах $[(CH_3)_4N]_2SO_4$ для концентраций: 1 – 0,1; 2 – 0,03; 3 – 0,01 (н.); а – опытные данные; б – результаты расчетов при $K_{02}^1 = 12$ мкФ/см²; $FG_m = 38,5$ мкКл/см²; $a = 0$; $\beta_0 = 1$; $\psi_N = 0,3$ В

Расчитанные кривые передают характерные особенности опытных кривых дифференциальной емкости, а именно наличие минимума вблизи точки нулевого заряда и его исчезновение с ростом концентрации сульфата ТМА. Полуколичественное согласие между расчетом и опытом указывает на применимость модели АПК для описания адсорбционного поведения органических катионов и из растворов, не содержащих электролит фона. Для улучшения адекватности расчетов с экспериментом работа над моделью будет нами продолжена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дамаскин Б.Б.* Модельное описание кривых дифференциальной емкости при адсорбции органических ионов / Б.Б. Дамаскин, С.И. Карпов, С.Л. Дяткина // *Электрохимия*. 1982. Т.18, С.261-268.
2. *Карпов С.И.* Кривые дифференциальной емкости в растворах, содержащих катионы тетраалкиламмония. Эксперимент и модельное описание / С.И. Карпов, Б.Б. Дамаскин, С.Л. Дяткина // *Электрохимия*. 1984. Т.20, С.507-512.
3. *Карпов С.И.* Влияние несимметричности электролита фона на форму кривых дифференциальной емкости при модельном описании адсорбции на электроде органических катионов / С.И. Карпов, Б.Б. Дамаскин, // *Электрохимия*. 2003. Т.39. С.946-950.
4. *Солодов А.С.* Эффект втягивания противоионов при адсорбции на электроде органических катионов / А.С. Солодов, М.С. Солодов, С.И. Карпов // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т.55. С.31-34.

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.А. Ободков, А.Е. Терешко

Научный руководитель – **А.Е. Терешко**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Исследовано влияние добавок сильных оснований на реологические свойства пигментированных материалов на основе растворов калийного жидкого стекла. Показана возможность предотвращения структурирования дисперсной системы введением в неё гидроксидов щелочных металлов.

Ключевые слова: жидкое стекло, реологические свойства, структурирование, сильные основания.

REGULATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PAINT MATERIALS BASED ON ALKALI METAL SILICATES AQUEOUS SOLUTIONS

D.A. Obodkov, A.E. Tereshko

Scientific Supervisor – **A.E. Tereshko**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The effect of strong bases addition on the rheological properties of pigmented materials based on solutions of liquid potassium glass was investigated. The possibility of preventing the structuring of a disperse system by the introduction of hydroxides of alkali metals was shown.

Keywords: liquid glass, rheological properties, structuring, strong bases.

В связи с повышением требований к охране окружающей среды в последние годы значительно возрос интерес к лакокрасочным материалам на основе водных растворов силикатов щелочных металлов, называемые жидкими стеклами. Жидкие стекла представляют собой водные растворы неорганических полимеров, описываемые формулой $Me_2O \cdot mSiO_2$ и, в отличие от органических полимеров, содержат гидрати-

рованные катионы и полианионы силиката невысокой степени полимеризации [1, 2].

Защитно-декоративные лакокрасочные материалы на основе жидких стекол хорошо зарекомендовали себя в строительстве, так как обеспечивают получение покрытий, обладающих абсолютной стойкостью к действию солнечной радиации, микрофауны и микрофлоры, химической стойкостью, износостойкостью, нетоксичностью и, в особенности, пожаро- и взрывобезопасностью [3].

В связи с усовершенствованием технологии строительства зданий и распространения отделочным строительных материалов на основе гипса, при нанесении красок на основе жидких стекол на такие поверхности наблюдается появление дефектов покрытий, а именно растрескивания и отслаивания покрытия. Что, по всей вероятности, связано с проникновением сульфат ионов из гипсовых отделочных материалов в слой покрытия на основе жидкого стекла и увеличении, вследствие этого, внутренних напряжений самого покрытия. Формирование покрытия непосредственно связано со скоростью испарения воды, скоростью поликонденсации связующего и реологическими свойствами используемого наполненного материала.

Целью работы является модификация и исследование лакокрасочных материалов на основе водных растворов силикатов щелочных металлов с целью регулирования их реологических свойств.

Образцы для испытаний готовились на основе жидкого калийного стекла. В качестве наполнения использовались диоксид титана и тертый мрамор. Диспергирование пигмента и наполнителя осуществлялось в лабораторном диссольвере Homoge при одновременной загрузке компонентов и частоте вращения фрезы диссольвера 50 с^{-1} .

В результате исследований установлено значительное структурирование системы, связанное с образованием силикатов кальция. С целью смещения равновесия в сторону образования при гидролизе кислотной формы силиката за счет понижения его эффективного силикатного модуля в растворе предложено введение в раствор ионов щелочных металлов в виде их гидроксидов. Как показали результаты экспериментов, введение в систему гидроксида щелочного металла понижает исходную вязкость пигментированного материала и препятствует образованию прочной структуры. Для определения необходимого количества щелочи потенциометрическим титрованием определено равновесное содержание ионов кальция в растворе. Проведены реологические исследования дисперсных систем на основе растворов жидкого стекла с использованием реовискозиметра с коаксиальными цилиндрами. Установлена связь реологических свойств материала и их изменения при хранении с количеством введенного в систему сильного основания.

Установлено также влияние сшивающего агента на реологические свойства материала.

Результаты исследований дают возможность обоснованной модификации материала для придания ему необходимых малярно-технических свойств

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лакокрасочные материалы на основе водных растворов силикатов щелочных металлов / Г.И. Агафонов, В.С. Одляницкая, Э.Ф. Ицко, Е.В. Морозова, Г.М. Барвинок, В.И. Корнеев // Лакокрасочные материалы и их применение, 1985. № 4. С. 44-48.
2. Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных металлов / Г.И. Агафонов, В.С. Одляницкая, Э.Ф. Ицко, Э.Э. Калаус, С.С. Мнацканов Г.М. Барвинок, В.И. Корнеев // Тез. докл. I Всесоюз. совещания «Проблемы химии и технологии прогрессивных лакокрасочных материалов», 1985. 146 с.
3. *Климанова Е.А.* Силикатные краски / Е.А. Климанова, Ю.Н. Барщевский, М.Л. Жилкин. М., Стройиздат, 1968. 88 с.

ГЛУШЕННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Д.С. Подгорнов, И.А. Левицкий

Научный руководитель – **И.А. Левицкий**, д-р техн. наук,
профессор

Белорусский государственный технологический университет

Разработаны составы нефритованных цирконсодержащих глазурей на основе экологически безопасных сырьевых композиций; выявлена взаимосвязь структуро- и фазообразования с шихтовым составом глазурных композиций, декоративно-эстетическими свойствами покрытий.

Ключевые слова: экологически безопасная сырьевая композиция, нефритованная глушенная глазурь, стеклокристаллическая структура, циркон, однократный обжиг.

OPACIFIED GLAZES FOR SANITARY CERAMIC PRODUCTS

D.S. Podgornov, I.A. Levitskii

Scientific Supervisor – **I.A. Levitskii**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Belarusian State Technological University

Compounds of nonfritted zircon-containing glazes based on the ecological safe raw composition have been developed; correlation of structure and phase formation with batch composition of glazes has been investigated as well as decorative esthetic properties of covering.

Keywords: ecological safe raw materials, nonfritted opaque glaze, glass ceramic structure, phase composition, zircon, single firing.

Целью исследований является разработка составов нефритованных цирконсодержащих глазурей для санитарных керамических изделий на основе экологически безопасных сырьевых композиций, выявление взаимосвязи структуры и фазового состава с исходным шихтовым составом глазурей, их физико-химическими свойствами и качеством покрытий.

Для синтеза нефритованных глазурей выбрана композиция исходных материалов, в которой переменными компонентами являлись следующие составляющие, %¹: кварцевый песок марки ВС-030-1 (Республика Беларусь), вводимый в количестве 5,0–17,5; мел марки ММС-2 (Россия) – 15–25; пегматит FS-700 (Россия) – 32,5–45,0 с шагом варьирования 2 %. Постоянными составляющими композиций глазурных шихт являлись глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина), тальк марки МТ 10-99К МИТОЛ (Россия), волластонитовый концентрат KRMP 605982 (Россия), циркобит марки МО (Италия) и каолин просяновский марки КН-83 (Украина). Суммарное содержание постоянных составляющих составило 30 %, и они вводились примерно в равных количествах.

Приготовление глазурных суспензий осуществлялось мокрым помолем составляющих до остатка на сите №0056 в количестве не более 0,5–0,7 % при влагосодержании 45–47 %. Плотность глазурной суспензии составляла $(1,2–1,4) \cdot 10^3$ кг/м³. Глазурные суспензии наносились на поверхность высушенного до влажности не более 2 % полуфабриката изделий методом полива. Обжиг образцов производился в туннельной газопламенной производственной туннельной печи «SAKMI» (Италия) при температуре 1200 ± 10 °С в течение 24 ч.

Покрyтия синтезированных глазурей характеризовались равномерным слоем с высоким качеством разлива, растекания, блеска и белизны. Дефекты глазури отсутствовали.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), исследованный с применением электронного dilatометра типа DIL 402PC фирмы «NETZCH» (Германия) в интервале температур 20–180 °С составил $(58,4–63,7) \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ при значении ТКЛР керамической основы $57,6 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹. Значения ТКЛР покрытий закономерно возрастали с повышением содержания глазурной шихте пегматита, введенного взамен кварцевого песка и мела, что обусловлено повышением содержания оксидов щелочных металлов (K₂O и Na₂O), вносимых данным сырьевым материалом.

Микротвердость покрытий исследовалась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия) с автоматической обработкой данных, которые для исследованных покрытий составили 4180–5450 МПа. Значения микротвердости возрастали при повышении содержания мела в составе сырьевых смесей. Причиной данного обстоятельства, по нашему мнению, явилось повышение степени кристаллизации глазурного покрытия и снижение доли стекловидной составляющей, значения микротвердости которой обычно ниже кристаллической.

Блеск и белизна покрытий определялась с помощью блескобелизомера ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталонов черно-

¹ - Здесь и далее по тексту приведено массовое содержания, (% мас.)

го увиолевого стекла и баритовой пластинки соответственно. Значения блеска покрытий находились в интервале 64–73 %, а белизны – 87–94 %. Показатели блеска закономерно возрастали с повышением содержания пегматита, введенного взамен как кварцевого песка, так и мела. Причиной этого является образование большого количества стекловидной составляющей в покрытии.

Белизна глазури возрастала с ростом содержания мела, введенного взамен кварцевого песка и пегматита. Причиной этого, по нашему мнению, является повышение доли кристаллической составляющей глазури, что может быть вызвано ростом содержания цирконийсодержащей и других кристаллических глушащих фаз покрытия.

Термостойкость образцов определялась в соответствии с методикой ГОСТ 13449 двукратным кипячением в течение 3 ч при температуре 110 ± 3 °С в 50 %-ном растворе хлорида кальция с последующим резким охлаждением до (3 ± 1) °С в растворе фуксина и выдержкой в нем 1 ч после первого кипячения и 2 ч – после второго. Все покрытия являлись термически стойкими.

Химическая устойчивость глазурных покрытий исследовалась также по ГОСТ 13449 путем выдержки образцов в течение 1 ч параллельно в 3-х растворах: в 20 %-ном растворе серной кислоты, 20 %-ном растворе соляной кислоты и 5 %-ном растворе КОН. Все синтезированные покрытия оказались химически стойкими.

Рентгенофазовый анализ покрытий исследовался путем снятия рентгенограмм на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия) при CuK_α – излучении. Для идентификации кристаллических фаз использовалась программное обеспечение DIF-FRACPLUS фирмы «Bruker».

Установлено, что преобладающими кристаллическими фазами синтезированных глазурных покрытий являются циркон (ZrSiO_4) и анортит ($\text{Ca[Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). Причем дифракционные максимумы циркона уменьшаются с повышением количества введенного мела в составы глазурных композиций. Это позволяет предположить, что с повышением содержания мела, понижающего вязкость глазурного расплава, происходит увеличение его количества. Это приводит к более интенсивному плавлению циркобита, что снижает степень заглушенности покрытий. Аналогичное действие оказывает и пегматит, который снижает степень глушения покрытий. Хотя количество выкристаллизовывающегося анортита возрастает, о чем свидетельствует повышение интенсивности дифракционных максимумов, значения белизны не повышаются. Это, очевидно, происходит вследствие низкого значения показателя преломления, находящегося на уровне его значений для стекловидной составляющей глазурного покрытия.

Исследования структуры синтезированных глазурей с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-5610 LV (Япония) позволило установить, что высокое качества покрытий достигается рациональным сочетанием стекловидной и кристаллической фаз, составляющих 60–70 и 30–40 % соответственно, причем последняя присутствует в тонкодисперсном состоянии. Интенсификация процесса глушения происходит также вследствие микрогетерогенного строения стекловидной фазы за счет присутствия в ней газовых пузырьков размером 2–12 мкм. Глазурные покрытия характеризуются реликтовыми изометричными зернами циркона диаметром 1,0–1,5 мкм и удлинёнными кристаллами анортита, длина которых составляет 20–25 мкм; ширина 3–4 мкм. Микрогетерогенность структуры обуславливает релаксацию напряжений, обеспечивая высокую термостойкость покрытий.

Оценка вязкости синтезированных глазурей оптимальных составов определялась по длине растекания расплава по наклонной поверхности при нагревании до 1200 ± 10 °С, которая составила 35–45 мм (у промышленного состава 32–40 мм).

Дифференциально-сканирующей калориметрией с помощью прибора DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzch (Германия) изучены фазовые переходы, наблюдаемые в глазурной шихте оптимального состава. При 494,2 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением структурной воды из глинистых минералов. При 572,6 °С также наблюдается эндотермический эффект, обусловленный выделением конституционной воды и частичной перестройкой структуры каолинита. Разложение мела вызвало эндотермический эффект при 741,2 °С. Частичная кристаллизация покрытия с формированием анортита связана с экзоэффектом при температуре 937,2 °С. Эндотермический эффект при 1666,6 °С обусловлен процессом правления глазурной шихты.

В результате исследований синтезированы глазурные нефритованные покрытия для санитарных керамических изделий, которые по сравнению с производственным составом имеют на 3–5 % более высокие показатели белизны, на 2–6 % – выше значения блеска. Улучшена растекаемость покрытий, исключены из состава экологически опасные вещества – углекислый барий и цинковые белила.

Апробация лабораторных составов в промышленных условиях подтвердило высокое качество синтезированных покрытий.

РАЗРАБОТКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО БРОНЗОВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДСЛОЯ ПРИ СПЕКАНИИ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Попков, А.В. Павлов

Научный руководитель – **А.В. Павлов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Для повышения надёжности конструкции спеченных фрикционных материалов с каркасом из стали и чугуна предлагается наносить на железоуглеродистые сплавы гальваническое бронзовое покрытие.

Ключевые слова: гальваническое покрытие, бронза, микротвёрдость.

ELECTROPLATED BRONZE COATING SUBLAYER DEVELOPMENT FOR FRICTION MATERIALS BONDING

A.A. Popkov, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor – **A.V. Pavlov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

To improve the reliability of sintered friction materials structure with steel and cast iron frame, it is proposed to apply a galvanic bronze coating to iron-carbon alloys.

Keywords: galvanic coating, bronze, microhardness.

При использовании методов порошковой металлургии для изготовления фрикционных материалов необходимо производить предварительную обработку каркаса, выполненного из железоуглеродистых сплавов (стали или чугуна). Предварительная обработка заключается в удалении с поверхности сплавов оксидной плёнки и последующего меднения или лужения [1].

В данной работе изучалось влияние толщины гальванического бронзового покрытия на физико-механические свойства подслоя для спекания фрикционных материалов.

Изменение технологии предварительной обработки каркаса обусловлено технологическими факторами, в частности, при спекании фрик-

ционного материала происходит «выпотевание» легкокипящих компонентов, таких как олово и свинец, на поверхность в области границы контакта фрикционного материала и каркаса. Это может приводить к нарушению состава спеченного фрикционного материала и к снижению его физико-механических характеристик.

Бронзовое гальваническое покрытие получали из пиррофосфатного электролита, состоящего из сульфата меди 60г/л, сульфата олова 40 г/л, пиррофосфата калия 300 г/л, трилона Б 30 г/л и гидрохинона 2 г/л с использованием сплава. В качестве анодов использовался сплав Cu-Sn-P (Sn – 10 %, P - 0,1 %, Cu - остальное). Соотношение поверхности анодов к поверхности катода – 3:1. Рабочая катодная плотность тока составляла 0,75 А/дм² при интенсивном перемешивании и при температуре 20±3 °С в течение 4 часов.

Результаты идентификации бронзового гальванического покрытия с помощью рентгеновской дифрактометрии, полученной на рентгеновском дифрактометре ARLX'Tra [2], показывают, что в состав бронзового гальванического покрытия входит 79,75 % меди, 19,1 % олова, остальное примеси. В бронзовом покрытии обнаружено 2 фазы: электронное соединение (фаза Юм-Розери 7/4) Cu₃Sn и твердый раствор олова в меди α-Cu(Sn), температура плавления полученного бронзового покрытия составляет 415 °С. Оба соединения находятся в сильно текстурированном состоянии. Физико-механические свойства покрытия (микротвёрдость) оценивали на микротвердомере марки ПМТ-3М с нагрузкой на индентор 0,98 Н. Измерения проводили в 7 точках по всей поверхности стального образца и на 6 точках по поверхности чугунного образца. За истинное значение принимали среднее арифметическое всех измерений. Измерения показали, что значения микротвердости бронзового покрытия на стали изменяются от 277 до 312 МПа, а на чугуне – от 148 до 214 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федорченко И.М.* Композиционные спечённые антифрикционные материалы / И.М. Федорченко, Л.И. Пугина. Киев: Думка, 1980. С.94.
2. *Павлов А.В.* О пользе электрохимического бронзового покрытия на каркасе тормозных устройств из спечённых материалов / А.В. Павлов, А.А. Попков // История и перспективы развития транспорта на севере России: тез. докл. Всерос. конф. (Ярославль, 13 июня 2018 г). Ярославль, 2018. С.87-89.

**ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОВАРЕННОЙ СОЛИ КАК СРЕДСТВО БОРЬБЫ
С БОРЩЕВИКОМ СОСНОВСКОГО**

А.С. Сидорова, А.В. Павлов

Научный руководитель - **А.В. Павлов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Изучено влияние продуктов электролиза водных растворов поваренной соли в качестве селективного гербицида для борьбы с борщевиком Сосновского.

Ключевые слова: электролиз, гербицид, борщевик Сосновского.

**PRODUCTS OF ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS
OF SODIUM CHLORIDE AS A MEANS OF DEALING
WITH SOSNOWSKI'S COW PARSNIP**

A. S. Sidorova, A.V. Pavlov

Scientific Supervisor - **A.V. Pavlov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The influence of electrolysis products of aqueous solutions of sodium chloride as a selective herbicide to deal with Sosnovsky's cow parsnip was studied.

Keywords: electrolysis, herbicide, Sosnovsky's cow parsnip.

Проблема бесхозности земель в Центральном федеральном округе России привела к катастрофическому росту опасного для жизни людей борщевика Сосновского. Опасность этого растения связана с тем, что при контакте с кожей человека образуются фотохимические ожоги за счёт фуранокумарина, содержащегося в борщевике Сосновского. Клетки кожи человека лишаются защиты от ультрафиолетового излучения и погибают при солнечном свете. При попадании в пищу сока борщевика Сосновского, содержащего фуранокумарин и алкалоиды, у людей могут возникнуть галлюциногенные явления [1].

Для борьбы с фототоксичным растением используют не селективные («Торнадо») и селективные гербициды (диметиламинная соль 2,4 –Д кислоты МЦПА), вывели сорт улиток, поедающих листья борщевика и борщевичную моль, личинки которой объедают цветки борщевика до распускания, проводят полную блокировку солнечного света, используя черную полиэтиленовую плёнку.

Объектом исследования стало изучение влияния продуктов электролиза растворов поваренной соли, полученных в электролизёре с угольными анодами без диафрагмы в течение 4 часов на скорость увядания листьев борщевика Сосновского. Исследования скорости увядания листьев проводились в полдень на генеративных растениях первогогодичного цикла при отсутствии облачности и конденсированной влаги на листьях.

В растения, отобранных по одинаковой высоте и количеству периферийных листьев, вводили инъекции объёмом 20 мл продуктов электролиза поваренной соли, каждая из которых отбиралась через одинаковый период (1 час) от начала электролиза.

Электролизу подвергался водный раствор поваренной соли с концентрацией 150 г/л, в качестве катодов применялись листы из нержавеющей стали, а в качестве анодов использовались графитовые цилиндры диаметром 15 мм, анодная плотность тока электролиза составляла 1400 А/м².

В результате электролиза в растворе накапливались гипохлорит и хлорат натрия, которые считаются сильными окислителями, антисептиками и производными продуктами для синтеза гербицидов.

Содержание гипохлорита и хлората натрия в продуктах электролиза находилось методом объёмного йодометрического определения [2].

Известно, что увядание растений наступает тогда, когда количество испаряемой растениями воды больше количества воды, поступающего в них из почвы. При увядании листья теряют свою упругость, становятся мягкими, верхние, молодые части стеблей опускаются вниз [3].

При введении инъекции исходного раствора поваренной соли в борщевик Сосновского соль отнимает от растения часть воды, и оно становится дряблым уже через 2 минуты, однако через 10 минут после инъекции растение полностью восстанавливается.

Анализ продуктов электролиза показывает, что с течением времени растёт концентрация хлората натрия (с 3 до 15 г/л), а концентрация гипохлорита натрия увеличивается в первые два часа (с 5 до 7 г/л), а затем практически не изменяется. Это приводит к тому, что в растворе накапливаются окислители, при этом период восстановления от инъекций борщевика Сосновского начинает расти, однако полного некроза растения от действия продуктов электролиза поваренной соли в изучаемом диапазоне концентраций не отмечено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлин Н.А. Об извлечении кумаринов из борщевика // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С. 13-14.
2. Шевчук И.А. Практикум по аналитической химии: гравиметрический и титриметрический методы в анализе природных и промышленных объектов / И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, А.Н. Рокун. Донецк: Изд-во «Вебер» (Донецкое отделение), 2009. 392 с.
3. Физиология и биохимия растений: Учебно-метод. пособие / И.В. Сергеева, А.И. Перетятко. Саратов, 2012. 116 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ КОМ- ПОЗИЦИЙ

**В.М. Тужилова¹, В.В. Милославская^{1,2}, А.И. Симонов³,
Е.А. Индейкин^{1,2}**

Научный руководитель – **Е.А. Индейкин**, канд. хим. наук,
профессор

¹Ярославский государственный технический университет,

²ЗАО НПК ЯрЛИ,

³Всероссийский НИИ железнодорожного транспорта

*Исследовано влияние модификатора сшивающего агента на адгезию по-
крытий, сформированных из водоразбавляемых двухупаковочных эпоксидных
олигомеров.*

Ключевые слова: олигоизоцианаты, эпоксидные олигомеры, параметры
полимерной сетки, адгезия.

INVESTIGATIONS OF THE PROPERTIES OF WATER - DILUTING COMPOSED COATINGS

**V.M. Tuzhilova¹, V.V. Miloslavskaya^{1,2}, A.I. Simonov³,
E.A. Indeikin^{1,2}**

Scientific Supervisor – **E.A. Indeikin**, Candidate of Chemical Scienc-
es, Professor

¹Yaroslavl State Technical University,

²ZAO NPK YarLI,

³Vserossiyskiy NII zheleznodorozhnogo transporta

*The effect of the crosslinking agent modifier on the adhesion of the coatings
formed from water-diluting two-pack epoxy oligomers has been studied.*

Keywords: oligoisocyanates, epoxy oligomers, polymer network parameters,
adhesion.

Полиуретаны и эпоксидные смолы – это синтетические олигомер-
ные соединения, которые давно зарекомендовали себя на мировом рынке.

Они получили большую популярность благодаря универсальным потребительским свойствам. Полиуретаны и эпокси́ды применяются в различных сферах, таких как промышленность, строительство, общественное и бытовое хозяйство.

Целью работы является изучение и сравнение свойств композиционных материалов, сформированных из водных дисперсий гидроксилсодержащих акрилатов и смеси олигоизоцианатов, а также систем, сформированных из водоразбавляемых двухупаковочных эпоксидных олигомеров.

Ранее были исследованы водоразбавляемые полиуретановые системы и определены такие показатели, как время выдержки, жизнеспособность, параметры полимерной сетки, размер частиц, светостойкость покрытий [1].

Свойства многослойного полимерного покрытия в большей степени определяются адгезией грунта к подложке. В нашем случае были использованы подложки из углеродистой и нержавеющей стали, и из алюминия. Для улучшения адгезии в качестве модификатора сшивающего агента были использованы углеродные нанотрубки.

При внесении в матрицу материала хорошо диспергированные углеродные нанотрубки образуют трехмерную армирующую и электропроводящую сеть, которая обеспечивает повышение прочностных свойств композиционного материала и прочность адгезионного взаимодействия с подложкой.

Как показали результаты оценки адгезии, полученные методом электрохимического отслаивания, приведенные на рис. 1-3, введение углеродных нанотрубок значительно увеличивает адгезию эпоксидной грунтovки к подложке.

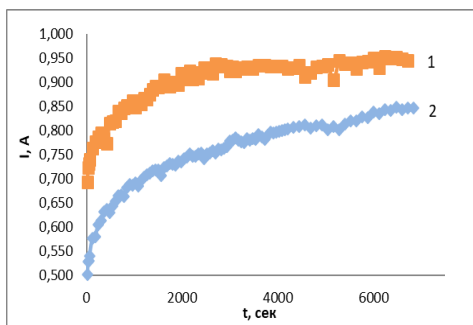


Рис. 1. Зависимость тока от времени электрохимического отслаивания грунта, нанесенного на нержавеющую углеродистую сталь:

- 1 – покрытие без углеродных нанотрубок;
- 2 – покрытие с углеродными нанотрубками

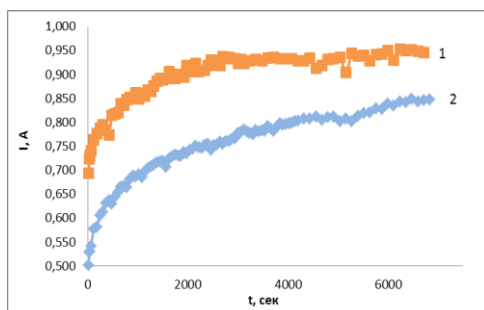


Рис. 2. Зависимость тока от времени электрохимического отслаивания грунта, нанесенного на углеродистую сталь:

- 1 – покрытие без углеродных нанотрубок;
- 2 – покрытие с углеродными нанотрубками

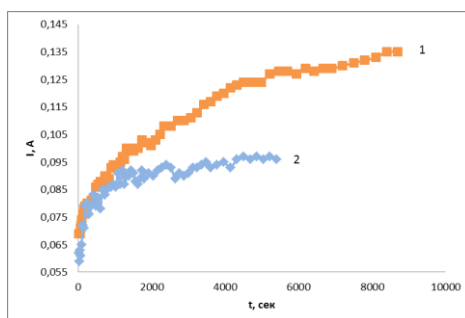


Рис. 3. Зависимость тока от времени электрохимического отслаивания грунта, нанесенного на алюминий:

- 1 – покрытие без углеродных нанотрубок;
- 2 – покрытие с углеродными нанотрубками

Из приведенных результатов следует, что использование в составе материала модифицированного углеродными нанотрубками сшивающего агента значительно повышает адгезию к разным типам подложек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование свойств полиуретановых покрытий, сформированных из водоразбавляемых композиций / В.М. Тужилова, В.В. Милославская, А.И. Симонов, Е.А. Индейкин // Семьдесят первая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль. Ч. 1: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч1. [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С.673. 1 электрон. опт. диск.

АДГЕЗИЯ АКРИЛУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

И.Д. Цветков, Н.П. Кротов, А.А. Ильин

Научный руководитель – А.А. Ильин, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Методом электрохимического отслаивания изучена адгезия акрилуретановых покрытий к стали. Установлено влияние структуры гидроксилсодержащих акриловых олигомеров и режимов отверждения на электрохимическое отслаивание сформированных акрилуретановых покрытий.

Ключевые слова: акрилуретановые покрытия, адгезия, режимы отверждения, структура акрилового олигомера.

ADHESION OF ACRYLURETHANE COATINGS

I.D. Svetkov, N.P. Krotov, A.A. Ilin

Scientific Supervisor – A.A. Ilin, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The adhesion of acrylurethane coatings to steel has been studied by the method of electrochemical peeling. The influence of the structure of hydroxyl-containing acrylic oligomers and curing modes on the electrochemical peeling of the formed acrylurethane coatings has been established.

Keywords: acrylic coatings, adhesion, curing modes, structure of acrylic oligomer.

Акрилуретановые покрытия широко используются в различных сферах деятельности. Они применяются для получения высококачественных долговечных покрытий с превосходными физико-механическими и защитными свойствами [1]. В условиях ужесточения конкурентной борьбы производители ЛКМ, с целью снижения себестоимости рецептур, вынуждены минимизировать содержание дорогостоящего сырья в рецептурах ЛКМ. На себестоимость конечного продукта и свойства ЛКП оказывает существенное влияние главным образом тип гидроксилсодержащего полиола, применяющегося в качестве основного пленкообразователя в лакокрасочной системе.

Имеющиеся в настоящее время на рынке гидроксилсодержащие акриловые сополимеры различных производителей часто характеризуются одинаковыми показателями (ОН-content, кислотное число (КЧ), вязкость, массовая доля нелетучих веществ в форме поставки, температура стеклования и др.). Эти свойства регулируются за счет изменения состава и соотношения мономерных звеньев в гидроксилсодержащем акриловом олигомере. Таким образом, два сополимера с аналогичными физическими свойствами могут иметь различный состав. Такие продукты, позиционирующиеся поставщиками сырья как аналогичные. Замена их в рецептурах ЛКМ может приводить к существенному изменению свойств получаемых покрытий. В большинстве случаев это является недопустимым для разработчика ЛКМ и конечного потребителя. При замене сырья с целью удешевления необходима комплексная проверка физико-механических и защитных свойств покрытий.

Целью настоящей работы является изучение влияния структуры гидроксилсодержащего акрилового олигомера и температуры отверждения на электрохимическое отслаивание сформированных акрилуретановых покрытий.

Исследования проводились на примере композиций, содержащих различные гидроксилсодержащие акриловые олигомеры. Акриловый олигомер в композиции 1 содержал преимущественно вторичные гидроксильные группы. Акриловый олигомер композиции 2 содержал первичные гидроксильные группы. Сшивающим агентом служил алифатический полиизоцианат биурет гексаметилендиизоцианата, который вводился в акриловые композиции из расчета $[-NCO]/[-OH]=1,0$.

Акриловые композиции доводились до рабочей вязкости введением смесового растворителя (ксилол/бутилацетат=1/1) и наносились щелочным аппликатором с толщиной 70 мкм на стальные пластины. Отверждение пленок в течение 14 суток проводилось при следующих температурных режимах:

- при комнатной температуре;
- 1 час при 40 °С, затем при комнатной температуре;
- 1 час при 60 °С, затем при комнатной температуре;
- 1 час при 80 °С, затем при комнатной температуре.

Толщина сухой плёнка составила 30 мкм.

Об адгезии акрилуретановых покрытий к стали судили по зависимостям относительного изменения тока от энергии отслаивания. Для этого в покрытии делался надрез до стали определенной площади калиброванным режущим инструментом. Пластины помещались в 0,5 М водный раствор NaOH, через которые пропускали переменный электрический ток. В качестве электродов использовали пластину из нержавеющей стали и пластину с нанесенным акрилуретановым покрытием.

На рис. 1 приведены зависимости изменения относительного тока от энергии отслаивания акрилуретановых покрытий на стали.

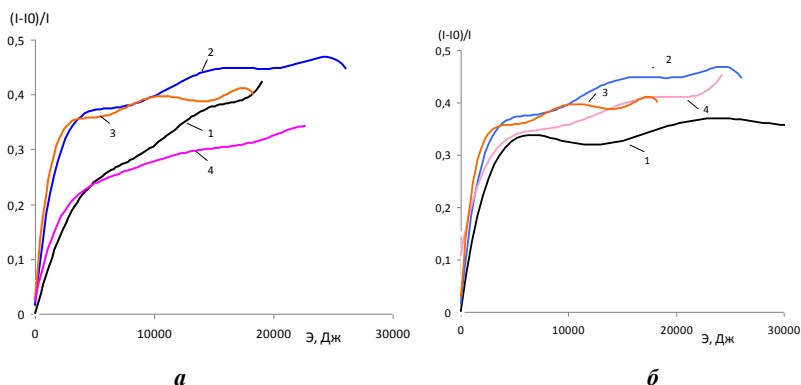


Рис. 1. Зависимость изменения относительного тока от энергии отслаивания акрилуретановых покрытий на стали, сформированных на основе композиций с вторичными ОН-группами (а) и первичными ОН-группами (б). Температуры отверждения: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80 °С

Повышение температуры отверждения акрилуретановых покрытий, с одной стороны, должно приводить к уменьшению относительного тока при одной и той же приложенной энергии отслаивания из-за увеличения густоты химической сетки, препятствующей диффузии электролита и воды к подложке. С другой стороны, повышение температуры отверждения должно приводить к увеличению тока из-за нарастания внутренних напряжений формируемых покрытий.

Наблюдаемые на рисунке расположения зависимостей изменения относительного тока от энергии отслаивания указывает на это противоречие. Показано, что строение гидроксилсодержащего акрилового олигомера слабо влияет на адгезионную прочность сформированных покрытий.

Таким образом, показано влияние режима отверждения и строения акрилового олигомера на адгезию акрилуретановых покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Майер-Вестус У.* Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики / Ульрих Майер-Вестус. М.: Пэйнт-Медиа, 2009. 400 с.

САМОЗАТУХАЮЩИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПЕНЫ

Е.И. Шашкова, Д.К. Насакина, С.Ю. Васильева, О.Е. Насакин

Научный руководитель – **О.Е. Насакин**, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

Исследуются пути удешевления пенополиуретанов модификацией компонента А дешевыми продуктами лесохимического производства.

Ключевые слова: пенополиуретаны, таловое масло, полиэфиры

SELF- EXTINGUISHING POLYURETHANE FOAMS

E.I. Shashkova, D.K. Nasakina, S.Y. Vasilyeva, O.E. Nasakin

Scientific Supervisor - **O.E. Nasakin**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

I.N. Ulyanov Chuvash State University

The ways of prices reduction of polyurethane foams by modifying A component with cheap products of wood chemical industry are investigated.

Keywords: polyurethane foams, tall oil, polyesters.

Полиуретановые пены лучший материал в качестве утеплителя и для звукоизоляции зданий. Для получения эффективного утеплителя необходимо, чтобы плотность пен была не менее 40 кг/м³, иначе ППУ будут очень хрупкими, с высокими значениями водопоглощения – благодаря наличию больших открытых пор. Поэтому немаловажное значение имеет подбор компонентов смеси для получения качественного утеплителя. Одно из главных требований, необходимых для использования в строительстве жилых домов – это негорючесть материалов.

Однако пенополиуретаны (ППУ) относятся к легкогорючим материалам, так как имеют высокую удельную поверхность органических компонентов.

Для снижения горючести ППУ используют обычно метод введения различных добавок - антипиренов. Известен способ получения невоспламеняемого эластичного ППУ на основе полиэфирполиола, полиизоцианата, активатора, ускорителя, сшивающего агента, пенографита, содержа-

щего ингибитор дыма, отвержденный и денатурированный казеин [1]. Недостатком известного способа являются: недостаточная огнестойкость и низкие физико-механические характеристики, необходимые для подобных материалов, вследствие введения в полиуретановую систему значительных количеств наполнителей.

Для получения огнестойкого ППУ при сохранении физико-механических характеристик, отвечающих за тепло- и звукоизолирующие свойства, был разработан способ получения огнестойкого ППУ на основе композиции, включающей полиэфирполиол, полиизоцианат, расширенный графит, аминный активатор, стабилизатор и вспениватель, композиция дополнительно содержит фурфурол модифицирующую добавку - многоатомные спирты, в качестве вспенивателя композиция содержит воду, полиэфирполиол перед взаимодействием с полиизоцианатом предварительно смешивают с аминным активатором, стабилизатором, модифицирующей добавкой и вспенивателем, а затем добавляют расширенный графит и фурфурол при отношении 1-2:1 и суммарном количестве 15-30 % мас. от общего количества компонентов.

В качестве полиэфирполиола использовали лапрол марки 564, полученный на основе окиси этилена и окиси пропилена с гидроксильным числом не более 110 мг К на 1 г полиэфирполиола и молекулярной массой 500-600. Полиизоцианат используют, например, «Супросек 5005» или «Супросек 2456» (фирмы Ханстман, США), которые являются смесью 2,4- и 4,4-изомеров дифенилметандиизоцианата.

Аминный активатор - диметилдизтаноламин (ТУ 6-02-1086-91) или другие амины. Модификатор - глицерин (ГОСТ 6824-96) или многоатомные спирты. Вспениватель - вода или фреоны. Способ осуществляют следующим образом. Полиэфирполиол смешивают с расчетными количествами аминного активатора, вспенивателя, модифицирующей добавки, расширенного графита, предварительно смешанного с циануратом меламина в соотношении 1-2:1 и суммарном количестве 15-30 % мас. от общего количества компонентов и тщательно перемешивают до получения однородной массы.

Затем приготовленную систему переносят в форму вместе с полиизоцианатом и интенсивно перемешивают в течение 10-15 сек. Через, примерно, 15-20 минут готовый материал извлекают из формы. Огнезащитные свойства полученного материала оценивали следующим образом. Образец диаметром 100 мм и толщиной 100 мм вносили в пламя газовой горелки с температурой 900-1000 °С и выдерживали в течение 1 мин. Оценка велась визуально: горит или не горит.

Кроме того измеряли глубину обугленного, закоксованного слоя. Преимуществом такого способа получения ППУ является повышение огнестойкости, сохранение тепло- и звукоизолирующих характеристик

ППУ: коэффициент теплопроводности и кажущаяся плотность всех приготовленных образцов практически не отличается от стандартного, при меньшем содержании наполнителей - антипиренов - расширенный графит и цианурат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2268899 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 G 18/08. Способ получения огнестойкого пенополиуретана / Варюхин В.А., Дергунов Ю.И., Рябов С.А.; заявитель и патентообладатель ООО Науч.-производственное предприятие "ИЗУ-РЭМ". № 2006108354/04; заявл. 16.03.2006; опубл. 10.04.2007, Бюл. № 23 (П ч.). 3 с.

ЖЕЛЕЗНЕНИЕ КАК СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗНОШЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ

И.А. Шпорталюк, Е.С. Соболева

Научный руководитель – **Е.С. Соболева**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В работе рассмотрена замена хромосодержащих электролитов на электролитическое железнение с целью восстановления изношенных деталей. Рассмотрены различные виды электролитов железнения, их технологические параметры и выбран хлоридный электролит с добавкой KI.

Ключевые слова: электролиты железнения, выход по току, микроструктура покрытия образцов покрытых железом, технология.

IRONING AS A WAY TO RESTORE WORN PARTS

I.A. Shportaluk, E.S. Soboleva

Scientific Supervisor – **E.S. Soboleva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper considers the replacement of chromium electrolytes with electrolytic ironing in order to restore worn parts. Various types of iron electrolytes, their technological parameters are considered, and chloride electrolyte with the addition of KI is selected.

Keywords: ironing electrolytes, current efficiency, coating microstructure of iron-coated samples, technology.

За последнее время наблюдается большой интерес к электролитическому способу восстановления изношенных деталей. Наиболее распространенным способом является хромирование. Однако у него есть ряд недостатков, такие как высокая пористость, малая толщина покрытия, вредность электролита. Поэтому в данной работе проводится замена хромовых электролитов на электролиты железнения и их сравнительная характеристика.

Работа любой машины, любого механизма сопровождается износом деталей. В результате износа детали теряют изначальный размер,

форму и качество поверхности. С целью восстановления изношенных стальных деталей в машиностроении применяется процесс железнения. Преимуществом данного метода является высокая скорость осаждения металла, получение осадков большой толщины (до 3 мм), высокая твердость получаемых покрытий. Используемые электролиты, такие как, хлористые, сернокислые очень нестабильные. Для устранения этого недостатка в электролит вводят различные добавки [1].

Целью данной научной работы был выбор электролита железнения, обладающий требуемыми характеристиками, такими как, высокая стабильность, низкая пористость.

Для подбора были изучены свойства сернокислого, хлористого и хлористого с добавкой KI электролитов. Состав электролитов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав электролитов железнения [2]

	Состав 1, г/л	Состав 2, г/л	Состав 3, г/л
Железо сернокислое (II)	200-250	-	-
Кислота щавелевая	1-4	-	-
Калий сернокислый	100-150	-	-
Хлористое железо (II)	-	250-300	200-300
Хлорная кислота	-	1,6-1,8	1,6-1,8
Серная кислота	-	-	0,1-0,3
Йодистый калий	-	-	1,5-2

Перед проведением процесса нужно подготовить поверхность детали на аноде в следующем составе:

H_2SO_4 350-360 г/л, FeSO_4 10-15 г/л,

$I_a = 40-60 \text{ А/дм}^2$.

Катод – нержавеющая сталь, время обработки 1-2 минуты.

В работе был рассчитан выход по току, определен внешний вид покрытия и его адгезия к основе.

Таблица 2. Выход по току

Плотность тока / Выход по току	Сернокислый электролит	Хлористый электролит	Хлористый электролит с добавкой KI
3	43,5	43,5	91,3
5	50,1	52,8	94,6
8	58,5	68,6	98,8
10	43,2	83,3	99,9
15	41,6	98,4	92,3
20	38,8	99,2	77,1
25	36,7	99,9	71,3



а

б

в

Рис.1: Внешний вид покрытий:

а - образец из сернокислого электролита;

б - образец из хлористого электролита;

в - образец из хлористого электролита с добавкой KI

Вывод

На основании проведенных экспериментов, был выбран хлористый электролит с добавкой KI, которая предотвращает превращение двухвалентного железа в трехвалентное, обеспечивает высокую стабильность электролита, также обладает равномерным распределением покрытия и хорошей адгезией к подложке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Ю.Н.* Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий. Сталинабад: Таджикгосиздат, 1957.
2. *Мелков М.П.* Электролитическое наращивание деталей машин твердым железом. Саратов: Приволжское книж. изд-во, 1964.

СЕКЦИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ»

УДК 628.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОТХОДОВ «ЗЕЛЁНОГО МАСЛА»

**П.А. Алексеенко, А.А. Фролова, Э.В. Галикова,
О.П. Филиппова**

Научный руководитель – **О.П. Филиппова**, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Что такое “Зеленое масло” и чем оно опасно? Рассмотрение двухстадийного метода очистки вод от фенола и нефтепродуктов, его эффективность и преимущества.

***Ключевые слова:** зеленое масло, очистка сточных вод, отходы производства, удаление фенолов и нефтепродуктов.*

STUDY OF THE POSSIBILITY TO PURIFY WATER FROM «GREEN OIL»

P.A. Alekseenko, A.A. Frolova, E.V. Galikova, O.P. Filippova

Scientific Supervisor – **O.P. Filippova**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

What is “green oil” and why is it believed to be dangerous? Consideration of a two-stage method to purify water from phenol and oil products, its efficiency and advantages.

***Keywords:** “green oil”, wastewater treatment, industrial waste, removal of phenols and oil products.*

С 1933 г. по 1979 г. в Ярославле функционировал сажевый завод, на котором происходило производство сажи. Данный завод располагался на правом берегу р. Волга. Для получения тех. углерода (сажи) использовали «Зеленое масло» (ЗМ). «Зеленое масло» - это фракция продуктов пиролиза крекинг-керосина, состоящая из высокомолекулярных поли-

циклических углеводородов. Данное вещество является опасным. Хранилось оно в открытых земляных прудах на территории завода. Из-за многолетней эксплуатации завода, грунт вблизи реки Волга стал пропитанным нефтепродуктами, которые в свою очередь вымывались прямо в реку.

В 1976 г. как временное решение от попадания нефтепродуктов в реку был сооружен линейный дренаж – траншея (рис. 1) глубиной 3 м и длиной 125 м, со сроком действия 20 лет.

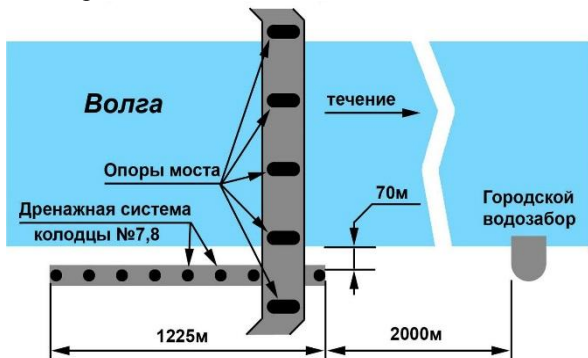


Рис. 1. Схема расположения дренажной системы

Находился он в 40 м от уреза воды. В данной траншее должно было происходить отделение нефтепродуктов. Нефтепродукты использовались повторно. Далее эта дренажная система перестала выполнять свои функции и превратилась в емкость для накопления нефтепродуктов. В 1990 г. после проливных дождей ЗМ попало в ручей, впадающий в р. Волга. Произошло чрезвычайное происшествие, население жаловалось на качество воды. Вода из дренажной системы представляет из себя мутную желтую жидкость с неприятным запахом, с мелкими коричневыми включениями. В табл. 1 приведены значения физико-химических показателей ЗМ.

Таблица 1. Физико-химические показатели «Зеленого масла»

Показатели	«Зеленое масло»	Отход «Зеленого масла»
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,983	0,960
Пределы кипения, °С	155 -365	100-345
Коксуемость, %	0,44	1,69
Фракционный состав, °С н.к.	155	100
Содержание, % воды	следы	5,5
Зола	0,004	0,0037
Механические примеси	0,003	0,0023

В данном исследовании наибольший интерес вызывает вопрос очистки отхода «зеленого масла», поэтому был проведен количественный анализ данного отхода на такие вещества как: фенол и нефтепродукты. Результат представлен в табл. 2.

Таблица 2. Количество фенола и нефтепродуктов в отходе ЗМ

Загрязнитель	Содержание веществ до очистки, мг/дм ³	ПДК (городского коллектора), г/дм ³
Фенол	0,385	0,008
Нефтепродукты	31140	0,3

Из табл. 2 видно, что вещества в отходе ЗМ значительно превышают предельно допустимые концентрации городского коллектора, поэтому очистка просто необходима.

Было предложено очищать данный отход с помощью фильтрации через пенополиуретан и с помощью адсорбции с использованием силикагеля марки КСК. Для начала была собрана установка, представленная на рис. 2.

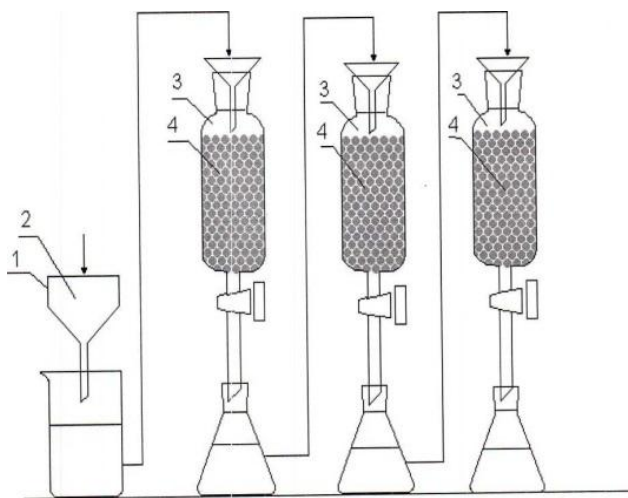


Рис. 2. Схема установки:

- 1 – керамическая воронка; 2 – пенополиуретан;
3 – адсорберы; 4 – силикагель

Пенополиуретан используется здесь цельным куском с диаметром воронки, и высотой около 2-3 см. Стекланные адсорберы на 1 дм³ каждый, заполнены на 2/3 силикагелем марки КСК (крупный силикагель

крупнопористый). Данный силикагель представляет собой высушенный гель поликремниевой кислоты. В табл. 3 представлены его характеристики.

Таблица 3. Характеристики силикагеля КСК

Показатель	Значение	Ед. измерения
Химический состав	Оксид кремния	-
Диаметр пор	100	нм
Удельная поверхность	150	м ² /г
Общий объем пор	0,89	мл/г
Производитель	ООО «НЕОЛАБ» г. Ярославль	

Результаты очистки и сравнение данных отхода «зеленого масла» представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результат очистки

Загрязнитель	Содержание в анализ воде до очистки, мг/дм ³	Содержание в анализ воде, после очистки, мг/дм ³	ПДК (гор. коллектора), мг/дм ³	Эффективность очистки, %
Фенол	0,385	0,009	0,008	97,66
Нефтепродукт	31140	0,21	0,3	99,9

Из табл. 4 следует вывод, что данный метод очистки отхода ЗМ достаточно эффективен (97-99 %). По нефтепродуктам удастся достичь значений, удовлетворяющих ПДК городского коллектора. Значений же ПДК городского коллектора по фенолу достичь не удастся, хотя снижение концентрации значительное. Требуется дополнительная доочистка от фенола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашаян А.А. Масштабы и последствия нефтяного загрязнения акваторий / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров // Актуальные проблемы лесного комплекса / Брян. гос. инженер.-технол. акад. Брянск, 2006. С. 145-147.
2. Масштабы последствий нефтяного загрязнения акватории [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://science-bsea.narod.ru/2006/les_2006/pashajan_mas.htm

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
НЕФТЕ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВСПУЧИВАЮЩЕЙ ДОБАВКИ
В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМЗИТА**

М.В. Андрюкова, Н.С. Яманина

Научный руководитель – Н.С. Яманина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Приведены результаты исследования химического, гранулометрического и фракционного составов крупнотоннажных нефте- и железосодержащих отходов производства. Сделан вывод о возможности их использования для приготовления вспучивающей добавки в производстве керамзита.

Ключевые слова: керамзит, нефтешлам, отработанное масло, отход обезжелезивания воды.

**STUDY OF THE POSSIBILITY TO USE OIL
AND IRON-CONTAINING WASTE FOR MANUFACTURING
BLOATERS TO PRODUCE EXPANDED CLAY**

M.V. Andryukova N. S. Yamanina

Scientific Supervisor – **N.S. Yamanina**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The results of the study of chemical, granulometric and fractional compositions of large-capacity oil and iron - containing waste are presented. The conclusion about the possibility to use them for manufacturing bloaters in the production of expanded clay is made.

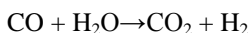
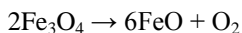
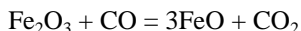
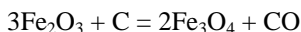
Keywords: *expanded clay, oil sludge, waste oil, waste water degreasing.*

Керамзит – продукт, получаемый при обжиге глины легкоплавких сортов. Характеризуется огнестойкостью, влагонепроницаемостью, низкой теплопроводностью, высокой прочностью, малой плотностью, устойчивостью к химическим воздействиям, антисептическими качествами и пр. Его важным свойством является экологическая безвредность при неограниченном сроке использования.

Большинство керамзитовых предприятий использует низкосортное глинистое сырье; состав шихты корректируется введением различных добавок.

Шихта должна обладать способностью к вспучиванию при 1000–1250 °С. Для образования воздушных пустот (вспучивания) применяют добавки, содержащие оксиды железа, органические вещества (например, дизельное топливо, мазут и т.п.). Особое место среди органоминеральных корректирующих добавок занимают органо-железистые комплексы.

Участвуя в окислительно-восстановительных процессах, оксиды железа обеспечивают пиропластическую массу газообразной фазой. Процесс восстановления оксидов железа характеризуется совокупностью двух одновременно протекающих диссоциации восстанавливаемого оксида и соединения восстановителя с кислородом в соответствии с уравнениями



Одновременно при благоприятных условиях развивается обратимая реакция с подвижным равновесием $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, с накоплением в порах материала мелкодисперсного углерода. В общем виде процесс восстановления оксидов высших степеней окисления в низшие происходит последовательно: от оксида с большим давлением диссоциации к оксиду с меньшим давлением диссоциации. Однако при температуре ниже 570 °С закись железа неустойчива и распадается:



В состав газовой фазы пор керамзита чаще всего входят CO , CO_2 , O_2 и H_2O . При этом в момент вспучивания поры содержат не один, а, как правило, несколько газов.

Широкое использование керамзита определяет необходимость разработки новых органических и железосодержащих добавок, являющихся отходами или попутными продуктами различных производств. Такая замена дает значительный экономический эффект.

Объектами исследования являются твердая фаза (отход с установки по переработке нефтешлама - кек), отработанное всесезонное моторное масло (ОВММ) и отход обезжелезивания воды.

В процессе работы определен химический состав вышеназванных отходов (табл. 1-3).

Нефтешлам (кек) и отработанное моторное всесезонное масло - отходы III класса опасности. Из табл.1 и 2 видно, что в состав нефтесодержащих отходов входят вода (не более 20 %), органические соединения (не менее 30 %), оксиды железа и кальция, силикаты (песок).

Таблица 1. Химический состав отработанного моторного масла

Наименование показателей	Содержание компонента, % по массе
Массовая доля механических примесей	2,50
Массовая доля воды	1,50
Зольность	1,70
Органические вещества	94,30

Таблица 2. Химический состав кека

Наименование показателей	Содержание компонента, % по массе
Содержание воды	19,60
Органические соединения	35,5
Минеральный остаток, в том числе:	
Fe ³⁺ в пересчете на Fe ₂ O ₃	14,2
Ca ²⁺ в пересчете на CaO	20,0
Песок, глина	10,7
Итого	100
Потери при просушивании	20,63
Потери при прокаливании	41,51

Таблица 3. Химический состав отхода обезжелезивания воды

Наименование показателей	Содержание компонента, % по массе
Массовая доля воды по Дину-Старку	12,38
Нефтепродукты	4,63
Содержание веществ, нерастворимых в соляной кислоте	5,50
Fe ₂ O ₃	65,65
MgO	4,86
CaO	6,98
Итого	100,00
Потери массы при просушивании	15,00
Потери массы при прокаливании	5,12
Цвет отхода обезжелезивания воды	коричнево-красный

Из данных табл. 3 следует, что данный отход содержит среднее количество воды, небольшое количество компонентов нерастворимых в кислоте; при этом содержание железа превышает 30 % по массе. Данный отход можно использовать в качестве железосодержащего компонента при производстве вспучивающей добавки.

Для оценки направления применения твердых отходов важнейшим показателем является их гранулометрический состав. Кроме того, этот показатель необходим при разработке технологии предварительной подготовки шлама (табл. 4, 5).

Таблица 4. Гранулометрический состав твердого нефтесодержащего отхода

Размер фракции, мм	Более 1	0,63-1,00	0,50-0,63	0,16-0,50	0,10-0,16	Менее 0,10
Кек, % по массе	4,3±0,2	3,8±0,2	4,1±0,2	46,9±2,3	8,8±0,4	32,1±1,6

Таблица 5. Гранулометрический состав твердого отхода обезжелезивания воды

Размер фракций, мм	Содержание, % по массе
Более 2	0
Более 1	40,60
0,630-1,000	15,29
0,500-0,630	9,83
0,100-0,500	25,47
Менее 0,100	8,81

Исследуемый отход состоит в большей степени из частиц диаметром более 1мм. Погрешность не превышает $\pm 0,2$ %.

Для оценки безопасности формируемого технологического процесса исследован фракционный состав органических компонентов (табл. 6).

Таблица 6. Фракционный состав органической части нефтесодержащих отходов

Нефтемаслошламы	Фракции, t °C				
	Начало кипения	230	269-290	330-350	360-380
Кек	220	3 %	7 %	25 %	25 %
ОВММ	220	5 %	10 %	85 %	

Видно, что углеводородная часть выкипает в диапазоне температур от 220 до 380 °C. Высокая температура начала кипения и наличие высококипящих фракций делают применение данных отходов при температуре прокалывания около 1100 °C менее пожаро- и взрывоопасным и не приводящим к увеличению вторичного загрязнения.

В процессе проведенных исследований изучены физико-химические характеристики типовых нефте- и железосодержащих отхо-

дов, что позволило обосновать возможность их использования в качестве вспучивающего компонента при производстве керамзита

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переработка нефтешлама [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://geaenergy.ru/articles/pererabotka-nefteshlamov-s-ispolzovaniem-tsentrobezhnogo-oborudovaniya-gea> (дата обращения 28.10.2018)
2. Технология переработки отходов / Э.М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина [и др.]. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 387 с.
3. *Дудышев В.Д.* Утилизация нефтешламов // Экология и промышленность России. 2002. №5. С.20-23.
4. *Онацкий С.П.* Производство керамзита. М.: Стройиздат, 1987. 333 с.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВОДЫ В РЕКЕ РЫКУША ТУТАЕВСКОГО РАЙОНА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

**А.Д. Бухвалова¹, А.И. Лукичева², Т.С. Трындына²,
Н.Л. Маркелова¹**

Научный руководитель – **Н.Л. Маркелова**, канд. техн. наук,
доцент

¹Ярославский государственный технический университет

²Центр дополнительного образования «Созвездие», г. Тутаев

В статье приводятся результаты исследования качества воды в реке Рыкуша Тутаевского района, Ярославской области.

Ключевые слова: река Рыкуша, отбор проб, качество воды.

ASSESSMENT OF WATER QUALITY IN THE RIVER RYKUSHA, TUTAEV DISTRICT, Yaroslavl REGION

**A.D. Buhvalova, A.I. Lukicheva, T.S. Tryndina,
N.L. Markelova**

Scientific Supervisor - **N.L. Markelova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University

²Center of additional education "Sozvezdie", Tutaev

The article presents the water quality study results in the river Rykusha Tutaev district, Yaroslavl region.

Keywords: Rykusha river, sampling, water quality.

С каждым годом водоемы все более загрязняются промышленными, бытовыми и сельскохозяйственными стоками, что делает воды в реках экологически неблагоприятными, непригодными для орошения и использования в технических целях. Малые реки обладают повышенной уязвимостью к антропогенным воздействиям, так как из-за меньшего объема и более медленного расхода вод их способность к саморегуляции ниже [1]. Среди видов антропогенного вмешательства, которые вызывают пересыхание и загрязнение малых рек – вырубка лесов, распашка зе-

мель, осушение территорий. Все это обуславливает актуальность выбранной темы.

Целью работы является исследование качества воды реки Рыкуша Гутаевского района Ярославской области.

Река Рыкуша образуется слиянием ручьев Накринка и Медведка. На северной окраине Гутаева река пересекает дорогу и впадает в Волгу. Длина реки составляет 22 км, площадь водосборного бассейна 95 км². Зеленая зона реки Рыкуша относится к особо охраняемым территориям с 2010 года [2].

Для исследования воды пробы были отобраны в 3-х точках, которые отмечены на карте крестом (рис. 1). Первая точка расположена в двухстах метрах от центральной районной больницы. Вторая в пятистах метрах от первой и третья в пятистах метрах от второй. Общая протяженность исследования составила 1,2 км. Одновременно была определена температура воды, ширина реки, глубина отбора и скорость течения реки. Дно реки в месте исследования каменистое, илистое, по всему руслу расположены валуны.



Рис. 1. Карта отбора проб воды в реке Рыкуша

Результаты исследования проб воды представлены в табл. 1.

В результате сравнения полученных значений с ПДК_в было установлено, что по цветности показатели во всех пробах превышают норму, содержание железа превышает норму более. Чем в 3 раза в пробе 2. Все остальные показатели, а именно содержание нефтепродуктов, хрома, взвешенных веществ, соленосодержание, уровень pH, ХПК, жесткость, запах, мутность находятся в пределах ПДК_в. То есть по качеству, отобранных проб в реке Рыкуше можно сделать вывод, что река условно чистая.

Таблица 1. Результаты анализа проб воды

Показания	Точка отбора 1		Точка отбора 2		Точка отбора 3		ПДК _в
	Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	
Солесодержание, мг/дм ³	314,14	303,67	293,20	298,44	303,67	308,91	не более 1000
pH, ед. pH	6,7	6,7	6,6	6,7	6,5	6,8	6,5 – 8,5
С _{гробн} , мг/дм ³	отсутствует						0,05
Нефтепродукты, мг/л	0,01	-	-	-	-	-	0,05
Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , мг/дм ³	0,26	0,14	1,0	2,32	-	0,14	0,3
XПК, мг O ₂ /дм ³	12	24	20	20	20	16	30
Жесткость, мг-экв/дм ³	5,5	4,5	5,0	4,5	4,5	4,5	не более 7
Взвешенные вещества, мг/дм ³	2	4	37	18	24	15	не более 1000
Электропроводность, мксм/см	483,3	467,2	451,1	459,9	475,2	402,8	-
Запах, баллы	0	0	0	1 землистый	0	2 гнилостный	до 2 баллов
Цветность, °цв.	38	35	35	39	28	35	20
Мутность, мг/дм ³	1,2	1,2	1,0	1,2	0,7	1,4	1,5

Для поддержания чистоты водоема рекомендуется:

- Привлекать к строгой ответственности нарушителей санитарных норм сброса сточных вод;
- Запретить устройство площадок для авто- и мототранспорта вблизи рек и пойменных озер, мойку машин в водоеме;
- Охранять и восстанавливать естественный растительный покров;
- Запретить внесение удобрений на склонах вблизи водоема;
- Огромную роль при самоочищении водоемов играют заросли прибрежно-водных растений. Их следует охранять, а там, где они нарушены - восстанавливать заросли тростника, рогоза, манника, осоки, ежеголовника и других растений по берегам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малые реки и их промышленное и хозяйственное значение [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://vuzlit.ru/1050657/malye_reki_promyshlennoe_hozyaystvennoe_znachenie (Дата обращения: 23.11.2018)
2. *Рохмистров В.Л.* Малые реки Ярославского Поволжья. Ярославль: ВВО РЭА, 2004. 54 с

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
«КИСЛОЙ ВОДЫ», КРУПНОТОННАЖНОГО ОТХОДА
НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Э.В. Галикова, О.П. Филиппова

Научный руководитель – **О.П. Филиппова**, д-р тех. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается электрохимический метод нейтрализации «кислых» промышленных стоков. Сравниваются зависимости электропроводности промышленной воды от времени нейтрализации на платиновых и стальных электродах.

***Ключевые слова:** электрохимическая нейтрализация, кислые стоки, электропроводность, электроды, график зависимости.*

**RESEARCH OF THE METHOD OF NEUTRALIZING
"ACID WATER", LARGE-CAPACITY WASTE
OF PETROCHEMICAL INDUSTRY**

E.V. Galikova, O.P. Filippova

Scientific Supervisor - **O.P. Filippova**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The electrochemical method of "acidic" industrial wastewater neutralization is considered. The dependences of the electrical conductivity of industrial water on the time of neutralization on platinum and steel electrodes are compared.

***Keywords:** electrochemical neutralization, acidic drains, electrical conductivity, electrodes, dependence graph.*

Химическая очистка производственных стоков осуществляется в основном за счет таких методов как: окисление, осаждение примесей, нейтрализация и восстановление. К методам электрохимической очистки воды относятся электрохимическое восстановление и окисление, электрофлотация, электродиализ и электрокоагуляция. Для очистки локальных промышленных стоков чаще всего отдается предпочтение химическим методам. Процесс нейтрализации происходит за счет химической

реакции между веществом, имеющим свойства основания и кислоты, вследствие чего происходит потеря характерных свойств обоих соединений. В сильных кислотах содержатся ионы гидроксила и гидратированные ионы водорода. Между данными ионами происходит наиболее типичная реакция нейтрализации в водных растворах. Промышленные сточные воды часто загрязнены такими минеральными кислотами как: соляной, серной, азотной и их смесями.

Нефтеперерабатывающий завод ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» специализируется на производстве белых нефтяных масел: трансформаторные ИЛС-10, ИЛС-5, медицинское, вазелиновое, изоляционное Т-750, парфюмерное, и т.д., а также ряда других нефтепродуктов. Для очистки нефтяных масел используют серноокислый метод с использованием олеума и серной кислоты. После данной очистки образуется промышленный отход – кислый гудрон и «кислая вода». На данный момент особую опасность представляет «кислая» вода, которая в составе имеет серную кислоту. Кислый гудрон и «кислая» вода складировается и накапливается в прудах – накопителях (рис. 1).

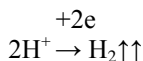


Рис. 1. Пруд–накопитель «кислого» гудрона и «кислой» воды

Кислогудронный пруд содержит в своём составе «кислую» воду и кислый гудрон. Нас интересует диффузионный слой, содержащий воду, разбавленную серную кислоту и сульфокислоты. Нами был предложен способ нейтрализации кислых компонентов электрохимическим методом. Предварительно проводилась очистка воды от излишнего нефтепродукта, с помощью адсорбционного метода с использованием различных адсорбентов.

Так как «кислая» вода (КВ) из прудов-накопителей кислого гудрона имеет кислотное число 60-50 мг КОН/г и является электропроводной средой, было предложено путём использования электропроводности КВ и размещения электродов в реакторе, а также исключения добавки нейтрализующего агента провести процесс нейтрализации в одном аппарате.

Данный процесс сопровождается интенсивным выделением водорода. Данный водород играет роль флотирующего газа.



Выделение водорода – это многостадийный процесс, состоящий из следующих стадий: транспортирование молекул воды или ионов гидроксония к поверхности катода; превращение иона гидроксония в адсорбированный на поверхности металла атом водорода: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$; образование молекул водорода из адсорбированных на поверхности металла атомов водорода. За счёт диффузии водорода происходит перемешивание КВ. Нейтрализация кислых компонентов происходит за счёт образования OH^- -групп.

Процесс нейтрализации отслеживали по изменению электропроводности «кислой воды» с течением времени, с использованием платиновых и стальных электродов (рис. 2).

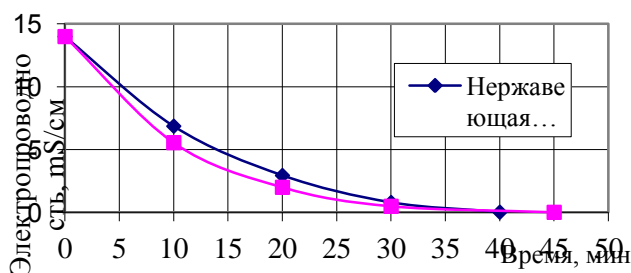


Рис. 2. Изменение электропроводности «кислой воды» с течением времени

Таким образом, процесс нейтрализации «кислой воды» электрохимическим способом, с применением электродов из нержавеющей стали и платины проходит успешно.

Представленные теоретические положения и результаты экспериментальных исследований, полученные в результате разработки способа электрохимической нейтрализации «кислой воды» позволяют заключить, что данный способ является более эффективным по сравнению с методами применения нейтрализующих агентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппова О.П. Комплексная утилизация кислых гудронов – крупнотоннажного отхода процесса получения нефтяных масел: дис. ... д-ра тех. наук: 03.00.16. Ярославль, 2008. 382 с.

**СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ПУТЁМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
«КИСЛОЙ ВОДЫ» С КИСЛОГУДРОННЫХ ПРУДОВ
НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Э.В. Галикова, О.П. Филиппова

Научный руководитель – **О.П. Филиппова**, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается причина образования кисло-гудронных прудов и их экологическая опасность. Исследуется эффективность нейтрализации «кислой воды» электрохимическим методом.

***Ключевые слова:** Кисло-гудронные пруды, электрохимическая нейтрализация, электроды, зависимости.*

**REDUCTION OF ANTHROPOGENIC LOADS
TO THE ENVIRONMENT THROUGH NEUTRALIZATION
OF “ACID WATER” FROM THE ACID-TAR PONDS LOCATED
AT D.I. MENDELEEV OIL REFINERY**

E.V. Galikova, O.P. Filippova

Scientific Supervisor - **O.P. Filippova**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The article reveals the reason of the formation of acid-tar ponds and their environmental hazard. The effectiveness of neutralizing "acid water" through the electrochemical method is investigated.

***Keywords:** acid-tar ponds, electrochemical neutralization, electrodes, dependencies.*

Кисло-гудронные пруды, принадлежащие нефтеперерабатывающему заводу им. Д.И. Менделеева представляют огромную опасность для Верхневолжского региона. Данные пруды занимают большую площадь и располагаются вблизи с рекой Волгой, что представляет опасность за-

грязнения водного бассейна. В случае попадания кислых стоков в реку Волга население, проживающее вдоль реки, может остаться без качественной питьевой воды.

При рассмотрении кислото-гудронного пруда в разрезе (рис. 1), можно заключить, что интересующий нас слой, кроме «кислой воды» содержит и нефтепродукты, поэтому предварительно была проведена очистка воды от излишнего нефтепродукта. Предложен адсорбционный метод с использованием различных адсорбентов, а именно: силикагелей и активированного угля.

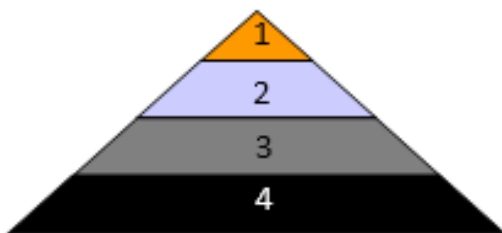


Рис. 1. Разрез кислото-гудронного пруда-накопителя:

1 – слой, содержащий масло после очистки (0,3 м); 2 – диффузионный слой (0,3-0,35 м); 3 – водный слой, содержащий разбавленную серную кислоту, сульфокислоты и эмульсию нефтепродуктов в воде (0,5 м); 4 – кислый гудрон с высоким содержанием сероорганических соединений, с повышенной плотностью (тяжелее воды, до 3,5 м)

Предлагаемый электрохимический способ нейтрализации кислых компонентов, позволяет утилизировать данный крупнотоннажный отход нефтеперерабатывающей промышленности и значительно снизить нагрузку на окружающую среду.

Был проведен эксперимент электрохимической нейтрализации кислых стоков. Объектом исследования является «кислая» вода (3 слой, рис. 1) с прудов накопителей НПЗ им. Д.И. Менделеева.

Данная вода помещалась в емкость, оснащенную системой для электролиза. Electroдами являлись пластины одинаковой площадью из нержавеющей стали Ст-3 и платины. На электроды, находящиеся на расстоянии 5–6 см, подавался переменный ток с напряжением 50-60 В. Возникающий ток составлял 12-14 А.

Процесс электрохимической нейтрализации отслеживался по изменению удельного сопротивления, электропроводности, силы тока и кислотного числа.

Результаты эксперимента представлены на рис. 2–5.

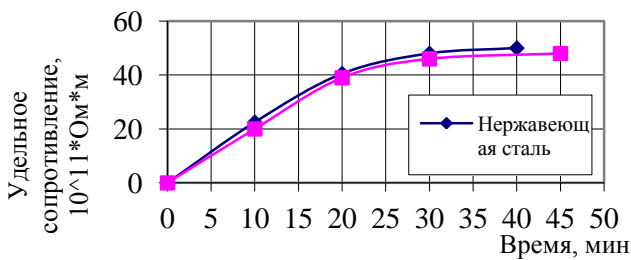


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления с течением времени в зависимости от металла электрода

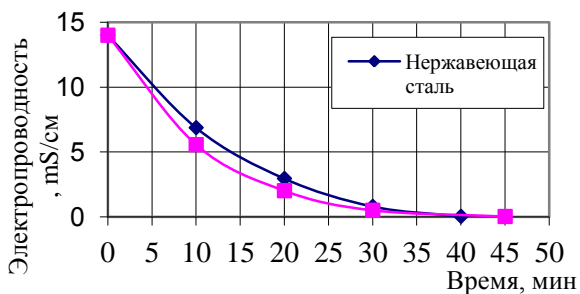


Рис. 3. Изменение электропроводности с течением времени в зависимости от металла электрода

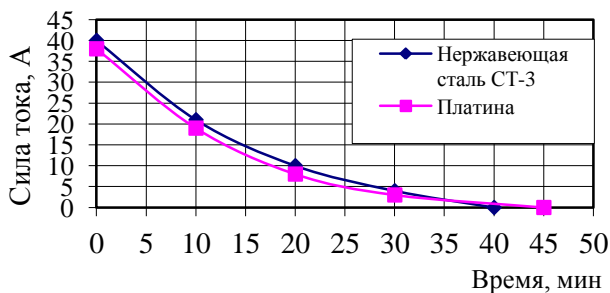


Рис. 4. Изменение силы тока с течением времени в зависимости от металла электрода

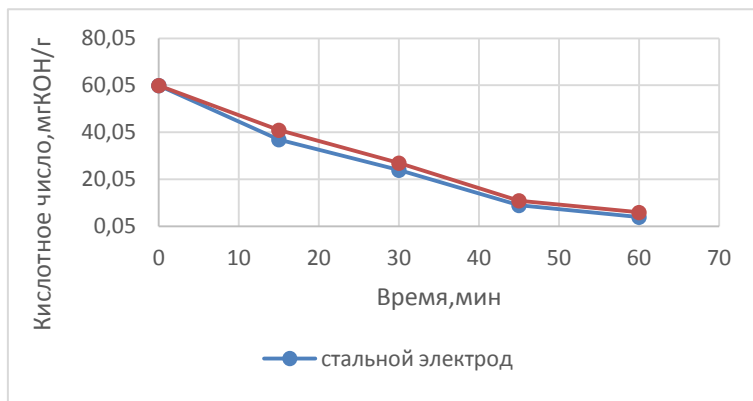


Рис. 5. Зависимость изменения кислотного числа от времени процесса

При проведении оценок и снятия кинетических зависимостей, а также характеристик процессов нейтрализации «кислой воды» под действием электрического тока, заметно резкое падение тока в системе, уменьшение электропроводности, увеличение удельного сопротивления и резкое снижение кислотного числа в системе, что говорит о том, что в конце процесса резко снижается содержание электролита. Изменение состава электролита может сказываться на кинетике выделения кислорода. Меняя силу тока, напряжение в системе, материала электродов и расстояние между ними, вероятно, удастся нейтрализовать данный отход без применения нейтрализующих агентов, что существенно снизит антропогенную нагрузку на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филиппова О.П.* Комплексная утилизация кислых гудронов – крупнотоннажного отхода процесса получения нефтяных масел: дис. ... д-ра техн. наук: 03.00.16. Ярославль, 2008. 382 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА «КИСЛОЙ ВОДЫ»
ИЗ КИСЛО-ГУДРОННЫХ ПРУДОВ
НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Э.В. Галикова, О.П. Филиппова

Научный руководитель – **О.П. Филиппова**, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Проводится качественный и количественный анализ состава «кислых»
промышленных стоков из кислото-гудронных прудов НПЗ им. Д.И. Менделеева.*

***Ключевые слова:** кислые стоки, нефтепродукты, ПАВ, сульфат-ионы,
серная кислота.*

**STUDY OF THE COMPOSITION OF “ACID WATER”
FROM THE ACID TAR PONDS
AT D.I. MENDELEEV OIL REFINERY**

E.V. Galikova, O.P. Filippova

Scientific Supervisor - **O.P. Filippova**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

A qualitative and quantitative analysis of the composition of “acidic” industrial effluent from acid tar ponds at D.I. Mendeleev oil refinery is conducted.

***Keywords:** acidic effluents, petroleum products, surfactants, sulfate ions, sulfuric acid.*

На нефтеперерабатывающих заводах кислые стоки образуются при очистке нефтепродуктов, аппаратов и резервуаров концентрированной серной кислотой

Если пруд-накопитель храниться долго, то в таком случае возникает расслоение. Расслоение происходит на четыре слоя (рис.1).

Прежде всего, для дальнейшего выбора метода очистки, необходимо выяснить качественный и количественный состав «кислой воды»

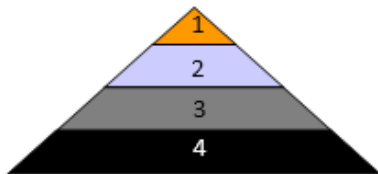


Рис. 1. Разрез кислородно-гудронного пруда-накопителя:

1 – слой, содержащий масло (примерно 0,3 м); 2 – диффузионный слой (0,3-0,35 м); 3 – водный слой с содержанием кислот и нефтепродуктов (0,5 м); 4 – кислый гудрон (до 3,5 м)

Пробы «кислой» воды с «верхнего» кислородно-гудронного пруда были отобраны осенью 2017г. В табл. 1 представлен состав данной воды.

Таблица 1. Состав и показатели «кислой воды»

Показатели	pH	Нефтепродукты, мг/дм ³	АПАВ, мг/дм ³	Сульфат-ионы, мг/дм ³	Кислотное число	Серная кислота, %	Электропроводность, мс/см
Значения	2,9	5	26,1	320	60	40	14

Как видно из таблицы 1 вода с кислородно-гудронного пруда является сильно кислой, с высоким содержанием нефтепродуктов и кислот.

Предварительно, «кислая» вода была частично очищена от нефтепродуктов с помощью фильтрации через воронку, засыпанную полиуретаном, и через адсорбер, засыпанный активированным углем (рис. 2).

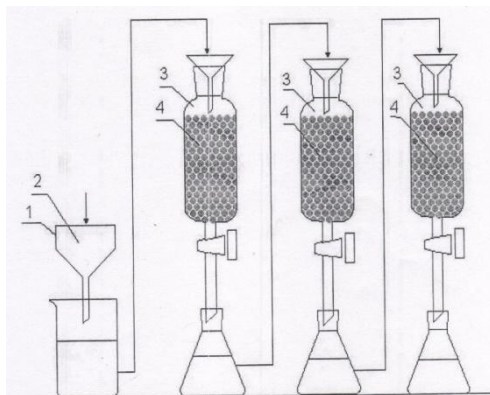


Рис. 2. Установка предварительной очистки «кислой воды» от нефтепродуктов:

1 – фильтр с полиуретановой загрузкой, 2 – полиуретан, 3 – адсорберы, 4 – силикагель



В ходе анализа было выявлено, что «кислая» вода имеет КЧ 60-50 мг КОН/г и, следовательно, является электропроводной средой. Было предложено путём размещения электродов в воде проводить нейтрализацию, ориентируясь на электрохимические процессы, протекающие в водных растворах электролитов (рис. 3).

Рис. 3. Электролизер

Данный процесс сопровождается высокоинтенсивным газовыделением водорода.

Нейтрализация кислых веществ осуществляется за счет образования OH^- -групп.

При протекании анодных процессов происходит интенсивное выделение атомарного кислорода.

В процессе анодного окисления происходит разрушение органических веществ с получением промежуточных или конечных продуктов окисления.

При подаче на электроды напряжения в 37-50 В ток, возникающий в системе, составлял 12-18 А. Расстояние между электродами составляло 5 см, температура процесса 95-98 °С (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные данные

Напряжение, В	Сила тока в системе, А	t , °С	Расстояние между электродами, см
37	12	95	5
45	15	96	5
50	18	98	5

В результате было замечено резкое падение тока в системе, что, вероятно, говорит о том, что сырьё нейтрализовано; подтверждается и ростом удельного сопротивления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2 283 815 С1 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/66. Способ нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту/ Сватовская Л.Б., Масленникова Л.Л. опубл. 20.09.2006, Бюл. № 26.

АНАЛИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМА СОВРЕМЕННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

**Р.Э. Калаев, С.З. Калаева, В.М. Макаров, Н.Л. Маркелова,
О.В. Волина**

Научные руководители – **Н.Л. Маркелова**, канд. техн. наук,
доцент; **О.В. Волина**, канд. хим. наук

Ярославский государственный технический университет

Использованы современные физико-химические методы анализа, позволяющие определить элементы в водной пробе без удаления помех. Использованы стандартные образцы определяемых элементов для калибровочных растворов, которые приготовлены из мультиэлементного стандарта MERC 0.1N HNO₃. Спектральный анализ из растворов образцов проводился без разбавления пробы. Пробоподготовка образцов проведена путем растворения навески в концентрированной HCl и разбавлена деионизированной водой до необходимой концентрации.

***Ключевые слова:** гальваношлам, тяжелые металлы, рентгенофлуоресцентная спектроскопия с энергодисперсией, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.*

GALVANIC SLUDGE ANALYSIS CONDUCTED BY MEANS OF MODERN PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS

**R.E. Kalaev, S.Z. Kalaeva, V.M. Makarov,
N.L. Markelova, O.V. Volina**

Scientific Supervisors – **N.L. Markelova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **O.V. Volina**, Candidate of Chemical Sciences

State University of Yaroslavl Technical

Modern physical and chemical methods of analysis were used, allowing to determine the elements in one sample without removing interference. Standard samples of detectable elements for calibration solutions, which are prepared from the multi-element standard MERC 0.1N HNO₃, were used. Spectral analysis from sample solutions was carried out without diluting the sample. Sample preparation was carried out by dissolving the sample in concentrated HCl and diluted with deionized water to the required concentration.

***Keyword:** Galvanic sludge, heavy metals, x-ray fluorescence spectroscopy with energy dispersion, atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma.*

На крупных машиностроительных предприятиях используется широкий спектр гальванических операций. Они представлены травлением, хромированием, никелированием, цинкованием, меднением, кадмированием, освинцовыванием [1].

Промывные воды, в конечном счете, смешиваются в единый поток, который подвергается защелачиванию для образования осадков - гидроксидов соответствующих металлов – гальваношламов. Как было показано в ряде работ, гальваношламы являются ценнейшим исходным материалом для получения целого ряда востребованных изделий [2-5]. Однако, для квалифицированной переработки этого вида отходов, необходимо в каждом отдельном случае знать качественный и количественный состав элементов этой сложной смеси.

Химический анализ представляет значительные трудности, поскольку находящиеся в гальваношламе элементы мешают определению друг друга, а, в итоге, дают весьма неточные результаты, которые влияют на качественные показатели продуктов их переработки. Нам представлялось интересным впервые применить для их анализа современные физико-химические методы: атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора ICPE – 9000 фирмы Shimadzu и рентгенофлуоресцентной спектроскопии с энергодисперсией по фундаментальным параметрам EDX-800 фирмы Shimadzu.

В качестве образцов для анализа был взят гальваношлам, образующийся при очистке промывных сточных вод гальваники элеткрокоагуляционным способом, при котором растворяющийся железный анод насыщает очищаемую промывную воду ионами двухвалентного железа, играющим в дальнейшем роль восстановителя шестивалентного хрома в трехвалентный, образователя коагулянта - гидроксидов двух- и трехвалентного железа. Поскольку на катоде выделяется водород, происходит обогащение водной среды гидроксильными ионами и повышается ее рН. Это способствует выпадению гидроксидов тяжелых металлов - гальваношламов. Но для более полного протекания этого процесса в водную среду добавляется гидроксид натрия, калия и кальция. Образующийся осадок после отстаивания представляет собой гальваношлам. Пробы были отобраны непосредственно из отстойников Ярославского завода дизельной аппаратуры, обезвожены до постоянной массы перед проведением анализов.

В табл. 1 приведены результаты анализа содержания в гальваношламе двенадцати элементов. Как видно, результаты, полученные двумя методами, не существенно различаются. Поскольку видно преимущественное содержание железа, то согласно ранее полученным результатам [6], такой гальваношлам относится к классификационной группе Ia и может быть использован для получения коричневых железооксидных пиг-

ментов, компонентов каучуковых композиций, усиливающих связь резины с металлом, материалов обладающих магнитными свойствами – магнитно–мягких и магнитно–твердых, а также для получения магнитных жидкостей и магнитных суспензий. Наличие также хрома, никеля, цинка и меди позволяет использовать гальваношлам в качестве катализатора окисления гудрона в битум [7].

Таблица 1. Сравнительные результаты анализа гальваношлама различными методами

Наименование метода	Ca	Cd	Cr	Fe	Cu	K	Mg	Na	Ni	Pb	Zn	Al
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	8,1±1,0	0,007±0,001	0,51±0,07	41,0±5,0	0,16±0,01	0,09±0,01	0,97±0,13	0,16±0,02	0,064±0,008	0,017±0,002	4,8±0,6	0,27±0,03
Рентгенофлуорисцентная спектроскопия с энергодисперсией	8,3±1,0	0,008±0,001	0,53±0,07	42,0±5,5	0,18±0,02	0,10±0,01	1,10±0,14	0,17±0,02	0,080±0,009	0,018±0,002	5,1±0,6	0,29±0,03

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник: в 2 т. / под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985.
2. Соколов Э.М. Комплексная утилизация гальваношламов машиностроительных предприятий: Монография / Э.М. Соколов, В.М. Макаров, Н.Н. Володин. М.: Машиностроение, 2005. 288 с.
3. Макаров В.М. Улавливание, рекуперация и утилизация отходов производства и потребления: Учебное пособие / В.М. Макаров, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина. Ярославль: ЯГТУ, 1998. 200 с.
4. Утилизация отходов производства и потребления: Учебное пособие / Э.М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина, О.П. Филиппова, Н.Н. Володин, В.М.Макаров. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 271 с.
5. Технология переработки отходов: Монография / Э.М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина, О.П. Филиппова, Н.Н. Володин, В.М.Макаров. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 387 с.
6. Макаров В.М. Переработка и использование осадков гальванопроизводств // Междунар. семинар–ярмарка «Экологии и инвестиции - 99»: сб. сообщений. Ярославль: ЭкоФонд В-Волга, 1999. С.18-20
7. Результаты исследования по проблеме утилизации опасных отходов предприятий Ярославской области / С.З. Калаева, В.М. Макаров, О.П. Филиппова, Е.Н. Комина, С.М. Капустин, Н.С. Яманина // Изв. ТулГУ. Естественные науки. Сер. «Науки о земле». 2009. Вып. 5. С.95-99.

УДК 628.554

АНАЛИЗ ОСАДКА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СОВРЕМЕННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Р.Э. Калаев, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров, С.З. Калаева, О.В. Волина

Научные руководители – **Н.Л. Маркелова**, канд. техн. наук, доцент; **О.В. Волина**, канд. хим. наук

Ярославский государственный технический университет

Впервые приведены результаты анализа осадка, выделенного из подземных вод при аэрационном способе ее обезжелезивания, с использованием современных методов анализа – рентгенофлуоресцентной спектрометрией и атомно-эмиссионной спектрометрией для определения возможных направлений его использования.

Ключевые слова: подземная вода, обезжелезивание, осадок, физико-химические методы анализа.

ANALYSIS OF THE SEDIMENT FROM GROUNDWATER THROUGH ADVANCED PHYSICOCHEMICAL METHODS

R.E. Kalaev, N.L. Markelova, V.M. Makarov, S.Z. Kalaeva, O.V. Volina

Scientific Supervisors – **N.L. Markelov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; **O.V. Volina**, Candidate of Chemical Sciences

State University of Yaroslavl Technical

It is for the first time, that the results of the analysis of sediment isolated from groundwater during the aeration method of its deferrization to determine possible directions for its use are presented, modern methods of analysis - X-ray fluorescence spectrometry and atomic emission spectrometry being used.

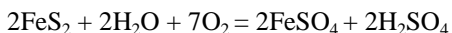
Keywords: underground water, iron removal, sediment, physical and chemical methods analysis.

В подземных водах железо встречается в виде растворенного железа (II), карбонатов и бикарбонатов или комплексных железоорганических соединений. В отечественной практике применяют различные спо-

собы дефферритизации, но наиболее часто безреагентным способом аэрацией [1]. В этом случае в состав установки по обезжелезиванию входят аэрационное устройство, контактный резервуар отстойник и осветлительный фильтр. В аэрационном устройстве происходит насыщение воды кислородом, удаление части углекислоты и частичное окисление железа (II) в трехвалентное и образуется хлопьевидный осадок гидроксида железа в результате гидролиза трехвалентного железа. Фильтры служат для извлечения из воды гидроксида железа. Фильтры могут быть открытые и напорные. Скорость фильтрования варьируется в пределах 6-20 м/ч в зависимости от исходного содержания железа.

В некоторых природных водах отмечается повышенное содержание соединений железа (II). Не обладая выраженным токсическим действием, они ухудшают качество воды, придавая ей при концентрации более 0,1-0,3 мг/дм³ железистый привкус. Поэтому допустимая концентрация железа в питьевой воде, добываемой из подземных источников, составляет 0,3 мг/дм³. Соединения железа (II) содержатся только в подземных водах [2]. Они поступают в воду при растворении железосодержащих пород под действием кислот (угольной, гуминовой). В трубопроводах возможно развитие железобактерий.

Ионы железа наряду с ионами Ca²⁺ и Mg²⁺ сообщают воде жесткость, которая для питьевой воды не должна превышать 7 мг-экв/дм³. Одним из примеров появления ионов железа в подземной воде является превращение минерала пирита [дисульфида железа (II)] под действием воды и кислорода:



В природных водах установлено присутствие более 70 химических элементов. Наиболее распространенные анионы: HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HSO₃⁻ и катионы: Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Fe²⁺, которые относятся к главным ионам.

Их количества в пресных водах составляет 90-95 % от общего солевого содержания.

Аэрируемые осадки станций обезжелезивания воды имеют низкое значение удельного сопротивления фильтрации на вакуум-фильтрате и легко отдадут воду. Влажность такого осадка достигает 60-75 % при вакууме 53-80 кПа; сжимаемый слой осадка достигает 20-30 мм.

Выделенный осадок в настоящее время размещается на полях орошения или спускается в водоемы. По нашему мнению, в связи с высоким содержанием железа он может представлять собой достаточно ценное вторичное сырье для целого ряда направлений применения.

В табл. 1 приведены результаты анализа осадка, взятого на станции обезжелезивания поселка Некрасовское Ярославской области, прове-

денного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Таблица 1 – Результаты анализа осадка станции обезжелезивания

Элементы→ Методы↓	Fe	Si	Ca	P	Mn	Zn	Cr	Cu
Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	90,314	6,534	1,218	0,814	0,717	0,220	0,100	0,083
Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой	94±12	6,06±0,80	0,60±0,08	0,85±0,20	0,35±0,05	0,08±0,01	<0,0002	0,10±0,01

Как видно из табл. 1, имеется некоторое различие в результатах анализа элементов из одной и той же пробы. Но по основному компоненту – железу отклонения составляет не более 4 %. В дальнейшем требуется набрать определенную статистику по содержанию вышеуказанных элементов из осадка этой станции обезжелезивания подземной воды. Если содержание железа будет находиться в вышеуказанных пределах, можно констатировать, что этот железосодержащий осадок представляет собой ценное вторичное сырье, например, для получения железосодержащих пигментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Николадзе Г.И.* Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения: Учебное пособие по спец. «Водоснабжение и канализация» для вузов / Г.И. Николадзе, Д.М. Линц, А.А. Кастальский. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1984. 368 с.
2. *Таубе П.Р.* Химия и микробиология воды Учебник для студентов вузов / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. М.: Высш. шк., 1983. 280 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ АНТИГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ

Р.Э. Калаев, М.А. Никитинская, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова

Научный руководитель – **Н.Л. Маркелова**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье приводятся исследования по определению фитотоксичности антигололедных реагентов, применяемых в настоящее время.

Ключевые слова: антигололедные реагенты, фитотоксичность, тест-культура.

DETERMINATION OF PHYTOTOXICITY OF DE-ICING REAGENTS

R.E. Kalaev, M.A. Nikitinskaya, S.Z. Kalaeva, N.L. Markelova

Scientific Supervisor – **N.L. Markelova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The article presents the research to determine the phytotoxicity of deicing reagents being currently used.

Keywords: deicing reagents, phytotoxicity, test culture.

В последнее время в России широкое распространение получили антигололедные реагенты (АГР) на основе карбамида и формиата натрия («Бионорд», «Бионорд-авиа», «Биодор» и др.). Антигололедные реагенты

В работе была поставлена цель, определить, какая из групп антигололедных реагентов является более фитотоксичной при попадании в почву.

По литературным данным установлено, что антигололедные реагенты на основе формиата натрия относятся к 4-му классу опасности (малоопасные), а на основе карбамида – к 3-му (умеренно опасные) [1].

Фитотоксичность – это свойство почвы, накапливающей вредные вещества, которые подавляют прорастание семян, рост и развитие проростков. Уменьшение числа проростков в почве, содержащей токсиканты,

по сравнению с контролем более чем в 2 раза свидетельствует о значительной деградации почвы, снижению ее продуктивности и потере способности к самоочищению [2]. Для определения фитотоксичности обычно используют мелкие семена – укропа, горчицы, кресс-салата, одуванчика или пшеницы. В качестве тест-культуры в работе использовали семена пшеницы *Triticumaestivum* свежего урожая 2018 года из посевного материала F1. Для проращивания семян в качестве ложа использовался предварительно промытый. Прокаленный и просеянный через сито 1 мм песок. Перед посадкой песок увлажняли до 60 % растворами антигололедных реагентов с концентрацией основного вещества 10 г/ дм³. В качестве контроля использовали высадку семян пшеницы, увлажненную свежей отфильтрованной водопроводной водой. В каждую емкость высевали одинаковое количество тест-культур. Для достоверности оценки проводили опыты в трех повторностях. Опыты проводились при поддержании постоянной температуры 20 °С и влажности почвы 60 %.

Фитотоксичность (ФТ) определяли по следующей формуле:

$$ФТ = \frac{M_k - M_x}{M_k} \cdot 100\%,$$

где M_k – масса наземной и корневой частей проростков в контроле, мг;

M_x – масса наземной и корневой частей проростков в опыте, мг.

В течение 10 дней велись наблюдения за проростками по следующим показателям: время появления всходов, их число на каждые сутки, общая всхожесть, длина наземной части всходов. Результаты экспериментов представлены в сводной табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения фитотоксичности антигололедных реагентов

Показатель	Контроль	Раствор АГР на основе карбамида	Раствор АГР на основе формиата натрия
Длина корней, см	6,1	1,5	3,2
Длина наземной части	18,7	5,3	7,6
Вес наземной части, мг	3210	908	2420
Вес корней, мг	870	380	660
Фитотоксичность, %	-	68,4	24,5

Установлено, что при действии на семена пшеницы реагентов, содержащих в своем составе карбамид, прорастание семян подавляется на 68,4 %, а при действии на семена тест-культуры формиат содержащих реагентов – на 24,5 %. Результаты проведенных исследований показали, что по критерию качественной оценки городских почв [3] степень дегра-

дании почвы от попадания в нее антигололедных реагентов на основе формиата натрия оценивается как слабо деградированная, а от реагентов на основе карбамида как сильно деградированная. Исходя из вышеизложенного, для предотвращения гололедицы рекомендуется использовать формиатные реагенты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беспамятнов Г.П.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов. Л.: Химия 2007. 528 с.
2. Определение фитотоксичности методом проростков / Н.М. Привалова, А.А. Процай, Ю.Ф. Литвиненко, Л.А. Марченко, В.А. Паньков // *Успехи современного естествознания*. 2006. № 10. С. 45-45.
3. *Чеснокова С.М.* Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 2. Методы биотестирования / С.М. Чеснокова, Н.В. Чугай; Владим. гос. ун-т. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. 92 с.

УДК 665.663

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ
ГУДРОНОВ ПРУДОВ–НАКОПИТЕЛЕЙ
НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

В.Д. Кононова, С.Д. Тимрот

Научный руководитель – **С.Д. Тимрот**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Объектом исследования являются пруды–накопители кислого гудрона НПЗ им. Менделеева. Осуществлен анализ и исследование продукта нейтрализации.

Ключевые слова: пруды-накопители, нефтепродукты, сульфат-ионы, нейтрализация, негашеная известь.

**STUDY OF THE PRODUCT FOR NEUTRALIZATION
OF ACID-TARIN THE PONDS-RESERVOIRS LOCATED
AT D.I. MENDELEYEVOIL REFINERY**

V.D. Kononova, S.D. Timrot

Scientific Supervisor – **S.D. Timrot**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The object of research is the ponds reservoirs of the acid tar at D.I. Mendeleev Oil Refinery. The analysis and research of the neutralization product has been carried out.

Keywords: ponds–reservoirs, oil products, sulfate ions, neutralization, quick-lime.

Для Ярославской области большое значение имеет проблема ликвидации кислородных прудов Ярославского нефтеперерабатывающего завода им. Д.И. Менделеева.

Это предприятие было основано в 1879 году для производства смазочных масел. Технология их получения включала перегонку мазута и очистку масляных дистиллятов серной кислотой, что приводило к образованию кислого гудрона.

Со времени основания завода кислый гудрон накапливался в хранилищах открытого типа – специальных прудах, которые расположены на территории предприятия (рис. 1). Усредненный состав прудового кислого гудрона приведен в табл. 1.



Рис. 1. Залежи продуктов нейтрализации кислого гудрона НПЗ им. Менделеева

Таблица 1. Усредненный состав прудового кислого гудрона

Физико-химические показатели прудового гудрона				
Кислотное число, мг КОН/г	Содержание, %			
	свободной серной кислоты	сульфо-кислот	воды	механических примесей
69-93	3-6	17-25	24-36	2-19

Одна из реализованных технологий заключается в нейтрализации кислого гудрона негашеной известью и использование полученного продукта в качестве инертного материала для строительства.



Однако полученный материал получался недостаточно инертным и засыпался в освободившиеся пруды кислого гудрона. Таким образом, были ликвидированы кисло-гудронные пруды средних сроков хранения (1970–1980 гг.). Так как продукт нейтрализации, находящийся в этих прудах, токсичен, актуальной задачей является поиск путей дальнейшей его переработки.

В работе был исследован продукт нейтрализации кислого гудрона средних сроков хранения.

Были проведены следующие исследования: определение плотности пикнометрическим способом; количественный метод определения содержания воды (ГОСТ 2477-65); определение массовой доли органических веществ (потери при прокаливании); определение содержания водорастворимых соединений. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты исследований продукта нейтрализации

Плотность продукта нейтрализации, г/см ³	1,0855
pH водной вытяжки	12,6
Содержание водорастворимых соединений, %	22,8
Потери при прокаливании, %	22,5
Содержание органических соединений (после экстракции), %	10,7
Содержание воды, %	19,2

Как видно из полученных данных, продукт имеет значительную щелочность (pH водной вытяжки равен 12,6), достаточно большое количество органических соединений, а также значительное количество водорастворимых соединений.

С целью изучения органической части продукта нейтрализации была проведена экстракция продукта нейтрализации и снят ИК-спектр полученной части.

Полученный спектр представлен на рис. 2.

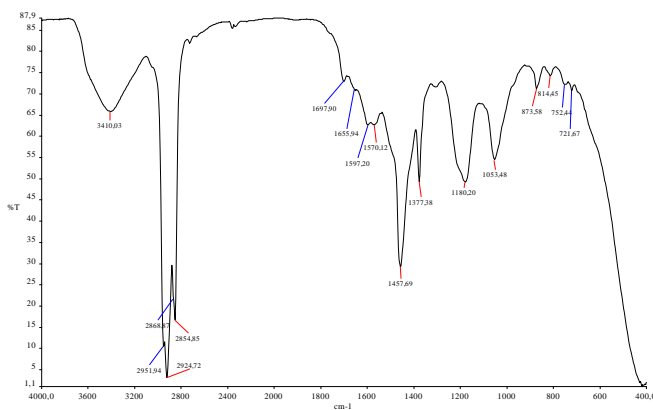


Рис. 2. ИК-спектр полученной органической части продукта нейтрализации

В ИК-спектре имеются полосы поглощения в области 2951, 2924, 2868 и 2854 см⁻¹, которые можно отнести к валентным колебаниям СН₃- и СН₂-групп, 1457 см⁻¹ — деформационные колебания СН₂-групп, 1377 см⁻¹

– деформационные колебания CH_3 групп, 1597 и 1570 cm^{-1} – колебание ароматического кольца.

Наибольший интерес представляют полосы поглощения 1180, 1053, 753 cm^{-1} , которые соответствуют сульфокислотам (RSO_3H) и 1697 cm^{-1} – наличие карбоновых кислот.

ОН-группы, связанные водородной связью, обуславливают присутствие в спектре полосы поглощения в области 3410 cm^{-1} . Это может свидетельствовать о наличии воды или соединений с гидроксильными в продукте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антошин В.И. Низкотемпературное разложение сернокислых отходов нефтепереработки и нефтехимии в нефтяной восстановительной среде. М.: Химия, 1988. 129 с.
2. Гурьлёва Н.Л. Проблема накопления нефтешламов на территории нефтеперерабатывающих предприятий / Н.Л. Гурьлёва, И.А. Чалова, С.Д. Тимрот // Материалы IX регион. студенческой науч. конф. с междунар. участием «Фундаментальные науки — специалисту нового века» (24-26 апреля 2012 г.) Иван. гос. хим.технол. ун-т. Иваново, 2012. Т.2. С.54.
3. Гурьлёва Н.Л. Исследование реологических свойств композиций на основе нефтесодержащих отходов / Н.Л. Гурьлёва, С.Д. Тимрот // 6-я Междунар. конф. по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики «Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики»: Материалы конф. Тула: ТулГУ, 2010. Т.2, С.488.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЧНОЙ ДОЛИНЫ РЕКИ РЫКУША ТУТАЕВСКОГО РАЙОНА ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ

А.Е. Кошелева¹, А.И. Лукичева², Т.С. Трындина²,
Н.Л. Маркелова¹

Научный руководитель – Т.С. Трындина, преподаватель

¹Ярославский государственный технический университет
²Центр дополнительного образования «Созвездие», г. Тутаев

В статье приводятся результаты исследования речной долины реки Рыкуша Тутаевского района, Ярославской области.

Ключевые слова: долина реки Рыкуша, отбор проб, состав почвы долины.

STUDY OF THE RIVER RYKUSHA VALLEY, TUTAEV DISTRICT, Yaroslavl REGION

A.E. Kosheleva¹, A.I. Lukicheva², T.S. Tryndina², N.L. Markelova¹

Scientific Supervisor - T.S. Tryndina, Teacher

¹Yaroslavl State Technical University
²Center of Additional Education "Sozvezdie", Tutaev

The article presents the results of the study of the river Rykusha valley, Tutaev district, Yaroslavl region.

Keywords: river Rykusha valley, sampling, soil composition of the valley.

Рыкуша – правый приток реки Волга, свое начало она берет из Осташевских болот и течет на северо-восток. Целью работы являлось определение основных геоморфологических особенностей речной долины реки Рыкуша Тутаевского района Ярославской области. Работа была выполнена в теплый период года.

Изучение долины реки Рыкуша было проведено на базе ЦДО «Созвездие» г. Тутаев, Ярославской области. Кроме авторов статьи в научную группу входили А.А. Власов – геолог, краевед г. Ярославля, И.С. Ухов – геолог-аналитик ЯГПУ им. К.Д. Ушинского.

При проведении геоморфологических исследований применялся метод наземных визуальных наблюдений, где главная работа проводилась в определенных точках речной долины реки Рыкуша.

Протяжённость участка исследований в нижнем течении составила 1 км 393 м. Установлено, что устье Рыкуши воронкообразное шириной 20 м, глубиной - 2,5 м. Базис эрозии реки Рыкуши находится в месте впадения в реку Волгу.

Частью древней долины является старица - бывшее русло реки. Склоны долины по изученным обнажениям сформированы отложениями московской морены, которые представлены легким суглинком красновато-коричневого цвета, с гравием и галькой до 20 % и валунами; сверху его перекрывает покровный суглинок: лёгкий, пылеватый, светло-коричневый, без включений. Мощность покровного суглинка до 1,5 м, морены до 60 метров. Участки второй надпойменной террасы по всей долине реки выполнены аллювиальными темно-серыми песками с прослойками гравия, супесей и иловатыми частицами. Все первые надпойменные террасы выполнены светло-коричневыми мелкими и пылеватыми песками с прослойками коричневых супесей и мелкого гравия. Пойменные участки состоят из светло-коричневого мелкого песка и гравия. В русловой части реки наблюдали переотложенные аккумулятивные пески светло – коричневого цвета, коричневые суглинки, на участках с перекатами наблюдали скопления валунов, представленных серыми и розовыми крупнозернистыми гранитами, диоритами и кварцитами.

Возраст долины реки Рыкуша равен возрасту долины реки Волга. Ширина долины составила 624 метра по поперечному сечению. Долина древняя, это можно судить по глубоко и широко выработанному руслу, и её размерам. Для проведения гранулометрического анализа аллювия надпойменных террас и поймы долины реки Рыкуша, произвели отбор проб после предварительной зачистки борта террас (рис. 1).

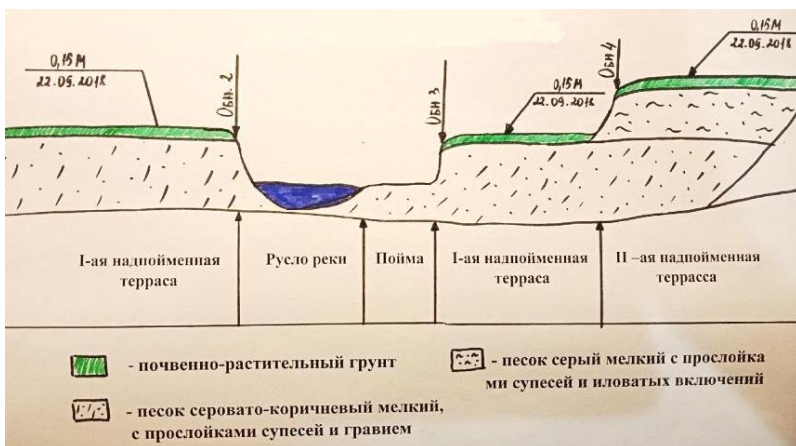


Рис. 1. Поперечный профиль речной долины реки Рыкуша

Проба №1 (II надпойменная терраса), цвет красновато – коричневый (окраска почвы по С. А. Захарову [1,2]), за счёт содержания оксидов железа. Цвет горизонта обусловлен иллювиально-гумусовым процессом, при котором происходит осаждение железа. Почвенный горизонт второй надпойменной террасы имеет отличительные особенности. Во-первых, он более открытый и поэтому подвержен ветровой эрозии. Во-вторых, подвергается сезонным температурным и химическим процессам.

Проба №2 (I надпойменная терраса, на рисунке справа), цвет коричневатого-серый (окраска почвы по С. А. Захарову). В верхней части почвенного разреза узкой тёмной полоской толщиной 8-10 см выделяется горизонт накопления органического вещества (гумуса), горизонт густо переплетён корнями травянистых растений, под ним серый горизонт с пепельным оттенком собственного подзола мощностью до 5 см.

Проба №3 (I надпойменная терраса, на рисунке слева), цвет серовато-бурый (окраска почвы по С. А. Захарову). Цвет горизонта полностью зависит от химических реакций, происходящих вокруг и внутри всех вышележащих горизонтов, мощность этого горизонта колеблется от 10 до 50 см по мере накопления вымытых веществ, таких как окись железа, окиси других металлов. Этот нижний горизонт почвы гораздо плотнее, его называют ортштейном.

В обнажении левого берега реки полностью отсутствуют покровные суглинки; левый берег Рыкуши находится ниже правого, так как в процессе таяния ледника оставляемые наносы формировали только правый берег (в его строении принимала участие донная морена).

Выявлено, что обнажение долины представляет собой участок склона левого коренного берега реки, обнажение возникло в результате обвала (отрыва) и падения вниз масс слагающих пород в результате потери устойчивости склона под действием силы тяжести, действующей на породы. Обнажение имеет 4 горизонта, которые расположены в горизонтальном порядке, структуры не нарушены.

В русле реки Рыкуша были обнаружены валуны, принадлежащие к следующим породам: гранит красный крупнозернистый, диорит, кварцит, гранитогнейс, гранит серый крупнозернистый.

По результатам проделанной работы можно сделать вывод, что впервые были проведены комплексные исследования, которые включали в себя геологию склонов, террас, поймы, русла, а также изучались особенности почв речной долины.

Был выполнен поперечный профиль долины реки в нижнем течении (в средней части изучаемого участка), который дает наглядное представление о работе реки.

Долина реки – учебное наглядное пособие для проведения экскурсий, исследований и уроков, а также может быть использована, как пер-

спективный природный комплекс и объект, наиболее привлекательный для развития экологического туризма. Река Рыкуша – это типичный пример реки, сформировавшей свою долину в после московский ледниковый период.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Николаев Н.И.* Наблюдения в речных долинах. М.: Гос. изд-во географической литературы, 2001. 259 с.
2. *Рожков В.А.* Почвоведение: Учебник по специальности 250202 «Лесное и лесопарковое хозяйство» для среднего и профессионального образования. М.: Издат. дом «Лесная промышленность», 2006. 272 с.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ

А.А. Курицына, Э.В. Галикова, Ю.А. Осипова

Научный руководитель - **Е.Л. Никитина**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Распределение в ландшафте тяжелых металлов, поступивших из техногенных источников, определяется расстоянием от источника загрязнения, климатическими условиями, рельефом, технологическими факторами. В зоне воздействия лакокрасочного предприятия выявлены высокие уровни накопления в почве свинца, цинка, меди.

Ключевые слова: загрязнение почв, лакокрасочное производство, тяжелые металлы.

EVALUATION OF THE HEAVY METALS ACCUMULATION IN THE INDUSTRIAL ZONE SOILS

A.A. Kuricina, A.V. Galikova, J.A. Osipova

Scientific Supervisor - **E.L. Nikitina**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The distribution in the soil of heavy metals from technogenic sources is determined by the distance from the source of pollution, climatic conditions, relief, and technological factors. In the zone of impact of the Lakokraska coatings enterprise, high levels of lead, zinc and copper accumulation in the soil were revealed.

Keyword: soil pollution, coatings production, heavy metals.

Лакокрасочное производство относится к одной из самых крупнотоннажных подотраслей химической промышленности. К основным видам лакокрасочных материалов относятся краски, эмали грунтовки, шпатлевки, объединенные в группу пигментированной продукции. Характерная особенность лакокрасочного производства – использование широкого спектра сырьевых материалов, в том числе пигментов, сиккативов и других компонентов, содержащих тяжелые металлы, которые обеспечивают защитные, противокоррозионные и декоративные свойства

готовым изделиям. К настоящему времени имеются достоверные данные негативного воздействия свинец, хром, кадмийсодержащих лакокрасочных материалов на здоровье человека. Осознание опасности тяжелых металлов в лакокрасочной промышленности привело к тому, что уже в начале XX века в ряде стран были запрещены некоторые виды пигментов (свинцовые белила) и введены ограничения на использование других соединений свинца и хрома при производстве красок для бытовых нужд. О полном исключении свинца из состава красок принято решение в 2008 г. в Декаре (Сенегал) на 6-й сессии Межправительственного форума по химической безопасности. АО «Лакокраска» является практически единственным предприятием лакокрасочной отрасли, имеющим мощности по изготовлению пигментов на основе свинца. Цель исследования – изучение источников поступления загрязняющих веществ при производстве лакокрасочных материалов, выявление уровней накопления тяжелых металлов в почвах и особенностей распределения с учетом природных и техногенных факторов.

Загрязнение ТМ связано с их широким использованием в промышленном производстве. Однако уровень загрязнения тяжелыми металлами в настоящее время изменяется под влиянием антропогенных факторов [1, 2]. При максимальном проявлении процесса химического загрязнения почва теряет способность к продуктивности и биологическому самоочищению, происходит потеря экологических функций и гибель урбосистемы. С целью комплексного изучения состояния ТМ в природных компонентах городской среды, на территории, прилегающей к лакокрасочному комбинату, были отобраны пробы почвы. Отбор проб производился за территорией предприятия по окружности с центром, совпадающим с источником загрязнения. Содержание ТМ в почвенных пробах определялось фотометрическим методом. В качестве экстрагентов использовали кислотные вытяжки.

Исследуемые почвы относятся к типу дерново-подзолистых и характеризуются слабокислой, слабощелочной реакцией среды. Основу культурного слоя составляют естественные грунты - пески, супеси, суглинки, глины, насыщенные разными включениями.

Химическое загрязнение почв ТМ определяется по валовым формам. Валовое содержание тяжелых металлов в почвах обусловлено их концентрацией в исходной материнской породе и находится под влиянием почвообразовательных процессов и почвенных характеристик, таких как содержание органического вещества, реакции среды, гранулометрического состава. Степень проявления процесса определяется как отношение содержания загрязняющих веществ в почве к величинам ПДК, ОДК или к фоновому значению. Значение фоновых массовых долей тяжелых металлов используют для оценки опасности загрязнения почвы комплек-

сом металлов по суммарному показателю загрязнения, который является индикатором неблагоприятного воздействия на здоровье населения. Исследования 2002г показали, что почвы района накапливают свинец, в количествах в 3-103 раза превышающих фоновое содержание и в 2,4-40 раз, превышающих ОДК для данного типа почв. Фоновое содержание меди превышает в 1,2-4,4 раза, никеля в 1,2-2 раза, цинка в 4-10,6 раза [3]. В северо-восточном и восточном направлении от источника загрязнения в почве количество цинка и свинца значительно больше, чем в юго-восточном и юго-западном направлениях. В 2002 г. суммарный показатель загрязнения почвы в восточном направлении является высоким, что возможно существенно отражалось на здоровье человека. Наблюдается тенденция к снижению содержания меди в 2018, однако фоновое содержание цинка превышает в 6,3-31 раз, свинца - в 9,6-20,2 раза. Максимальная концентрация цинка и свинца в 2018 г. наблюдается в северном, юго-западном направлениях. Такое распределение ТМ в почвах связано с преобладающими направлениями ветра на данной территории в течение года. Преобладающими ветрами теплого периода 2018 являются ветра северного, северо-западного направлений, а холодного - южного и юго-западного. Суммарный показатель загрязнения в 2018 г. в юго-западном направлении соответствует среднему уровню загрязнения. Очищение загрязненных почв за счет естественных процессов проходит очень медленно. Особенно высокий уровень загрязнения по свинцу и цинку наблюдается в юго-западном направлении от объекта, и значительно превышают ОДК.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о загрязнении ТМ, прилегающей территории к ОАО «Лакокраска». Увеличение кислотности почвы повышает возможность загрязнения ее тяжелыми металлами. Поэтому внесение органических веществ и глины, известкование помогают в какой-то мере в борьбе с загрязнением. Посев, скашивание и удаление с поверхности почвы растений существенно снижает концентрацию тяжелых металлов в почве, к тому же данный способ является экологичным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонова Ю.А. Тяжелые металлы в городских почвах / Ю.А. Антонова, М.А. Сафонова // *Фундаментальные исследования*. 2007. №11. С. 43-44.
2. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // *Соровский образовательный журн.* 1998. №5. С.23-29.
3. Лесникова Е.А. Оценка уровня содержания тяжелых металлов в почвах Ярославля // *Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности*. 2003. № 9. С.45-47.

УДК 661.856

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ МЕДНЕНИЯ

А.А. Курицына, Е.Л. Никитина

Научный руководитель - **Е.Л. Никитина**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Промывные воды и отработанные растворы, содержащие катионы меди, являются одним из основных источников загрязнения окружающей сред, поэтому разработка ресурсосберегающих способов очистки отработанных растворов меднения является актуальной.

Ключевые слова: *отработанный медьсодержащий раствор, цементация, регенерация*

IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY TO PURIFY THE USED COPPER PLATING SOLUTIONS

A.A. Kuricina, E.L. Nikitina

Scientific Supervisor - **E.L. Nikitina**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Washing waters and used solutions containing copper cations are one of the main sources of environmental pollution, therefore the development of resource-saving methods to purify used copper-plating solutions is relevant.

Keyword: *used copper solutions, cementation, regeneration*

В настоящее время одной из острых экологических проблем, требующей пристального внимания является нарастающее количество отработанных гальванических растворов и неотребованных гальванических шламов. Это обусловлено тем, что в микроэлектронике, технологический процесс изготовления изделий предусматривает нанесение прочных однородных покрытий, чаще всего медных [1]. Кроме того, в ряде предприятий Ярославской области, занимающихся производством продукции термоэлектрических охлаждающих и генераторных модулей, феррожидкостных уплотнителей отсутствует технология очистки отработанных растворов, содержащих значительные количества тяжелых металлов.

Практическое применение имеет возможность очистки использованных растворов на собственном предприятии и повторное использование очищенных вод в производстве. Целью работы является разработка ресурсосберегающих способов и методов утилизации медьсодержащих растворов.

Отработанный медно-сульфатный раствор с $\text{pH}=1$ подвергали обработке железной стружкой в электромагнитном аппарате (ЭМА) в стехиометрическом соотношении $\text{Cu}:\text{Fe}=1:1$. В электромагнитном аппарате с частотой 50 Гц, индукцией переменного магнитного поля 0,3 Тл, напряженностью магнитного поля 450 А/см, использовалась энергия переменного магнитного поля, создаваемого магнитными элементами из магнитотвердого материала, движущимися под воздействием этого поля. Под действием удара и трения происходит измельчение обрабатываемого материала до коллоидного состояния.

Кроме того, передача энергии среде в реакторе происходит за короткое время, что в обычных условиях затруднено. Скорость и предел растворения меди определяется установившимся равновесным потенциалом. Ионы одновалентной меди неустойчивы в сульфатных растворах и самопроизвольно переходят в двухвалентные.

Цементация меди протекает до некоторой предельной концентрации ионов меди в растворе, при которой потенциал меди снижается до состояния равновесия в системе [2, 3]. В присутствии магнитных элементов и высокой скорости перемешивания происходит разогрев реакционной смеси и выделение оксида меди (+2).

Осадок оксида меди отмывают водой и высушивают. После отделения осадка в растворе содержание катионов железа и меди составило 5,1 и 10,3 г/дм³ соответственно.

С целью дальнейшей очистки к цементному раствору, образовавшемуся после отделения меди, добавили щелочной реагент для осаждения гидроксидов металлов. После фильтрации образовавшийся осадок, может быть использован в данном производстве, а для последующей очистки фильтрованного раствора необходимо разделить катионы железа и меди.

Известно [4], что сульфосалициловая кислота образует комплексные ионы противоположного знака, которые можно отделить на катионообменной колонке. При пропускании через колонку с катионитом смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на колонке, а комплексные катионы меди поглощаются катионитом. Регенерация катионита проводится раствором серной кислоты с целью дальнейшего использования очищенного медьсодержащего раствора.

Таким образом, целесообразным является использование данного способа очистки медьсодержащих сточных вод на предприятиях, где они образуются с целью последующего их использования в технологическом цикле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Даценко В.В.* Решение экологических проблем при утилизации компонентов сточных вод гальванических производств // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2012. Т.6, №10. С.33-38.
2. *Бабенко С.А.* Пути переработки травильных растворов / С.А. Бабенко, В.П. Пищулин // Изв. Томск. политехн. ин-та им. С.М. Кирова. 1975. Т.259. С.37-39.
3. Пат. 2640704 РФ, МПК В 22 А 9/24, С 22 В 15/00. Способ цементации медьсодержащих растворов / Никитина Е.Л., Ефимова Г.А.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 248 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ ПЫЛИ В РАЗЛИЧНЫХ СЕПАРАТОРАХ

А.С. Матрёнушкина, К.М. Муратова

Научный руководитель – **К.М. Муратова**, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

Показана актуальность очистки пылевоздушных потоков. Приведены результаты исследования процесса очистки запыленного воздуха в циклоне и рукавном фильтре как одними из самых распространенных пылеуловителей в промышленности.

***Ключевые слова:** очистка воздуха, пыль, циклон, рукавный фильтр.*

RESEARCH OF THE PROCESS OF COLLECTING DUST IN VARIOUS SEPARATORS

A.S. Matrenushkina, K.M. Muratova

Scientific Supervisor - **K.M. Muratova**, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The urgency of cleaning dusty streams is shown. The results of the study of the process of cleaning dusty air in a cyclone and a baghouse filter as one of the most common dust collectors in the industry are presented

***Keywords:** air purification, dust, cyclone, baghouse filter.*

Во многих отраслях промышленности очистке запыленного воздуха уделяется большое внимание, так как образование большого количества пыли в рабочей зоне может приводить к травмам и авариям на производстве, а также ухудшению состояния здоровья персонала (например, к повреждениям слизистой оболочки глаза или респираторным и сердечно-сосудистым заболеваниям) [1]. Помимо этого, неконтролируемые выбросы пыли в атмосферу приводят к ухудшению состояния городского воздуха, что в свою очередь сказывается и на биосфере в целом. Вышесказанное позволяет отметить актуальность рассмотрения данной тематики.

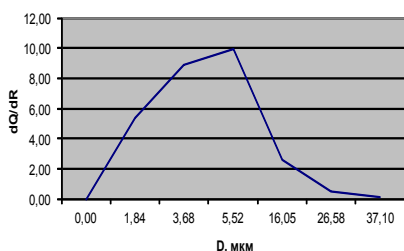
Выбор способа очистки воздуха от пылевых частиц (взвешенные в газообразной среде твердые частицы различной дисперсности независимо от способа их образования) зависит от их физических и химических свойств, требуемой эффективности пылеулавливания, особенностей основного технологического процесса и других причин.

Наиболее распространенные в промышленности пылеулавливающие аппараты делятся на четыре вида: сухие, фильтрующие, мокрые и электростатические [2, 3].

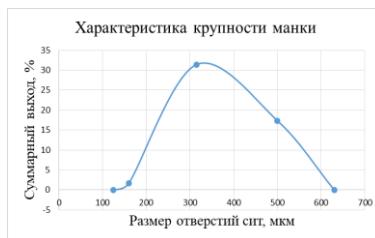
В сухих сепараторах оседание частиц происходит в основном под действием центробежных сил и сил тяжести. В фильтрующих пылеуловителях запыленный поток пропускается через пористые, сетчатые или волокнистые материалы, задерживающие частицы пыли. Принцип действия мокрых сепараторов пыли заключается в осаждении частиц пыли на поверхность капель или пленки жидкости за счет сил инерции и броуновского движения. Выделение частиц из запыленного газового потока под действием сил электрического поля происходит в электростатических аппаратах, ярким представителем которых является электрофильтр.

Одними из наиболее распространенных устройств очистки воздуха от пыли в промышленности являются циклоны и рукавные фильтры, так как данные недорогие аппараты отличаются простотой конструкции и достаточно высокой эффективностью пылеулавливания (в среднем выше 90 и 95 % соответственно) для крупнодисперсной пыли диаметром частиц более 20 мкм. Поэтому в качестве сепараторов пыли были выбраны именно они. Также в ходе экспериментов использовались два вида пыли: пшеничная и манная крупы одной и той же фирмы.

Первый этап работы заключался в исследовании некоторых свойств пылевидных материалов (насыпной плотности и дисперсного состава) по соответствующим методикам. В ходе проведенных экспериментов насыпная плотность у манной крупы составила 856 кг/м^3 , у пшеничной крупы 691 кг/м^3 . Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам представлено на рис. 1.



a



б

Рис. 1. Дисперсный состав пшеничной (а) и манной (б) круп

Определение дисперсного состава пшеничной муки проводилось с помощью седиментационного анализа, так как данный анализ подходит для частиц, не превышающих размера в 100 мкм. Изучив литературные источники, нам было известно, что средний диаметр частиц манной кру-

пы зачастую превышает 100 мкм, поэтому определение гранулометрического состава манной крупы в ходе работы проводилось с помощью методики ситового анализа.

Из рис. 1 видно, что пшеничная мука является мелкодисперсной пылью, а манная крупа – крупнодисперсной пылью.

Во втором этапе работы были проведены эксперименты по очистке пылевоздушных потоков на лабораторных установках циклона типа СЦН-40 и рукавного фильтра. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Технологические параметры экспериментов по пылеулавливанию мелкодисперсной (пшеничной муки) и крупнодисперсной (манной крупы) пыли

Вид пыли	Вид пылеуловителя	Скорость воздуха во входном патрубке, м/с	Расход воздуха, м ³ /с	Запыленность, г/см ³	Степень очистки, %
Пшеничная крупа	Циклон	6,79	0,0048	12,275	89,7
	Рукавный фильтр	4,67	0,0033	10,03	94,5
Манная крупа	Циклон	6,79	0,0048	25,00	93,3
	Рукавный фильтр	4,67	0,0033	19,52	94,8

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод о том, что для очистки крупнодисперсной пыли с размером частиц более 20 мкм (в нашем случае манной крупы) оба вида сепаратора показали высокую эффективность около 95 %. Для очистки же мелкодисперсной, наиболее трудноуловимой пыли (пшеничной крупы) с диаметром частиц менее 10 мкм циклон оказался менее эффективен, чем рукавный фильтр, поэтому в качестве второй ступени очистки рекомендуется поставить последний, способный высокоэффективно задержать тонкие фракции пыли. Вместо двух сепарирующих аппаратов в промышленных условиях можно использовать центробежно-инерционный пылеуловитель [4], способный высокоэффективно очищать как мелко- так и грубодисперсную пыль одновременно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воздействие взвешенных частиц на здоровье. Всемирная организация здравоохранения, 2013. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/189052/Health-effects-of-particulate-matter-final-Rus.pdf (дата обращения: 26.01.2019).
2. Пирумов А.И. Обеспыливание воздуха. М.: Стройиздат, 1981. 296 с.
3. Ужов В.Н. Очистка промышленных газов от пыли / В.Н. Ужов, А.Ю. Вальдберг, Б.И. Мягков. М.: Химия, 1981. 392 с.
4. Treatment of industrial dust-air flows in centrifugal-inertial apparatuses / К.М. Muratova, А.А. Makhnin, N.I. Volodin, and Ya.V. Chistyakov // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. Vol. 53, Nos. 3–4, July. P. 185-189.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

М.Н. Мухина, Е.Л. Никитина

Научный руководитель - **Е.Л. Никитина**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Перспективным направлением получения товарной продукции из некондиционного угольного сырья является брикетирование. Рассмотрены вопросы, связанные с выбором шихты и связующего для изготовления угольных брикетов.

Ключевые слова: брикетирование, топливные брикеты, связующее.

TECHNOLOGY TO PRODUCE FUEL BRIQUETTES FROM CARBON-BEARING RAW MATERIALS

M.N. Mukhina, E.L. Nikitina

Scientific Supervisor- **E.L. Nikitina**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Briquetting is a promising direction for manufacturing commercial products from substandard carbon raw materials. The issues related to the selection of the furnace charge and a binder to manufacture coal briquettes is considered.

Keyword: briquetting, fuelbriquette, binder.

По мере истощения запасов ископаемых топлив возрастает роль растительной биомассы как возобновляемого органического сырья для решения народнохозяйственных задач [1]. Перспективными методами переработки древесных отходов являются термические ввиду относительно низких капиталовложений и возможности реализации продуктов пиролиза. Наиболее многотоннажным направлением использования продуктов пиролиза является его брикетирование, что связано с получением товарного продукта с заранее заданными характеристиками по размеру, составу, теплофизическими и химическими свойствами. Брикет состоит из мелких частиц, в отличие от монолитного куска угля, поэтому сгорает полностью (экономия топлива – 30 %), имеет большую теплоту сгорания

по сравнению с кусковым углем, отсутствуют высокотемпературные процессы при изготовлении топливных брикетов. Основными технологическими операциями при изготовлении угольных брикетов являются: дробление угля, просев, смешение со связующим, прессование, сушка, упаковка. По назначению топливные брикеты бывают бытовые и промышленные. Основным потребителем бытовых брикетов является население. Промышленные брикеты используют как сырье для полукоксования и коксования и как индустриальное топливо. Целью работы разработка технологии брикетирования из отходов пиролиза древесины.

Установлено, что в исследуемом угле доля фракций с размером частиц от 1-3 мм составляет 28,4 % от общей массы угля. В существующей технологии брикетирования такие фракции являются дефектами структуры при смешении со связующим. При чрезмерном измельчении угля возможно его расслоение с отделением одних групп молекул от других. Кроме того тонкий помол приводит к увеличению расхода связующего и общему ухудшению его структурных свойств (к уменьшению прочности брикета). Крупные фракции угля под действием давления прессования будут разрушаться, образуя новые поверхности. Эти поверхности, не смоченные связующим, являются дефектами структуры брикета и приведут к снижению его прочности [2, 3]. Поэтому для последующего анализа использовали фракцию с размером частиц менее 0,5 мм, состоящую из зерен следующего состава: более 0,315 мм - 16,7 %, более 0,16 мм - 26,7 %, более 0,063 - 31,8 %, менее 0,063 мм - 24,8 %.

В настоящее время основными причинами, тормозящими развитие брикетирования каменных и бурых углей, является отсутствие доступного и дешевого связующего. Выбор связующего определяется химической природой контактирующих поверхностей, площадью контакта фаз (аутогезией), взаимодействием контактирующих поверхностей. Количество связующего подбирается экспериментально и корректируется в производственных условиях. Критерием служит прочность готового брикета. В работе использовали следующие вещества в качестве связующего: полиакриламид, модифицированный крахмал, винилацетат, карбоксиметилцеллюлоза. Оптимальным выбран состав шихты: уголь фракция с размером частиц менее 0,5 мм – 90-92 %, связующее 5-7 %, вода 5-7 %. Использование растворов связующих обусловлено повышением контакта частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Если связующего использовать больше нормы, энергетические характеристики изготавливаемых брикетов ухудшатся, а если меньше нормы, то снизится их прочность. Наименьшее содержание влаги имеют брикеты с использованием винилацетата в качестве связующего. Это обусловлено тем, что в процессе сушки обеспечивается более высокий контакт фаз после испарения растворителя и отсутствия гигроскопической влаги вследствие использо-

вания органического растворителя. Установлено, что все используемые в работе связующие удовлетворяют требованиям ГОСТ 57016-2016 на угольные брикеты для энергетических и коммунально-бытовых нужд. Наилучшие свойства и высокие прочностные характеристики угольных брикетов получены при использовании в качестве связующего винилацетата. Для выбора оптимального типа связующего по цене и качеству необходима отработка технологии изготовления брикетов в производственных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиялкин В.Н.* К вопросу о монолитизации древесно-угольных брикетов / В.Н. Пиялкин, В.И. Ширшиков, А.А. Леонович // Известия Санкт-Петербург. лесотехн. ун-та, 2012. С.201-208.
2. *Ширшиков В.И.* Химия и технология производства древесно-угольных брикетов / В.И. Ширшиков, В.Н. Пиялкин, В.В. Литвинов. СПб.: Химиздат, 2012. 196 с.
3. *Скрипченко Е.В.* Разработка технологии получения топливных брикетов из маловостребованного углеродсодержащего сырья / Е.В. Скрипченко, В.Ю. Калашникова, В.Б. Кусков // Записки горного института. 2012. Т.196. С.147-149.

ПРОБЛЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Я.Е. Румянцева, Н.Л. Маркелова

Научный руководитель – **Н.Л. Маркелова**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается способ извлечения платины из отработанного катализатора на носителе из оксида алюминия. Извлечение проводится выщелачиванием солянокислым раствором с дальнейшим извлечением платины из солянокисло-го раствора.

Ключевые слова: платиновый катализатор, оксид алюминия, выщелачивание.

THE PROBLEM OF EXTRACTING PLATINUM FROM USED CATALYST

Ya.E. Rumyantseva, N.L. Markelova

Scientific Supervisor – **N.L. Markelova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

A method to extract platinum from used catalyst on an aluminum oxide carrying agent is considered. Extraction is carried out by leaching with hydrochloric acid solution with further extraction of platinum from hydrochloric acid solution.

Keywords: platinum catalyst, aluminum oxide, leaching.

Одним из лучших катализаторов в процессе каталитической очистки газовых выбросов от паров органических соединений является платиновый катализатор. Он представляет собой экструдат на основе цеолита, покрытый тонким слоем платины. Катализатор выполнен в виде колец Рашига – цилиндрических насадок с тонкими стенками, диаметр и высота колец составляют соответственно от 25 до 150 мм. Среди преимуществ данной формы выполнения насадок можно выделить простоту выполнения, большая удельная поверхность и небольшой вес, возможность оказывать небольшое сопротивление проходящим сквозь них газовым пото-

кам, а также стойкость к коррозионной среде. Катализатор работает пять лет, по истечении этого срока засыпка платинового катализатора в объеме 3 м^3 извлекается из каталитического реактора и отправляется на регенерацию, где извлекают платину. Катализатор содержит в своем составе: фтора – 0,27-0,37 %; железа – 0,02 %; не более 0,013 % оксида натрия; 0,55 % платины; остальное составляет алюминия оксид.

Известен способ извлечения платины из отработанного катализатора, при котором происходит выщелачивание полученного огарка солянокислым раствором, содержащим окислитель или смесь окислителей, с извлечением платины из раствора выщелачивания. При этом окислительный обжиг катализатора проводят при температуре 500-800 °С, выщелачивание проводят насыщенным солянокислым раствором хлорида алюминия в аппарате с неподвижным слоем выщелачиваемого продукта с последующим извлечением платины из раствора выщелачивания сорбцией на анионообменной смоле. Этот способ позволяет повысить эффективность переработки отработанных катализаторов, а также упростить технологическую схему процесса по сравнению с другими известными способами [1].

Этот способ может быть использован при переработке отработанных катализаторов на экструдате из оксида алюминия (Al_2O_3), содержащих платину. Обзор гидрометаллургических способов переработки катализаторов на носителях из Al_2O_3 показывает, что способы эти можно разделить на две основные группы:

- растворение носителя катализатора с получением и дальнейшей переработкой концентрата извлекаемых компонентов;
- растворение извлекаемых компонентов растворами кислот с окислителями (выщелачивание) с последующей переработкой растворов, как правило, сорбционными методами.

Обе группы способов не являются универсальными, т.к. носитель катализатора - Al_2O_3 - наиболее распространен в двух модификациях - α -форме и γ -форме. Как правило, эти две формы смешаны. Оксид алюминия в α -форме плохо растворим как в кислотах, так и в щелочах, что в большинстве случаев не позволяет получать богатые концентраты по первой группе способов. Al_2O_3 в γ -форме растворяется в кислотах, что приводит к повышенному расходу реагентов и трудностям при фильтрации пульпы, если применяются способы из 2-й группы.

Задача заключается в повышении эффективности переработки дезактивированных катализаторов на носителе из Al_2O_3 , содержащих платину, а именно - в создании универсальной технологической схемы для переработки катализаторов не зависимо от модификации их основы - α -

или γ -формы, упрощении технологической схемы, снижении затрат энергии, снижении количества растворов, которые необходимо утилизировать.

Например, известен способ извлечения платины из солянокислых растворов сложного состава, включающий приведение платиносодержащего раствора в контакт с ионитом, содержащим тиомочевинные функциональные группы и избирательно сорбирующим платину, промывку насыщенного платиной ионита подкисленной водой и десорбцию из него платины раствором тиомочевины, подкисленным соляной кислотой [2].

Проанализировав патентный обзор по выбранной проблеме, в статье предлагается следующая схема процесса извлечения платины из отработанного катализатора (рис. 1).

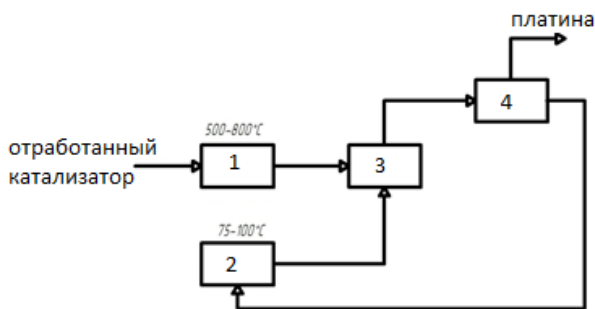


Рис. 1. Блок-схема процесса извлечения платины из отработанного катализатора:

1 – муфельная печь; 2 – емкость-смеситель; 3 – реактор;
4 – сорбционная колонна

Отработанный катализатор на носителях из Al_2O_3 , содержащий платину, подвергают окислительному обжигу при температуре $500-800^\circ C$ в муфельной печи 1 и загружают в реактор 3, исполненный в виде вертикально расположенной колонны. В отдельной емкости с мешалкой 2 (смесителе) готовят раствор соляной кислоты концентрации $120 \div 250 \text{ г/дм}^3$, добавляют в полученный раствор хлорид алюминия до концентрации $60-100 \text{ г/дм}^3$ по алюминию, нагревают раствор до $75-100^\circ C$, добавляя при этом газообразный хлор. Полученный раствор насосом, дозированно подают в нижнюю часть реактора 3 и выводят через дренажное устройство в верхней его части. При этом платина переходит в раствор, а Al_2O_3 практически не растворяется независимо от его модификации - α -формы или γ -формы. Платиновые металлы извлекают из раствора сорб-

цией на анионообменной смоле в сорбционной колонне 4, сорбат возвращают в расходную емкость 2, и повторно направляют в реактор на выщелачивание. Десорбцию платины проводят солянокислым раствором тиомочевины. В качестве ионообменных смол предпочтительно используют макропористый слабоосновной анионит на винилпиридино-вой основе [1, 2].

Данный способ извлечения ценного материала позволит использовать металл повторно как вторичный материальный ресурс, тем самым повысив энерго- и ресурсосберегающие характеристики установки каталитической очистки газовых выбросов от паров органических растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ извлечения платины и/или палладия из отработанных катализаторов на носителях из оксида алюминия: пат. 2553273 РФ, МПК В 01 J 23/96 / В.С. Сонькин, Г.Е. Гельман, А.Р. Муралеев, Д.Д. Маганов; патентообладатель Открытое акционерное общество "Приокский завод цветных металлов". № 2014119565/04; заявл. 15.05.2014; опубл. 10.06.2015; Бюл. № 16. 3 с.
2. Способ извлечения платины из солянокислых растворов сложного состава: пат. 2312910 РФ, МПК С22В 11/00; А.А. Блохин, Н.Д. Абовский, Ю.В. Мурашкин; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)". № 2006101022/02; заявл. 27.07.2007 Бюл. № 21; опубл. 20.12.2007 Бюл. № 35. 5 с.

РАСЧЕТ ВЫБРОСОВ ОТ АВТОТРАНСПОРТА

Я.Е. Румянцева, Н.Л. Маркелова

Научный руководитель – **Н.Л. Маркелова**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проводится исследование автотранспортного потока одной из наиболее загруженных центральных улиц города Ярославль – Московский проспект в районе перекрестка с улицей Гагарина. В ходе проведения работы дается полная характеристика этой транспортной магистрали на основе проведения натурных исследований участка улицы в районе перекрестка, рассчитываются концентрации загрязняющих веществ по каждому компоненту.

***Ключевые слова:** автотранспорт, загрязняющие вещества, перекресток.*

CALCULATION OF EMISSIONS FROM MOTOR TRANSPORT

Ya.E. Rumyantseva, N.L. Markelova

Scientific Supervisor – **N.L. Markelova**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Investigation of the traffic flow in one of the busiest central streets of Yaroslavl – Moskovsky Avenue in the crossing with Gagarin Street is being conducted. In the course of the work, a complete description of this transport highway is given on the basis of conducting field observation of the part of the street in the area of the road crossing, the concentrations of pollutants for each component being calculated.

***Keywords:** motor vehicles, pollutants, road crossing.*

Причинами загрязнения воздуха автотранспортом являются плохое состояние технического обслуживания автомобилей, низкое качество топлива, неразвитость системы управления транспортными потоками и низкий процент использования экологичных видов транспорта. Острое отравление выхлопными газами представляет собой своеобразную картину, часто не похожую на картину отравления отдельными компонентами газовой смеси. В момент контакта возможны признаки раздражения слизистых оболочек верхних дыхательных путей и глаз, обусловленные наличием в газовой смеси углеводородов и частиц несгоревшего топлива.

Выхлопные газы негативно влияют:

- на дыхательную систему животных и человека;
- придорожное пространство;
- химический состав почвы и воды;
- уровень кислотность атмосферных осадков.

Длительное воздействие выхлопных газов на человека:

- вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей;
- отрицательно сказывается на нервной и сердечной сосудистой системах;
- приводит к развитию заболеваний дыхательной системы;
- провоцирует головную боль, слабость, вялость, раздражительность, тошноту, нарушение сна;
- наносит вред головному мозгу;
- повышает риск возникновения бронхиальной астмы, экземы и других аллергических заболеваний [1].

Выхлопные газы от автотранспорта образуют смог — ядовитый туман в нижнем слое атмосферы. Смог, состоящий из азотных, сернистых соединений и капелек воды, вызывает раздражение слизистых оболочек, головную боль, осложнения заболеваний дыхательных путей, отеки и т. д.

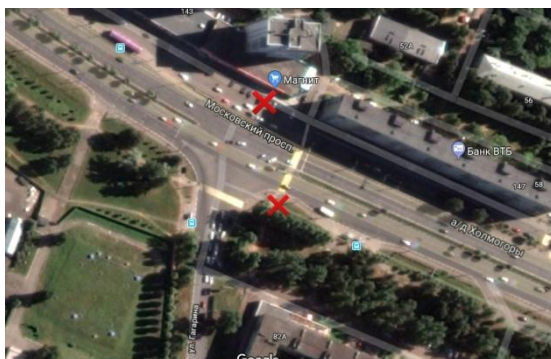
Цель работы заключалась в исследовании выбросов от автотранспортного потока одной из наиболее загруженных центральных улиц города Ярославль – Московский проспект в районе перекрестка с улицей Гагарина.

Для проведения эксперимента было выбрано два пункта наблюдения для более удобного подсчета проезжающих автомобилей по обеим полосам движения потока автотранспорта. На рис. 1 представлен снимок исследуемого перекрестка со спутника, посты наблюдения отмечены крестиком.

При расчете выбросов автотранспорт подразделяли на следующие пять категорий: легковые; автофургоны и микроавтобусы до 3,5 т; грузовые от 3,5 до 12 т; грузовые свыше 12 т; автобусы свыше 3,5 т.

Расчеты выбросов выполнялся для следующих веществ: оксид углерода; оксиды азота; углеводороды; сажа; диоксид серы; формальдегид; бенз(а)пирен [2].

Для определения характеристик автотранспортных потоков на выбранном перекрестке Московский проспект – улица Гагарина проведен учет проходящих автотранспортных средств в обоих направлениях с подразделением на группы. Время наблюдения: 8:40-9:00, 12:00-12:20 и 17:40-18:00 в будни и выходные дни.



**Рис. 1. Снимок со спутника перекрестка
Московский проспект – улица Гагарина**

Установлено, что наибольшая нагрузка на автомагистраль на выбранном участке приходится на утро и вечер будних дней, в выходные же дни нагрузка приходится на полдень. При исследовании регулируемого перекрестка учтена длина очереди стоящего автотранспорта на запрещающий сигнал светофора, полученные данные использовали для расчета выбросов вредных веществ от автотранспорта. Расчет концентрации вредных веществ от выбросов автотранспорта проводился с учетом рассеивания на высоте среднего роста человека ($H = 1,6$ м).

Предварительный анализ полученных расчетных значений показывает, что самые большие показатели, превышающие ПДК, приходятся на СО и бенз(а)пирен. Обобщенные данные по концентрациям всех выбрасываемых вредных веществ приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Суммарный выброс вредных веществ для будних (Б)
и выходных (В) дней**

Вещество	M_i , мг/м ³ Утро		M_i , мг/м ³ День		M_i , мг/м ³ Вечер		ПДК _{сс} , мг/м ³
	Б	В	Б	В	Б	В	
СО	126,74	60,67	74,48	83,44	118,24	58,52	5,00
NO _x (пересч. на NO ₂)	1,98	1,12	1,23	1,25	1,98	0,74	0,20
Углеводороды	14,55	6,30	12,09	6,26	12,50	8,06	1,00
Сажа	0,05	0,11	0,9*10 ⁻³	0,05	0,01	0,2*10 ⁻³	0,15
SO ₂	0,58	0,13	0,20	0,19	0,29	0,14	0,50
Формальдегид	0,044	0,024	0,026	0,018	0,046	0,029	0,035
Бенз(а)пирен, *10 ⁻⁶ мг/м ³	57,20	23,30	36,20	31,00	51,50	23,52	1,00

В ходе проведения исследования было установлено:

– в будние дни по сравнению с выходными днями нагрузка на автомагистраль возрастает примерно в два раза;

– в большем количестве на улицах города представлен легковой автотранспорт – около 70 %, порядка 10 % составляют пассажирские микроавтобусы «Газели» и еще 10 % – автобусы типа «ПАЗ», остальное приходится на грузовые автомобили;

– вещества, выбрасываемые автотранспортом в наибольшем количестве – СО и бенз(а)пирен их значение превысило ПДК_{сс} в 12-25 раз и в 23-57 раз соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степановских А.С.* Экология: Учебник для вузов. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2001. 703 с.
2. Методика определения выбросов автотранспорта для проведения сводных расчетов загрязнения атмосферы городов. М., 1999. С. 56.

ОЧИСТКА СТОЧНОЙ ВОДЫ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТИТА ИЗ ОТХОДОВ

К.А. Лосева, Д.М. Ходжанепесова, С.З. Калаева, В.М. Макаров

Научный руководитель - **С.З. Калаева**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается исследование эффективности очистки сточной воды от ионов никеля с помощью магнетита из промышленных железосодержащих отходов.

***Ключевые слова:** очистка сточной воды, ионы никеля, магнетит, промышленные отход.*

WASTE WATER TREATMENT FROM IONS OF NICKEL WITH MAGNETITE FROM WASTE

K.A. Loseva, D.M. Khojanepesova, S.Z. Kalaeva, V. M. Makarov

Supervisor Supervisor - **S.Z. Kalaeva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The study of the efficiency of wastewater treatment from nickel ions using magnetite from industrial iron-containing waste is considered.

***Keywords:** wastewater treatment, nickel ions, magnetite, industrial waste.*

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме.

Соединения металлов, выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему водоем - почва - растение - животный мир - человек.

Ежегодно в России, для промывки изделий в процессах нанесения гальванических покрытий используется 600000–700 000 м³ чистой воды, которая в процессе промывных операций загрязняется тяжёлыми металлами, например, по оценкам из рабочих ванн в промывную воду ежегодно попадает до 3500 тонн цинка, 2000-2500 тонн никеля и до 2500 тонн меди, тысячи тонн других металлов, минеральных кислот и щелочей.

В большинстве случаев для очистки промышленных сточных вод от солей тяжелых металлов применяется технология реагентной очистки. Реагентная очистка поступающего стока заключается в нейтрализации поступающего стока и доведения показателя рН до требуемого показателя. При этом тяжелые металлы переходят из растворимых солей в нерастворимые гидроксиды [1].

Нами исследована эффективность очистки сточной воды от ионов цинка с помощью магнетита из промышленных отходов.

Магнетит является широко используемым материалом в технике и технологии. Запасы природного магнетита находятся в стадии исчерпания. Поэтому разработка технологий получения магнетита из других сырьевых источников является актуальной. Такими источниками могут явиться промышленные отходы с высоким содержанием железа, например, гальваношламы, пыль, улавливаемая электрофильтрами на металлургических заводах и другие [2].

Полученный из промышленных отходов магнетит [2] был использован в процессе очистки сточной воды от ионов никеля. Начальная концентрация ионов никеля в сточной воде составляла 44 мг/дм³. Время перемешивания во всех случаях – 15 мин. Схема очистки представлена на рис. 1.

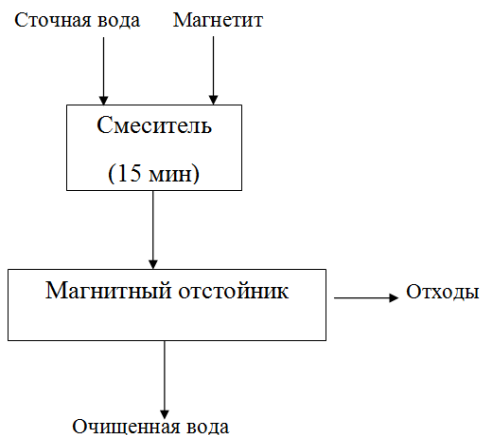


Рис. 1. Схема очистки сточной воды

В смеситель подавали сточную воду и вводили магнетит в соотношении 1:4; 1:6; 1:8; 1:10 = концентрация ионов Ni : магнетит.

В работе было исследовано влияние соотношения «концентрация Ni : магнетит» на эффективность очистки. Результаты показаны на рис. 2.

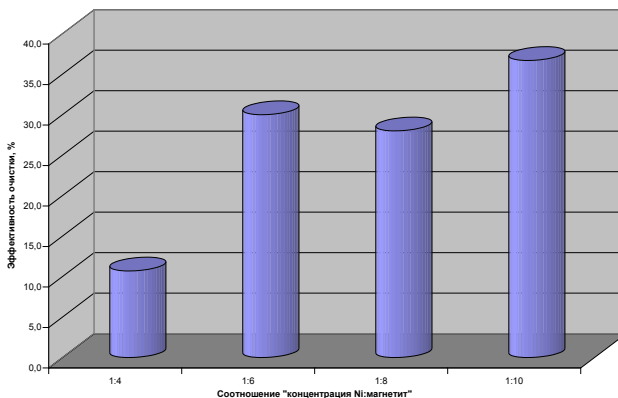


Рис. 2. Зависимость эффективности очистки воды от соотношения «концентрация Ni : магнетит»

Из рис. 2 видно, что максимальная эффективность очистки воды составляет 36,7 % при соотношении «концентрация Ni : магнетит»= 1:10.

Необходимо дальнейшее исследование процесса очистки сточной воды от ионов Ni при изменении параметров очистки (время и скорость перемешивания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка сточных вод. Сточные воды гальванических производств. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.mfmc.ru/about/articles/ochistka-stochnykh-vod-stochnye-vody-galvanicheskikh-proizvodstv/> (дата обращения 11.03.2019)
2. Синтез магнетита для магнитной жидкости взамен природного / К.А. Лосева, М.А. Кручина, С.З. Калаева, В.М. Макаров // 71-я Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов с междунар. участием. 18 апреля 2018 г., Ярославль: сб. материалов конф. В 3 ч. Ч.1 [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. С.763. 1 электрон. опт. диск.

ЭФФЕКТИВНАЯ КОАГУЛЯЦИОННО- ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ПРУДОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ КИСЛОГО ГУДРОНА

А.Ю. Тончавина, С.Д. Тимрот

Научный руководитель – **С.Д. Тимрот**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Объектом исследования являются воды пруды-накопители кислого гудрона. Изучен состав воды. Осуществлен подбор наиболее эффективного соотношения коагулянта и флокулянта. Проведена оценка эффективности при различных соотношениях реагентов. Разработана методика определения веществ экстрагируемых хлороформом из проб вод прудов-накопителей.

Ключевые слова: пруды-накопители, коагулянт, флокулянт, эффективность очистки, экстракция, кислые гудроны.

EFFECTIVE COAGULATION-FLOCCULATION COMPOSITION TO PURIFY WATER FROM PONDS-RESEVOIRS OF ACID TAR

A.Yu. Tonchavina, S.D. Timrot

Scientific Supervisor – **S.D. Timrot**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The object of the research is water from ponds-reservoirs of acid tar. The composition of the water was examined. The selection of the most effective ratio of coagulant and flocculent was carried out. The assessment of the effectiveness under different ratios of reagents was defined. The method to determine the substances extracted from water samples from the ponds by chloroform was developed.

Keywords: pond of acid tar, coagulant, flocculent, purification efficiency, extraction, acid tar.

Одной из острейших и масштабных проблем, связанных с ухудшением качества окружающей природной среды, является нерациональное и не всегда организованное обращение с опасными промышленными отходами. Потенциально опасным и требующим постоянного экологическо-

го контроля объектом размещения отходов являются накопители отходов нефтеперерабатывающей промышленности, так как нефтесодержащие отходы и потери нефтепродуктов в количественном и качественном отношении являются одними из основных загрязнителей окружающей среды – водоемов, почвы и воздуха

Одним из основных твердофазных отходов являются кислые гудроны, которые хранятся в прудах-накопителях – гидротехнические сооружения, накопитель жидких отходов открытого типа. Они образующиеся в процессах серноокислотной очистки ряда нефтепродуктов (масел, парафинов, керосиногазойлевых фракций и др.) и при производстве сульфонатных присадок, синтетических моющих средств, флотореагентов. Кислые гудроны представляют большую опасность для окружающей среды: приводят к закислению почв, загрязнению водоемов и воздушных бассейнов[1].

Проблема очистки воды с прудов-накопителей кислого гудрона является актуальной в настоящее время. В ходе работы, были определены основные физико-химические свойства проб воды прудов. На основании полученных данных, выбран наиболее подходящий метод очистки – реагентный с помощью введения коагулянта и флокулянта. На первом этапе была определена оптимальная концентрация коагулянта «Аква-Аурат30», которая составила 3,6 г/дм³.

Снижение концентраций приводит к уменьшению эффективности очистки. С увеличением концентрации происходит разрушение хлопьев осадка, это можно объяснить снижением водородного показателя ниже оптимального значения, рекомендованного производителем коагулянта [2].

В работе были исследованы два вида коагулянта: праестол – катионный и «SUPERFLOCA-100» – анионный. Как видно из полученных данных, наилучшую эффективность очистки показал «SUPERFLOCA-100». Было подобрано наилучшее соотношение концентраций коагулянта и флокулянта 3,6 к 0,5 г/дм³ соответственно.

Для оценки содержания кислых продуктов была применена методика их экстракции трихлорметаном. Был исследован полученный экстракт методом потенциметрического титрования. Предварительные результаты показали, что сульфокислоты в малой степени переходят в трихлорметан, что видно по данным кислотного числа, которое практически равно нулю. Кислотное число сухого остатка выпаривания очищаемой воды равняется 12,1 мгКОН/г кисл.гудр.

Была разработана и применена методика очистки вод реагентным методом с помощью коагуляционно-флокуляционной композиции в двух вариантах: «Аква-Аурат30» - «SUPERFLOCA-100» и «Аква-Аурат30» - «Праестол» рассчитана степень эффективности очистки вод и произведен

анализ и сравнение полученных в ходе эксперимента данных с данными, полученными на заводе. Композиция «Аква-Аурат30» - «SUPERFLOCA-100» позволяет очистить воду от нефтепродуктов на 81,26 % (табл. 1), а композиция «Аква-Аурат30» - «Праестол» на 48,2 % (табл. 2), что в обоих случаях превышает степень очистки на заводе 41,7 % [3];

Таблица 1. Эффективность очистки воды прудов-накопителей с применение композиции «Аква-Аурат30» - «SUPERFLOCA-100» в соотношении 3,6/0,05 г/дм³

Наименование показателя	Результаты, полученные в лаборатории		
	до очистки	после очистки	Эффективность очистки воды, %
рН	2,82	6,15	–
Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³	1,05	0,235	81,26

Таблица 2. Эффективность очистки воды прудов-накопителей с применение композиции «Аква-Аурат30 – «Праестол» в соотношении 3,6/0,05 г/дм³

Наименование показателя	Результаты, полученные в лаборатории		
	до очистки	после очистки	Эффективность очистки воды, %
рН	2,82	6,15	–
Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³	1,05	0,544	48,2

Проведенные нами исследования свидетельствуют о возможности применения данного метода на практике с последующим усовершенствованием и доработкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мовсум-заде Э.М.* Экологически безопасный способ переработки кислого гудрона - отхода масляного производства [Электронный ресурс] / Э.М. Мовсум-заде, А.А. Никитина, А.С. Беляева // Изв. вузов. Химия и хим. технология . 2015. №8. С. 82-88. Режим доступа: <https://rucont.ru/efd/410498>
2. *Физическая и коллоидная химия / В.И. Кучук, К.И. Евстратова, А.П. Беляев [и др.]; под ред. А.П. Беляева.* М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 704 с.
3. *Годовой отчет ОАО «Славнефть – Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д.И. Менделеева» (Русойл) за 2010 г.* Ярославль, 2010.18 с.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ДБР НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ 2,4- ДИХЛОРФЕНОЛА

Г.И. Гусев, А.А. Гущин, А.В. Шаронов, М.В. Шейченко

Научный руководитель – **А.А. Гущин**, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

Работа посвящена изучению влияния физических параметров плазмы диэлектрического барьерного разряда, с находящимся внутри реактора насыпным слоем адсорбента марки СМД Сорб диатомит, на процессы очистки воды от 2,4-дихлорфенола. Установлены зависимости образования промежуточных продуктов деструкции, таких как альдегиды, карбоновые кислоты, а также хлорид ионов в воде, от объемной мощности, вкладываемой в разряд. При увеличении мощности, подводимой к разряду, их концентрация увеличивалась, что говорит о неполноте протекающих деструктивных процессов, происходящих в разрядной зоне. Часть продуктов деструкции оставалась на адсорбенте, и впоследствии трансформировалась до более простых соединений, что подтверждает эффективность использования адсорбционного слоя в разрядной зоне для предотвращения вторичного загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд, 2,4-дихлорфенол, адсорбция, плазма, водоочистка.

INFLUENCE OF PHYSICAL PARAMETERS OF DBR PLASMA ON THE PROCESS OF CLEANING MODEL SOLUTIONS 2,4-DICHLOROPHENOL

G.I. Gusev, A.A. Gushchin, A.V. Sharonov, M.V. Sheychenko

Scientific Supervisor – **A.A. Gushchin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The work is devoted to the determination of the optimal physical parameters of the plasma of dielectric barrier discharge, with a bulk layer of adsorbent SMD Sorb diatomite being inside the reactor, on the process of purification of water from 2,4-dichlorophenol. The dependences of the formation of intermediate degradation products, such as aldehydes, carboxylic acids, and ion chloride in water, on the volume power deposited in the discharge are established. With an increase in the power supplied to the discharge, their concentration increased, which indicates that the destruc-

tive processes occurring in the discharge zone are incomplete. Part of the degradation products remained on the adsorbent, and later collapsed, which confirms the effectiveness of the use of the adsorption layer in the discharge zone to prevent secondary pollution of the environment.

Keywords: *dielectric barrier discharge, 2,4-dichlorophenol, adsorption, plasma, water treatment.*

Хлорированные фенолы представляют собой группы органических загрязнителей, широко распространенных в водных объектах, почвах [1], фильтрах с мусорных свалок [2], являющиеся высокотоксичными соединениями, и, что особо важно, устойчивыми к биодegradации, что приводит к сложностям при очистке загрязненных вод [3].

Значительный интерес со стороны ученых проявляется к использованию плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) как способа защиты окружающей среды. ДБР является эффективным методом для получения активных частиц, которые приводят к деструкции различных токсичных соединений.

Целью работы являлось изучение процессов, протекающих при деструкции водных растворов 2,4-дихлорфенола в плазме диэлектрического барьерного разряда с находящимся внутри реактора насыпным слоем адсорбента при различных параметрах обработки.

Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Более подробное описание плазмохимического реактора приведено в работе [4]. Адсорбционным слоем в реакторе служил природный сорбент – диатомит марки СМД Сорб.

Обработка модельных растворов в диэлектрическом барьерном разряде проводилась при следующих параметрах: концентрация ДХФ - 100 мг/л, частота переменного тока 800 Гц, сила тока 4,2-8,2 мА, расход кислорода 0,5 л/мин, масса сорбента, помещенного в реактор ДБР, составляла 2 г.

Как видно из рис. 1, при увеличении мощности, вкладываемой в разряд, происходит повышение эффективности очистки. Максимальные результаты достигались при силе тока 8,2 мА, объемной мощности, вкладываемой в разряд 3,3 Вт/см³, однако, увеличение прикладываемой мощности может влиять на продукты деструкции 2,4-ДХФ. Ход кинетических кривых поведения альдегидов в растворе, свидетельствует о том, что они являются промежуточными продуктами деструкции исследуемого соединения, а данные, представленные на рис. 2, говорит о неполноте протекающих деструктивных процессов, происходящих в разрядной зоне реактора, т.к. при увеличении мощности, вкладываемой в разряд, происходит увеличение концентрации альдегидов.

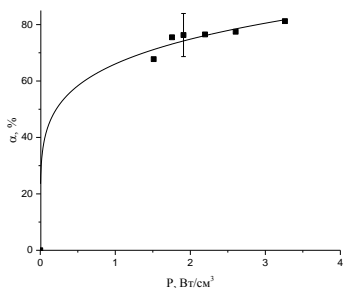


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки от величины мощности, вкладываемой в разряд

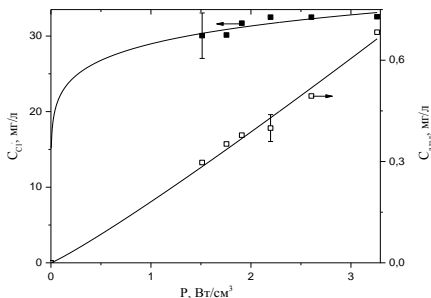


Рис. 2. Зависимость концентрации хлорид ионов и альдегидов от мощности, вкладываемой в разряд

Другим возможным продуктом деструкции хлорорганических соединений являются карбоновые кислоты (КК). На рис. 3 представлена зависимость концентрации карбоновых кислот и величины рН от мощности, вкладываемой в разряд. При увеличении мощности от 1,5 до 3,3 Вт/см³, происходит снижение рН воды, прошедшей очистку, от 6,7 до 4,2. Концентрация же карбоновых кислот в воде, прошедшей очистку, возрастает до 0,9 мг/л. Таким образом, можно сделать вывод, что КК наряду с альдегидами являются также промежуточными продуктами деструкции 2,4-ДХФ. По полученным экспериментальным данным можно сделать вывод, что основным параметром, влияющим на полноту протекающих процессов деструкции органических соединений, является не вкладываемая в разряд мощность, а время контакта обрабатываемого раствора с зоной горения разряда. Тем не менее, мощность разряда, существенно сказывается на эффективности деструкции 2,4-ДХФ, достигая в максимуме 80 %.

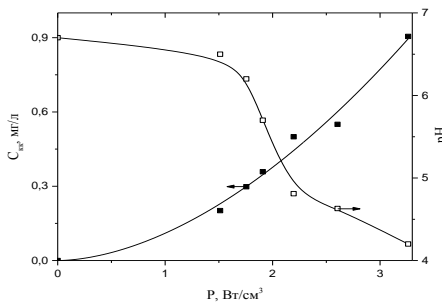


Рис. 3. Зависимость концентрации карбоновых кислот и величины рН от мощности, вкладываемой в разряд

Высокую эффективность процессов удаления 2,4-ДХФ из воды подтверждают результаты контроля содержания хлорид-ионов в растворе. При увеличении мощности, подводимой к разряду, их концентрация увеличивается, однако общий баланс по хлору, подтверждает неполноту протекающих деструктивных процессов, происходящих в разрядной зоне.

Таким образом, установлено, что на процесс деструкции 2,4-ДХФ в ДБР существенный влияют такие параметры как мощность, вкладываемая в разряд и время контакта обрабатываемого раствора с зоной плазмы, причем основной вклад как в эффективность разложения исходного загрязнителя, так и в состав образующихся после процесса продуктов вносит именно время контакта.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoseini S. N. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by Co-doped TiO₂ (Co/TiO₂) nanoparticle sand Co/TiO₂ containing mixed matrix membranes / S.N. Hoseini, A.K. Pirzamana, M.A. Aroonb, A. Ebrahimian Pirbazari // Journal of water process engineering. 2017. Vol. 17. P. 124-134.*
2. *Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation: influence factors, mechanism and degradation pathway / C. Zhang, M. Zhou, G. Ren, X. Yu, L. Ma, J. Yang, F. Yu // Water research. 2015. Vol. 70. P. 414-424.*
3. *Identification of active hydrogen species on palladium nanoparticles for an enhanced electrocatalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol in water / G. Jiang, M. Lan, Z. Zhang, X. Lv, Z. Lou, X. Xu, F. Dong, S. Zhang // Environmental science & technology. 2017. Vol. 51. № 13. P. 7599-7605.*
4. *Regeneration of natural sorbents contaminated with oil products in dielectric barrier discharge plasma / G.I. Gusev, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, A.A. Osti, T.V. Izvekova, E.Yu. Kvitkova // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim Khim. Tekhnol. 2017. T. 60. № 6. С. 72-76.*

УДК 556.182

«THE OCEAN CLEANUP» – КРУПНЕЙШИЙ ПРОЕКТ ПО ОЧИСТКЕ МИРОВОГО ОКЕАНА

М.А. Алексеев, Д.С. Василисина

Научный руководитель – **С.Г. Кошель**, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается проект Бояна Слата по очистке мирового океана от различных типов пластика, с помощью судна Ocean Cleanup содержащего в себе особую систему очистки System 001.

***Ключевые слова:** экологическая проблема, мировой океан, проект Ocean Cleanup.*

“THE OCEAN CLEANUP” IS THE BIGGEST WORLD OCEAN CLEANING PROJECT

M.A. Alekseev, D.S. Vasilisina

Scientific Supervisor – **S.G. Koshel**, Doctor of Chemical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines Bojan Slat's world oceans cleaning project to clean up ocean from various types of plastic by means of the Ocean Cleanup ship, containing cleaning system “System 001”.

***Keywords:** ecological problem, World Ocean, project Ocean Cleanup.*

Проблема загрязнения океанов становится все более острой: каждый год в них попадает до восьми миллионов тонн пластиковых отходов. Некоторые типы пластика могут плавать на поверхности долгие годы, прежде чем ультрафиолетовое излучение разрушает их структуру. При этом в океане содержится множество крупного мусора размером около полуметра. Среди них особенно много рыболовных сетей, которые представляют опасность и для морских обитателей, и для моторов кораблей.

Проект 24-летнего Бояна Слата из Голландии прошел путь от мечты подростка до компании The Ocean Cleanup, которая смогла привлечь

30 млн долларов инвестиций. Боян создал полноценное исследовательское подразделение, которое несколько лет занималось изучением жизненного цикла различных видов пластика в океане.

Команде инженеров проекта пришлось решить множество проблем. На основании данных, полученных в полевых условиях, специалисты The Ocean Cleanup построили компьютерные модели загрязнения океана в районе Большого Тихоокеанского мусорного пятна, простирающегося от Гавайев до Японии. Площадь пятна превышает 700 тысяч квадратных километров (это больше чем вся территория Франции) – по оценкам исследователей, в зоне пятна находится более 87 тыс. тонн мусора (или 1.8 трлн единиц пластиковых отходов).

В различных точках мирового океана возникают области исключительной загрязненности, куда мусор приплывает со всей поверхности океана. Всего в Мировом океане пять основных систем океанических течений. Большое Тихоокеанское мусорное пятно находится в центре Северотихоокеанского субтропического круговорота. Океанический круговорот представляет собой систему течений, образованных розой ветров и вращением Земли. Северотихоокеанский субтропический круговорот медленно вращается по часовой стрелке на территории, занимающей примерно 20 млн квадратных километров, и объединяет четыре крупных океанических течений. При этом воды в центре круговорота очень спокойные, в результате чего вращательное движение по краям круговорота привлекает отходы в своеобразную ловушку в центре. В мусорных пятнах концентрация пластикового мусора исключительно высока, при этом мусорные пятна огромны в диаметре и медленно вращаются, что делает невозможной уборку традиционными методами – сетями и тралами.

Модели, разработанные специалистами компании, учитывают глубину погружения отходов в воду, скорость движения мусора, зоны наибольшей концентрации. С помощью моделей ученые рассчитали размеры основных элементов фартука System 001. 8 сентября 2018 года судно The Ocean Cleanup отчалило из залива Сан-Франциско. На борту System001 для сбора мусора. Разработанная Бояном Слатом система кажется незамысловатой. Это плавающая труба длиной 600 метров, собранная из соединенных между собой легких пластиковых труб, произведенных австрийской компанией AGRU по специальному заказу. Плавающий элемент предотвращает перетекание пластика через систему, в то время как юбка предотвращает вылет мусора под ней. И пластик, и система переносятся океаническим потоком, но так как поплавков расположен чуть выше поверхности воды, в то время как пластик в основном находится под ним, система движется быстрее, чем пластик, что позволяет его захватить. Труба выполнена из материалов, устойчивых к воздействию гигантского давления, ультрафиолета и соленой воды. По заявлению производителя

она способна выдерживать штормы практически любой силы. Внутри труба полая, и в ней расположены специальные перегородки, обеспечивающие ее максимальную устойчивость и плавучесть.

Первые две недели система будет работать в тестовом режиме в 250 милях от берега. После завершения тестовых испытаний, систему перевезут к Большому Тихоокеанскому мусорному пятну. Удаление этого мусорного пятна – первоочередная цель проекта The Ocean Cleanup; в компании утверждают, что смогут уменьшить его вдвое всего за пять лет, а к 2040 году и вовсе избавиться от 90 % пластика в океане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stanley E. Manahan*. Химия окружающей среды / под ред. С. Мякина // *Environmental Chemistry*. 2009.
2. *Leo M.L. Nollet*. Анализ воды: справочник / Лео М. Л. Ноллет, Лин С. П. Де Гелдер (ред.); пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. И. А. Васильевой, Е. Л. Пролетарской. СПб.: Профессия, 2012. 919 с.
3. Эксперт. 2018. №38. С. 42-45.
4. nashaplaneta.ru
5. boyanslat.com
6. <http://www.theoceancleanup.com/donate.html>

ТЕХНИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ И БЕЗОПАСНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.В. Байдук, Г.И. Касперов

Научный руководитель – **Г.И. Касперов**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматриваются результаты исследований технического состояния очистных сооружений при чрезвычайных ситуациях техногенного характера.

Ключевые слова: очистные сооружения, гидротехнические сооружения, чрезвычайные ситуации, техническое состояние.

TECHNICAL CONDITION OF WASTE WATER TREATMENT FACILITIES AND ENVIRONMENTAL SECURITY

A.V. Baiduk, G.I. Kasperov

Scientific Supervisor - **G.I. Kasperov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

Results of monitoring the technical conditions of waste water treatment facilities under man-made disasters are considered.

Keywords: waste water treatment facilities, hydraulic structures, emergency, technical condition.

Очистные сооружения представляют собой специализированное оборудование для очистки сточных вод, которое может быть локального типа, то есть устанавливаться на небольших объектах, так и промышленного. Комплекс очистных сооружений – это и есть та линия, проходя через которую загрязнённые стоки (пищевые, химические, сельскохозяйственные) очищаются от вредных примесей, способных неблагоприятно повлиять на водоёмы, куда их сбрасывают, и на экологическую обстановку в целом. Несомненно, **чрезвычайные ситуации (ЧС) на очистных сооружениях** промышленного типа являются наиболее опасными и могут повлечь за собой самые негативные последствия, ведь продуктом производственного процесса нередко становятся агрессивные стоки, содержащие примеси тяжёлых металлов и других токсичных веществ [1]. Наличие на **очистных сооружениях** большого количества различных гидротехнических сооруже-

ний (ГТС): водосбросы, перепуски, затворные механизмы, дамбы обвалования и др., которые имеют различный срок эксплуатации, износ определяет их потенциальную опасность.

Проводимые мероприятия по предупреждению ЧС позволяют существенно снижать потери и ущербы в случае их возникновения. За последние годы уменьшилось количество нештатных ситуаций на системах жизнеобеспечения и энергетики, создавших угрозу возникновения ЧС (рис. 1).

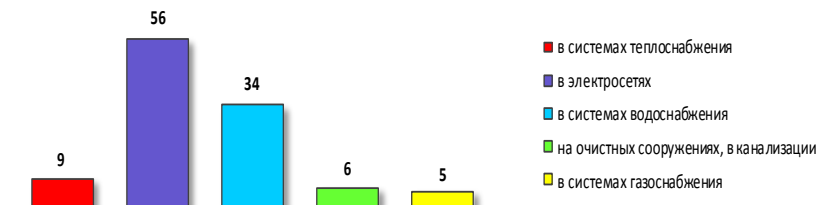


Рис. 1. Распределение аварийные ситуации на системах жизнеобеспечения и энергетики, произошедшие в 2014-2015 годах, по видам ЧС

Проведенные натурные обследования показали, что очистные сооружения районных и областных центров Республики Беларусь - это сочетание механических и биологических методов очистки сточных вод. Причем, как правило, наличие прудов биологической очистки, относимых нами к техническому типу водоемов, обязательно независимо от масштабов и объемов поступающих сточных вод. Наличие большого количества площадных водных объектов, к которым относятся и технические водоемы имеют различные сроки эксплуатации и износа, в результате чего данные водоемы являются потенциально опасными. В этой связи, оценка состояния такого типа водных объектов и сооружений на них, с выявлением и классификацией локальных разрушений и деформаций - является актуальной задачей.

На водоемах технического назначения (очистных) в процессе эксплуатации происходит развитие различных негативных процессов: абразия и эрозия, подтопление и заболачивание территорий, а также разрушение инженерных сооружений, что приводит в итоге к авариям, а в некоторых случаях и чрезвычайные ситуации. В результате чего наносится огромный ущерб народному хозяйству, объектам экономики, а также окружающей природной среде.

Для оценки технического состояния эксплуатируемых водоемов технического назначения (очистных), в рамках выполнения ГПНИ «Информатика, космос и безопасность», был выполнен комплекс натурных обследований, включающее изучение работоспособности очистных сооружений и, ее отдельных элементов. В 2016-2018 годах проведены натурные обследования 50 объектов, расположенных на территории Витебской, Гомельской, Гродненской и Могилевской областей. По [2] были

установлены качественные показатели состояния ГТС, а именно по каждому водоему технического назначения (очистных) были приняты шесть таких показателей, характеризующих разрушения, деформации и другие параметры технического состояния ГТС. Для определения качественных показателей состояния (ГТС) водоемов технического назначения (очистных) по подходам, изложенных в [2], были предложены категории безопасности ГТС: нормальный уровень, неудовлетворительный уровень, опасный уровень

В результате исследований было установлено, что [3]:

– доминирующую роль в развитии деформаций откосов водоема технического назначения (очистных) играет режим колебания уровней и развитие фильтрационных явлений, контактной фильтрации вдоль бетонных конструкций, а также просадок гребня дамб и плотин и локальных участков развития абразионных процессов;

– многие объекты очистных сооружений находятся в крайне неудовлетворительном состоянии и требуют ремонта или их реконструкцию. Установлено, что 61,8 % соответствуют нормальному уровню безопасности, 28,7 % - неудовлетворительному, 9,5 % - опасному уровню;

– наибольшее количество аварий происходит на очистных сооружениях предприятий, срок эксплуатации которых превышает 35-40 лет и более;

– основными причинами аварий на очистных сооружениях являются: переполнение хранилища (31 %), атмосферные осадки (27 %), ошибки при проектировании (23 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ляпичев Ю. П.* Гидрологическая и техническая безопасность гидросооружений. М.: РУДН, 2008. 222 с.
2. Методика определения критериев безопасности гидротехнических сооружений. РД 153-34.2-21.342-00. М.: 2001. 24 с.
3. Разработать научно-методические основы ведения мониторинга состояния сооружений на водоемах технического назначения для оценки последствий и ущербов от чрезвычайных ситуаций: отчет о НИР (окончат.) / БГТУ; рук. темы Г.И. Касперов. Минск, 2018. 254 с.

ОЦЕНКА ПОЛНОТЫ ДЕСТРУКЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

Г.И. Гусев, А.А. Гушин, А.В. Шаронов, М.В. Шейченко

Научный руководитель – **А.А. Гушин**, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

Работа посвящена определению продуктов деструкции 2,4-дихлорфенола после обработки в плазме диэлектрического барьерного разряда. Установлены оптимальные условия проведения процесса очистки от 2,4-дихлорфенола, мощность, вкладываемая в разряд, расход жидкости и времени контакта с зоной горения плазмы. Определены основные промежуточные и конечные продукты деструкции, которыми являются альдегиды, карбоновые кислоты, оксид и диоксид углерода. Сходимость баланса по «углероду», содержащегося в продуктах деструкции, по отношению к исходному «углероду» в 2,4-дихлорфеноле, составляет 98-99 %. Установлено, что в плазме диэлектрического барьерного разряда основным конечным продуктом деструкции исходного загрязнителя является диоксид углерода, вклад которого составляет 95 %. Это свидетельствует об экологичности данного метода очистки благодаря как полноте протекающей деструкции 2,4-дихлорфенола, так и отсутствию токсичных продуктов разложения.

***Ключевые слова:** диэлектрический барьерный разряд, 2,4-дихлорфенол, диоксид углерода, плазма кислорода, деструкция.*

ESTIMATION OF THE COMPLETENESS OF DESTRUCTION OF 2,4-DICHLOROPHENOL IN AQUEOUS SOLUTIONS IN OXYGEN PLASMA

G.I. Gusev, A.A. Gushchin, A.V. Sharonov, M.V. Sheychenko

Scientific Supervisor – **A.A. Gushchin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The work is devoted to the determination of the products of destruction of 2,4-dichlorophenol after treatment in the plasma of the dielectric barrier discharge. The optimal conditions for the cleaning process of 2,4-dichlorophenol, the power deposited in the discharge, the flow rate and the contact times with the plasma burning zone have

been established. The intermediate degradation products, which are aldehydes and carboxylic acids, are determined. The total balance of carbon contained in the measured degradation products and in the initial 2,4-dichlorophenol converges by 98-99 % at all measured contact times. In the dielectric barrier discharge plasma, much more carbon dioxide is formed, and the concentrations of carbon monoxide formed are extremely low. Almost 95 % of the balance in carbon falls on the formed carbon dioxide, which indicates the environmental friendliness of this cleaning method due to the completeness of the ongoing destruction.

Keywords: *dielectric barrier discharge, 2,4-dichlorophenol, carbon dioxide, oxygen plasma, degradation..*

Одна из экологических проблем современности – загрязнение природных вод, обусловленное сбросом в них неочищенных бытовых, промышленных и ливневых сточных вод.

Значительный интерес со стороны ученых проявляется к использованию плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) как способа защиты окружающей среды. ДБР является эффективным методом для получения активных частиц (электроны, атомарный кислород, гидроксильный радикал, озон и др.), которые приводят к деструкции различных токсичных соединений. Основным преимуществом ДБР над другими способами очистки является то, что в процессе обработки происходит разложение загрязнителя на менее токсичные соединения, а не его улавливание, как это происходит, например, при использовании сорбционных методов.

Целью работы являлось изучение полноты протекающих процессов деструкции 2,4-дихлорфенола в воде при плазменной обработке в диэлектрическом барьерном разряде.

Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород.

Более подробное описание плазмохимического реактора приведено в работах [1-3]. Ранее в работе [4], также была исследована эффективность деструкции 2,4-дихлорфенола, присутствующего в водных растворах, в плазме ДБР.

Основными определяемыми веществами для оценки полноты протекания деструкции являлись CO_2 и CO , концентрации которых определялись методом газовой хроматографии.

Параметры обработки модельных растворов в диэлектрическом барьерном разряде представлены в табл. 1.

Измерение концентрации CO и CO_2 на выходе из реактора позволило оценить полноту протекающих деструктивных процессов (рис. 1).

Таблица 1. Параметры проведения экспериментов

Параметр	Значение	Единица измерения
Концентрация 2,4-ДХФ	100	мг/л
Частота	800	Гц
Мощность, вкладываемая в разряд	1,8	Вт/см ³
Сила тока	4,9	мА
Напряжение	6,5	кВ
Расход плазмообразующего газа (O ₂)	0,5	л/мин
Время контакта	1,2-2,4	с

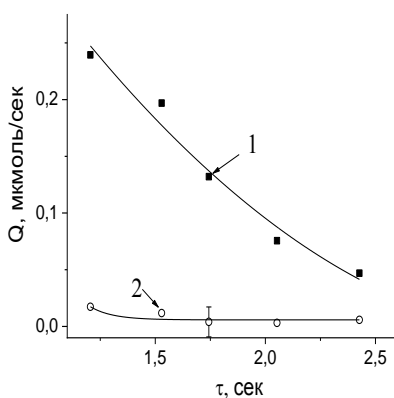


Рис. 1. Концентрация CO и CO₂ на выходе из реактора от времени контакта (1 - CO₂ 4 - CO)

новых кислот (меньше 1 % от общего содержания углерода в системе).

При времени контакта, равном 2,4 с, на диоксид углерода приходится более 95 % от общего содержания углерода, что говорит о полноте протекания процесса окисления как исходного загрязнителя, так и промежуточных продуктов деструкции, а также оксида углерода.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что ДБР эффективен как метод деструкции хлорорганических соединений, не только с точки зрения полноты процессов окисления исходного токсиканта, но и с точки зрения токсичности, образующихся после очистки продуктов деструкции.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Regeneration of natural sorbents contaminated with oil products in dielectric barrier discharge plasma / G.I. Gusev, A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, A.A. Osti, T.V. Izvekova, E.Yu. Kvitkova // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. KhimKhim. Tekhnol.* 2017. Т. 60, № 6. С. 72-76
2. *Гушин А.А.* Оценка возможности использования диэлектрического барьерного разряда для восстановления сорбентов / А.А. Гушин, В.А. Любимов, Г.И. Гусев // *Наука и инновации в технических университетах: Материалы Восьмого Всерос. форума студентов, аспирантов и молодых ученых.* Спб.: Санкт-Петербургский гос. политехн. ун-т. 2014. С. 98-99.
3. *Гушин А.А.* Восстановление активности сорбентов, содержащих нефтепродукты с использованием диэлектрического барьерного разряда / А.А. Гушин, В.А. Любимов, Г.И. Гусев // *Пожарная и аварийная безопасность материалы IX Междунар. науч.-практ. конф.* 2014. С. 213-216.
4. Деструкция 2,4-дихлорфенола, растворенного в воде, в плазме диэлектрического барьерного разряда / А.А. Гушин, В.Я. Шулык, Г.И. Гусев, Т.В. Извекова // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2014. №4 (153). С.23-26.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

А.С. Зоткин, В.В. Капралов

Научный руководитель – **В.В. Капралов**, канд. пед. наук

Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны

Дополнены положения нового научного направления – «промышленной экологии» - которые в определённой мере могут осветить многогранность этой отрасли науки. Они должны постоянно дополняться, так как промышленная экология создается на стыке наук в силу насущной необходимости.

Ключевые слова: промышленная экология, биосфера, атмосфера, окружающая среда.

INDUSTRIAL ECOLOGY

A.S. Zotkin, V.V. Kapralov

Scientific Supervisor – **V.V. Kapralov**, Candidate of Pedagogic Sciences

Yaroslavl Higher Military School of Air Defense

The provisions for the new scientific direction of «industrial ecology» are supplemented. These provisions, to a certain extent, can highlight the diversity of this branch of science. They must be constantly supplemented as industrial ecology is created at the intersection of sciences due to urgent necessity.

Keywords: industrial ecology, biosphere, atmosphere, environment.

Современная биосфера является продуктом многообразных процессов, протекающих на Земле 3,5-4,0 млрд лет. Окружающая нас атмосфера создана природой и остается неизменной в течение последних примерно 50 лет. Но уже в последние десятилетия говорить о все большем изменении ее состава, разрушение озонового подслоя, изменении прозрачности и, соответственно, появлении смога (англ. *smoke* – дым; *fog* – туман), кратного увеличения ее загрязнения оксидами серы и азота, свинцом, ртутью, канцерогенными (в частности, бенз(а)пиреном) и другими веществами.

Научно-технический процесс неизбежно приводит к увеличению действия антропогенного фактора на окружающую среду и особой остротой требует разумного использования природных богатств.

Биосфера – область сосредоточения сложных веществ и энергии между входящими в эту систему компонентами, т.е. область распростра-

нения жизни на Земле.

Экология – комплексное межнаучное направление, изучающее глобальное влияние техники на связи всего живого и природы, научная основа рационального природопользования и охраны живых организмов.

Промышленная экология – прикладная наука о взаимодействии промышленности (как отдельных предприятий, так и техносферы) и окружающей среды, и наоборот – влияние условий природной среды на функционирование предприятий и их комплексов [1].

Интенсивное развитие деятельности людей (потребности – производство – потребление), деградация природных экосистем, аварии и катастрофы на промышленных и оборонных объектах разрушают окружающую среду и приводят природу к состоянию кризиса, грозящего экологической катастрофой (с пагубными последствиями для населения).

Современная экология изучает взаимодействие человека и биосферы, общественного производства с окружающей его природной средой и другие проблемы, включает разные направления, в частности: охрану окружающей среды (или охрану природы), защиты биосферы, инженерную экологию, промышленную экологию, экологическую безопасность.

В зависимости от вида антропогенного воздействия (рис. 1) понятие «экологическая безопасность» может трансформироваться в широко применяемое на практике понятие «химическая безопасность» - совокупность определенных свойств объектов окружающей среды и создаваемых условий, при которых удерживаются на разумно низком, минимально возможном уровне риска возникновения аварий на химически опасных объектах, прямое и косвенное воздействие этих веществ на окружающую среду, и человека и, исключаются отдаленные последствия влияния химически вредных веществ для настоящего и последующих поколений [2].

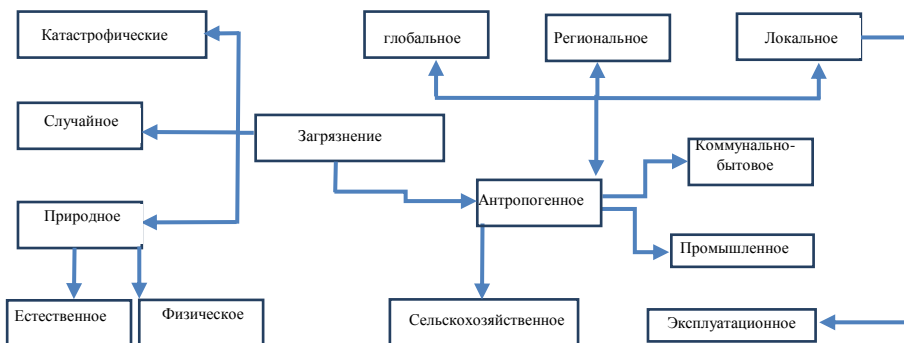


Рис. 1. Виды загрязнений

Поддержание и обеспечение экологической (химической) обстановки на приемлемом уровне по определяющим ее параметрам во мно-

гом достигается целенаправленной деятельностью людей. Эта деятельность, выражающаяся в определенных мероприятиях, называется экологическим (химическим) обеспечением и включает в себя такие мероприятия, как:

- 1) экологическое обеспечение;
- 2) экологизация;
- 3) экологизация технологий;
- 4) экологизированные технологии;

В основу их должны быть положены следующие принципы:

Пространственная компактность, каждое предприятие должно занимать минимально разумную территорию;

Малоотходность технологий и производств;

Замкнутость производственных циклов, что позволяет сохранить в чистоте природную среду;

Возможность вторичной переработки отходов, до такой степени чтобы было возможным их сделать для разложения и включения в естественные круговороты. Следует отметить, что в России разработана программа энергосбережения, реализация которой обеспечит выполнение нами международных обязательств по рамочной Конвенции ООН об изменении климата и Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния, по снижению выбросов в атмосферу окислов углерода, серы, азота др. веществ. Особенности экологического образования в высшей школе заключается в том, что университеты готовят специалистов, которые нуждаются в знании различных разделов экологии и в умении дифференцированной интерпретации одних и тех же фактов и явлений. В то же время поскольку все люди представляют единый биологический вид, подчиняющийся общим законам биосферы, независимо от специальности, их деятельность должна иметь общую методологическую основу, которая бы объединяла разнообразные проблемы в единую целостную систему.

Промышленная экология рассматривает взаимосвязь материального, в первую очередь промышленного производства, человека и других живых организмов и среды их обитания, т.е. предметом изучения промышленной экологии являются эколого-экономические системы. Основой промышленной экологии является системный подход с учетом всех экономических, многообразия технологических, экономических, биологических, социальных, географических и других связей между человеком, объектами хозяйственной деятельности и окружающей средой. Промышленная экология – новая быстро развивающаяся отрасль, целью которой является охрана окружающей среды путем рационального и комплексного использования сырьевых и энергетических ресурсов в цикле первичные сырьевые ресурсы – производство – потребление – вторич-

ные сырьевые ресурсы и в конечном итоге создание техногенного кругооборота веществ по аналогии с его биогеохимическим кругооборотом в природных экологических системах. Особую важность такого подхода подчеркивал академик В.И. Вернадский, отмечавший, что переход «в новое эволюционное состояние ноосферу возможен лишь при сохранении циклов вещества и энергии, сложившихся в биосфере».

Основные пути решения экологических проблем и обеспечения энергоэффективности – это энергосбережение, расширение использования экологически более чистых видов топлива и источников энергии, законодательное регулирование в области энергопотребления, нормирование вредных выбросов (сбросов) в окружающую среду и введение экономических санкций за превышение установленных нормативов загрязнения [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зайцев В.А.* Промышленная экология. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. С. 512.
2. Промышленная экология: учебное пособие / под ред. В.В. Денисова. М.: ИКЦ «МарТ», 2007. 720 с.

СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ РЕКИ УВОДЬ

И.А. Искинова, В.В. Воронина, Т.В. Извекова, А.А. Гущин

Научный руководитель – **А.А. Гущин**, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

В работе приводятся результаты измерений содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в природной воде (река Уводь) на территории г. Иваново. Полученные данные позволили оценить суммарные концентрации ПАУ в воде р. Уводь, которые варьируются в диапазоне 203,2–4306,4 нг/л. Установлено, что уровень загрязнения исследуемой реки ПАУ выше среднего, который глобальной шкале загрязнений для объектов водной среды составляет ~ 250 нг/л.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, максимальные концентрации, вода, мониторинг.

DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE WATER OF THE RIVER UVOD

I.A. Iskinova, V.V. Voronina, T.V. Izvekova, A.A. Gushchin

Scientific Supervisor – **A.A. Gushchin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The paper presents the results of measurements of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in natural water (the river Uvod) in Ivanovo. The obtained data allowed us to estimate the total concentrations of PAHs, which vary in the range of 203.2 - 4306.4 ng/l. It was established that the level of pollution of the above-mentioned river with PAHs is above the average. According to the global scale of pollution for aquatic objects it is 250 ng/l.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, maximum concentrations, water, monitoring.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – группа органических соединений, содержащих два и более конденсированных ароматических кольца. Многие ПАУ устойчивы к деградации и вследст-

вие этого способны накапливаться в окружающей среде. Некоторые из этих веществ, например, бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен, обладают ярко выраженными токсическими, канцерогенными и мутагенными свойствами, поэтому необходим постоянный мониторинг за содержанием этих соединений в окружающей среде. В США в список веществ, приоритетных для контроля, включены 16 ПАУ, в Европе – 6 [1], в России контролю подлежит только бенз(а)пирен.

ПАУ образуются главным образом при процессах неполного сгорания в природных и антропогенных источниках. Природные источники – это лесные пожары, извержения вулканов, преобразования биогенных отложений. Антропогенные источники включают в себя автомобильные выбросы, продукты сжигания угля, дров, газа, нефти, бытовых и промышленных отходов и т.п. [1].

Поступая преимущественно в атмосферу, ПАУ попадают в водную среду в результате оседания твердых частиц, через осадки, а также прямой диффузией из воздуха в поверхностные воды.

В данной работе объектом исследования на содержание ПАУ была выбрана река Увось, протекающая по территории г. Иваново. Образцы воды отбирались в апреле 2018 г. в период снеготаяния. Пробы фильтровали и экстрагировали в ультразвуковой ванне при комнатной температуре н-гексаном, полученный экстракт выпаривали и сухой остаток растворяли в ацетонитриле. Полученные растворы анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием анализатора жидкости ФЛЮОРАТ-02М в качестве флуориметрического детектора с колонкой, заполненной обращенно-фазовым сорбентом «Kromasil C18» [2].

В пробах было идентифицировано 13 ПАУ:

- с 2 кольцами – нафталин (Nap);
- с 3 кольцами – флуорен (Fle), фенантрен (Phe), антрацен (Ant), Бифенил;
- с 4 кольцами – флуорантен (Flu), пирен (Pyr), хризен (Chr);
- с 5 кольцами – бенз[k]флуорантен (BkF), бенз[b]флуорантен (BbF), бенз[a]пирен (BaP), дибенз[a,h]антрацен (DBA);
- с 6 кольцами – бенз[ghi]перилен (BghiP).

Суммарный уровень содержания ПАУ в пробах воды приведен в табл. 1.

Таблица 1. Содержание суммы веществ группы ПАУ

Показатель	Концентрации ПАУ в воде р. Увось, нг/л		
	Среднее значение	Медианное значение	Диапазон концентраций
ΣПАУ	830	596	203÷4306

Уровень загрязнения ПАУ р. Уводь в среднем аналогичен рекам Санкт-Петербурга (среднее значение концентрации ПАУ составляет 450 нг/л) [3], а в соответствии с глобальной шкалой загрязнения ПАУ объектов водной среды, выше среднего уровня (~ 259 нг/л) [4].

Максимальные концентрации суммы ПАУ (4306 нг/л) наблюдались в пробах воды, отобранных в центральной части города, однако ниже по течению (на расстоянии 0,5 и 0,8 км) наблюдается тенденция к снижению концентрации (1048,9 и 688,1 нг/л соответственно). Данный факт связан как с источниками поступления ПАУ в водный объект – интенсивное движение автотранспорта в центральной части города, так и с процессами выведения из объекта контроля (основными каналами могут служить осаждение и фотохимическая деструкция). Наиболее благоприятная обстановка для экосистем р. Уводь наблюдается в северной части города.

Анализируя компонентный состав смеси ПАУ, можно сделать вывод, что повсеместно доминирует антрацен, что обусловлено его высокой, по сравнению с другими соединениями, растворимостью в воде, а также с интенсивным поступлением нефтепродуктов в реку (основной канал поступления легких ПАУ – петрогенный). Это подтверждается тем фактом, что в сумме ПАУ преобладающий вклад вносят легкие 2-4-циклические углеводороды.

Таким образом, можно предположить, что именно локальные источники ответственны за формирование качества воды в р. Уводь, что подтверждают результаты ранее проведенных исследований по оценке уровня загрязнения снежного покрова г. Иваново [5].

Авторы данной работы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McGowin A.E. Polycyclic aromatic hydrocarbons // *Chromatographic Analysis of the Environment* // L.M.L. Nollet. 2006. P. 556–616.
2. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в питьевых и природных водах методом ВЖХ: ПНД Ф 14.2:4.70-96. М., 1996.
3. *Митрофанова Е.С.* Геоэкологическая оценка загрязнения рек и каналов Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими углеводородами: автореф. дис... канд. геогр. наук / Е.С. Митрофанова. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2016. 135 с.
4. Wang J.Z. PAHs in the Chinese environment: levels, inventory mass, source and toxic potency assessment / J.Z. Wang, C.Z. Zhu, T.H. Chen // *Environ. Sci. Process Impacts*. 2013. Vol. 15 (6). P. 1104–1112.
5. Влияние бенз(а)пирена на качество окружающей среды и здоровье населения (на примере г. Иваново) [Электронный ресурс] / Т.В. Izvekova, N.A. Kobeleva, A.A. Gushchin, M.S. Gerasimova, V.I. Grinevich // *ХИХТ*. 2018. 61. С. 144-152. Режим доступа: <http://journals.isuct.ru/ctj/article/view/675>

ДЕСТРУКЦИЯ НАФТАЛИНА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ, В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

А.И. Ключкина, А.А. Гущин, Е.Ю. Квиткова

Научный руководитель – **Е.Ю. Квиткова**, канд. хим. наук,
мл. науч. сотрудник

Ивановский государственный химико-технологический университет

Работа посвящена изучению деструкции нафталина, растворенного в воде, под действием диэлектрического барьерного разряда (ДБР) атмосферного давления в кислороде. Обработке в ДБР подвергались модельные водные растворы нафталина с начальной концентрацией 0,5-25мг/л. Показано, при использовании ДБР для обработки модельных растворов нафталина, растворенного в воде, эффективность его деструкции может достигать ~ 100 %. Экспериментально установлено, что основными продуктами разложения нафталина в жидкой фазе являются альдегиды, а в газовой фазе – СО и СО₂.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд, деструкция, нафталин, полициклические ароматические углеводороды, водный раствор, кинетика.

THE DESTRUCTION OF NAPHTHALENE DISSOLVED IN WATER IN A DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

A.I. Klushkina, A.A. Gushchin, E.Yu. Kvitkova

Scientific Supervisor – **E.Yu. Kvitkova**, Candidate Chemical Sciences,
Junior Researcher

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The work is devoted to study of the destruction of naphthalene dissolved in water under the action of dielectric barrier discharge (DBD) of atmospheric pressure in oxygen. Model aqueous solutions of naphthalene with an initial concentration of 0.5 - 25mg/L was subjected to processing in DBD. The use of DBD for processing model solutions of tetracycline dissolved in water proved to reach efficiency equal to 100 %. The experiments showed that the main products of the naphthalene decomposition in the liquid phase were aldehydes, and in the gas phase - CO and CO₂.

Keywords: dielectric barrier discharge, destruction, naphthalene, aqueous solution, kinetics.

Проблема загрязнения водных объектов полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) отмечается на всей территории России и за ее пределами [1-3]. В России для организации водоснабжения преимущественно используются поверхностные водоисточники, на долю которых приходится до 70 % от общего водозабора. Наличие в природных водах трудноокисляемых соединений (в том числе ПАУ), а также образование в процессе водоочистки хлорорганических соединений ограничивает возможность применения традиционных технологий водоподготовки, и вынуждает искать более эффективные методы очистки воды.

К таким методам относят плазменные технологии, позволяющие эффективно очищать воду от различных типов стойких загрязнителей без использования реагентов. В частности, для генерации плазмы активно применяется диэлектрический барьерный разряд (ДБР), характеризующийся высокой производительностью как озона, так и других активных частиц, являющихся сильнейшими окислителями [4].

Целью данной работы являлось изучение процессов, протекающих при деструкции растворенного нафталина, в реакторе ДБР.

Эксперимент проводился на установке, детально описанной в работе [5]. Основным элементом установки являлся реактор ДБР с коаксиальным расположением электродов. Объёмный расход раствора, подаваемого на очистку, варьировался от 0,03 до 0,2 мл/с, что соответствовало временам контакта раствора с зоной плазмы (τ) $6,5 \div 2,0$ с. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора, значение переменного (ток с частотой 50 Гц) напряжения между электродами составляло 13кВ. В качестве газа-носителя использовался технический кислород, подаваемый противотоком жидкости.

Концентрация нафталина в модельных водных растворах варьировалась в диапазоне от 0,5 до 25 мг/л (3,9-195,3мкмоль/л). Измерение массовой концентрации нафталина в жидкой выполнялось методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием после экстракции из водной пробы гексаном и концентрирования экстракта упариванием. В газовой фазе содержание нафталина определяли методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Концентрирование веществ из воздуха осуществляли в жидкую поглотительную среду (65 % уксусную кислоту).

Во всем рассматриваемом диапазоне начальных концентраций нафталина в воде степень его деструкции в ДБР была высока (~ 100 %). Стоит отметить, что при пропускании раствора нафталина через разрядное устройство без зажигания разряда также наблюдалось значительное снижение его концентрации в растворе (до 95 %). Этот эффект может быть связан с сорбцией нафталина на стеклоткани, по которой стекает

очищаемый раствор. В силу того, что нафталин отличается значительной летучестью, был проведен ряд экспериментов по оценке его уноса из реактора с газовой фазой, величина которого составила не более 1 % от начального содержания.

Для установления возможных механизмов деструкции нафталина необходимо оценить концентрации продуктов его деструкции. После обработки модельных растворов нафталина в ДБР на выходе из разрядного устройства регистрировались альдегиды (в пересчёте на формальдегид) в жидкой фазе, а также CO и CO₂ в газовой фазе (рис. 1), причем основная доля углерода (около 69 %), присутствующего в системе, переходит именно в конечные продукты деструкции (CO и CO₂), на долю баланса по «углероду» в жидкой фазе переходится лишь ~1,5 % от начального содержания углерода в системе.

Кинетические закономерности образования оксидов углерода в газовой фазе при деструкции нафталина, что свидетельствует о том, что при временах контакта более 3 с наблюдается процесс до окисления монооксида углерода до CO₂.

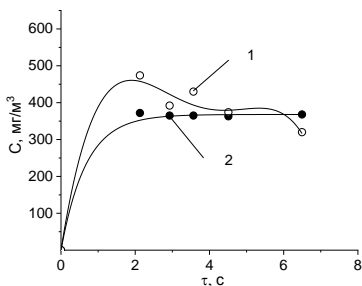


Рис. 1. Кинетика образования CO (1) и CO₂ (2) в газовой фазе при обработке нафталина в ДБР ($C_n = 5,45$ мг/л)

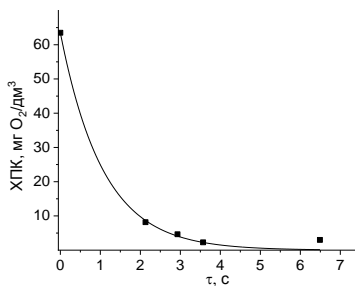


Рис. 2. Снижение величины ХПК обработанного раствора нафталина в ДБР

Уровень суммарного содержания органических соединений до и после очистки, оценивали по величине показателя ХПК, который выражается в количестве кислорода, необходимого на окислительные процессы органических веществ, присутствующих в воде, также данный показатель характеризует полноту минерализации нафталина. На рис. 2 показана зависимость изменения величины ХПК от времени контакта модельного раствора с зоной плазмы. Экспериментально показано, что при увеличении времени контакта раствора с зоной разряда наблюдается резкое снижение содержания органических соединений в системе: при макси-

мальных временах контакта значение показателя ХПК в обработанных пробах воды снижается в 27 раз, а величина минерализации составляет порядка 96 %.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение ДБР является высокоэффективным методом очистки модельных водных растворов от нафталина.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загрязнение Азовского моря полиароматическими углеводородами / Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // Вопросы рыболовства. 2008. Т. 9, № 4. С. 861-869.
2. Мониторинг полициклических ароматических углеводородов в бассейне оз. Байкал в районах сильного антропогенного воздействия / А.М. Никаноров, С.А. Резников, А.А. Матвеев, В.С. Аракелян // Метеорология и гидрология. 2012. № 7. С. 66-76.
3. Uher E. The Relation Between Anthropogenic Pressure And PAH Concentrations In Surface Water In The Seine River Basin Using Multivariate Analysis / E. Uher, C. Mirande-Bret, C. Gourlay // Science of the Total Environment. 2016. V. 557–558. P. 551–561.
4. Destruction Kinetics of 2,4 Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich [et al.] // Plasma Chem. Plasma Proc. 2018. V. 38, N. 1. P. 123-134.
5. Plasma-Catalytic Decomposition of Phenols in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge/ A.G. Bubnov, E.Yu. Burova [et al.] // Plasma Chem. Plasma Proc. 2006. V. 26, N. 1. P. 19-30.

ПРЕИМУЩЕСТВА ВНЕДРЕНИЯ КОЛЛЕКТИВНОЙ КАРТОГРАФИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СЕРВИСОВ ЭКОСИСТЕМ В РОССИИ

С.С. Мухлаева, Н.Н. Клочко

Научный руководитель - **Н.Н. Клочко**, ассистент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассмотрена важность применения коллективной картографии к решениям относительно дамб в конце их жизненного цикла в России. Данный метод предполагает оценку возможных сценариев, их влияние на сервисы экосистем и учет мнения посредников.

Ключевые слова: коллективная картография, сервисы экосистем, дамбы.

ADVANTAGES OF IMPLEMENTATION OF PARTICIPATORY MAPPING FOR THE ASSESSMENT OF ECOSYSTEM SERVICES IN RUSSIA

S.S. Mukhlaeva, N.N. Klochko

Scientific Supervisor – **N.N. Klochko**, Lecturer

Yaroslavl State Technical University

The article considers the importance of applying participatory mapping to decision making on dams at the end of their lifespan in Russia. The method involves the assessment of possible scenarios, their impact on ecosystem services and taking into account the stakeholders' opinion.

Keywords: participatory mapping, ecosystem services, dams.

Большие дамбы изменяют экологию реки, количество резервной воды при использовании и доступ к сервисам экосистемы, влияют на регулирование паводков, плодородие почвы, культурные сервисы и возобновление природных ресурсов.

Сейчас множество дамб, построенных к началу двадцатого века, достигают окончания своего жизненного цикла. Важным является вопрос выбора дальнейших преобразований относительно дамбы. Это может быть реконструкция, строительство новых гидротехнических сооружений или снос существующих. Данный выбор осуществляется на основе реше-

ния специалистов, но мнение населения и заинтересованных лиц зачастую остается без внимания в России. Исследование водохранилища включает в себя экологическую и социальную стороны, так как на территории искусственного водоема могут находиться места обитания редких видов, памятники культуры, а также различные экосистемные услуги в виде рекреации и частного бизнеса. Чтобы общие интересы были соблюдены, появилась возможность реализации конструкции для участия посредников. Это коллективная картография.

Коллективная картография – это популярный метод для определения территориального распространения социальных выгод от сервисов экосистем, подкрепленный обсуждением, принятием решений и привлечением посредников. Он может быть использован для того, чтобы собрать объективные территориальные экологические знания или чтобы учесть взгляды и опыт посредников в отношении сервисов экосистем.

К целям коллективной картографии относится: исследование территориального распределения различных видов сервисов экосистем в бассейне перекрытой реки и его влияние для групп посредников при рассмотрении возможных будущих вариантов расположения.

В коллективной картографии сервисов экосистем используется большое разнообразие методов, которые подразделяются на два подхода: количественный и качественный. В количественном методе используются произвольно отобранные данные, в большом количестве ($n > 500$) и потенциальные участники сервисов экосистем указывают предварительные списки сервисов, которые им необходимы. В качественном методе используется целевой отбор вариантов и меньшее число участников (от $n = 22$, до $n = 218$), в основном, чтобы проверить методологию или сделать более подробную оценку данных условий. В большинстве качественных анализов используется индуктивный метод, в котором сервисы экосистем наносятся на карту с использованием качественных анализов из данных опросов.

Таким образом, подход выбирается с учетом целей исследования, более детализированный анализ подразумевает качественный подход, а ориентация на большой охват опрашиваемых – количественный подход.

В контексте принятия решений по вопросу перемещения дамбы, также необходимо определить, как посредники относятся к тому, что выгода от сервисов экосистем изменится. Преимущество коллективной картографии и заключается в том, чтобы оценить ожидания от различных преимущественных сценариев, которые еще не были реализованы на данный момент.

В коллективной картографии также учитываются существующие сервисы экосистем, их расположение, возможные перемещения или замена одних видов на другие.

Таблица 1. Примеры сервисов экосистем на безнапорных потоках и реках, ограниченных дамбами. Отдельные сервисы будут зависеть от экологии реки, ситуации в окружающей среде, типа дамбы и т. д.

Сервисы экосистем на безнапорных потоках	Сервисы экосистем на реках, ограниченных дамбами
Существенная ценность экосистем свободно текущих рек Рекреация, представленная рыбалкой Рекреация, представленная сплавом на каноэ, каяках по реке Высокая эстетическая оценка Разведение изначально существующих видов рыб, в том числе мигрирующих Пойма реки, заполняемая в половодье Перенос осадочных частиц, формирующих речные и устьевые места обитания ниже по течению Насыщение почвы в пойме реки	Рекреация водоема, ограниченного дамбой Высокая эстетическая оценка Разведение различных видов рыб в водоеме, в том числе новых Производство гидроэнергии Водообеспечение на территории водоема Контроль наполнения и спуска водохранилища, при помощи управления водоемом, а также предотвращение образования «ледяных пробок» Озерный тип среды в водоеме

Явная территориальная оценка социальных выгод исходит из сервисов экосистем, и тем самым является полезным вкладом в процессе принятия решений по поводу будущего дамб. Это позволяет принимать во внимание отдельные специфические места, с их недостатками и ценностями, и гарантировать, что те, кто принимают решения, понимают как территориальные изменения, принятые коллективным решением, повлияют на жизнь людей. Итак, это может смягчить условия для восстановления или расширения сервисов экосистем, где данный опыт объединения людей позволит извлечь выгоду.

Таким образом, коллективная картография позволяет учитывать не только научно обоснованные решения, но и социальную и экологическую функции водохранилища, которые также являются важными побочными критериями. В России данный метод учета практически не применяется, однако его использование позволяет получить определенные преимущества, связанные с охраной окружающей среды, развитием рекреации и туризма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Science direct. Ecosystem Services 30 (2018). P. 107–123. Participatory mapping of ecosystem services to understand stakeholders' perceptions of the future of the Mactaquac Dam, Canada – 4 January 2018. С. 107-123 [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.elsevier.com/locate/ecoser. Дата обращения: 20.11.18.
2. Rainforest foundation UK. Mapping for rights 2018-07-22[Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://mappingforrights.org/participatorymapping>. Дата обращения: 10.02.19.
3. Participatory mapping for decision making 2018-04-27 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://sswm.info/planning-and-programming/decision-making/desiding-community/participatory-mapping-for-decision-making>. Дата обращения: 20.02.19.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ КОМПОСТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД
ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ БУМАГИ**

О.Н. Остапук, А.В. Лихачева

Научный руководитель – **А.В. Лихачева**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Проведены исследования фитотоксичности компостов, полученных из осадков сточных вод картонно-бумажного производства. Результаты свидетельствуют, что данный показатель удобно применять для оценки биологической опасности продуктов, полученных из отходов.

Ключевые слова: *скоп, осадок сточных вод, биокомпостирование, компост, биоактиватор, фитотоксичность.*

**DETERMINATION OF THE PHYTOTOXICITY
OF COMPOST RECEIVED FROM A SEWAGE SLUDGE
OF A PAPER MANUFACTURING ENTERPRISE**

O.N. Ostapuk, A.V. Likhacheva

Scientific Supervisor – **A.V. Likhacheva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The phytotoxicity of composts received from sewage sludge of a paper manufacturing enterprise has been studied. The results show that this indicator is conveniently used to assess the biological hazard of products derived from waste.

Keywords: *skop, sewage sludge, biocomposting, compost, bioactivator, phytotoxicity.*

Одним из направлений переработки скопа, т.е. осадка сточных вод, образующегося при производстве картонно-бумажной продукции на ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин», является его биокомпостирование. Учитывая особенности скопа – это высокое содержание трудноразлагаемых волокнистых частиц, то процесс компостирования будет протекать достаточно долго (6-10 месяцев).

В настоящее время известны различные способы его интенсификации: внесение микробных заквасок, включающих в себя микроорганизмы–деструкторы лигнина и целлюлозы, т.е. основных биополимеров древесины; смешение с пивной дробиною, торфом, навозной жижей, костной мукой, а также влагоемкими и газопоглощающими добавками. Также для ускорения процесса, в молодой компост желательно положить «закваску» из старого. Кроме этого существует ряд биопрепаратов, ускоряющих процесс биокомпостирования, таких как «Байкал ЭМ-1», «Водограй», «Возрождение», «Сияние» и другие[1, 2].

При проведении биокомпостирования скопа для интенсификации процесса использовали биоактиваторы разных производителей (бинарный биопрепарат «Горыныч», ускоритель созревания компоста «Компостин», средства для выгребных ям и септиков «Доктор Робик» и «Migobes», биоактиватор компостирования «Expel» и «Компостелло», биопрепарат «Экомик Дачный»).

При этом важным является качество получаемых компостов, которое можно определять по физико-химическим показателям их составов, а также по фитотоксичности, что позволяет оценивать комплексное воздействие компостов на почвы и выращиваемые растения.

Фитотоксичность определяли, руководствуясь ГОСТ Р ИСО 22030-2009 «Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений» [3]. Для проведения исследований подготавливали модельные пробы почвы, в которые были внесены компосты, полученные в лабораторных условиях. Для сравнения использовали две пробы: почвы без компоста и почвы, в которую добавлен компост, полученный при компостировании скопа без биоактиваторов.

В полученные модельные пробы производили посадку исследуемых культур, таких как: редька, редиска, пшеница и укроп. По окончании эксперимента определяли показатели, характеризующие фитотоксичность компостов, а именно:

- всхожимсть семян;
- длина ростков;
- длина корней;
- биомасса выросших растений.

В результате был сделан вывод о влиянии компостов на условия всхожимсть семян и качество полученных растительных продуктов.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что компосты, полученные с использованием биоактиваторов, по-разному влияют на всхожимсть и качество тест-объектов.

В случае использования в качестве тест-объекта укропа, во всех пробах наблюдалась очень низкая всхожимсть семян.

В случае использования в качестве тест-объекта редиски, благоприятное влияние на все контролируемые показатели оказывал биопрепарат «Экомик Дачный». При использовании бинарного биопрепарата «Горыныч» и средства «Доктор Робик» наблюдалось увеличение всхожимости семян в 1,3–1,4 раза, но рост растений значительно замедлялся. Биоактиватор компостирования «Компостелло» улучшал качество ростков, но при низкой всхожимости семян. Ускоритель созревания компоста «Компостин» и средство «Місгобес» не оказывали влияние на тест-объекты.

В случае использования в качестве тест-объекта масличной редьки средство «Доктор Робик» обеспечивал увеличение всхожимости семян в 1,1 раза, но рост растений значительно замедлялся. Биоактиватор компостирования «Компостелло» ухудшал всхожимость семян в 1,4 раза, однако при этом лучше развилась корневая система, и наблюдался быстрый рост стебля. Биопрепарат «Горыныч» улучшал всхожимость семян в 1,4 раза, но полученные существенно замедлял рост растений.

При использовании в качестве тест-объекта пшеницы во всех случаях наблюдалось ухудшение всхожимости семян и практически во всех вариантах растения выросли короче и слабее.

По полученным результатам можно сделать вывод, что компосты, полученные из осадков сточных вод производства бумаги, нецелесообразно применять под растения семейств злаковые и зонтичные.

Выбор технологии получения компоста, используемого для выращивания корнеплодов, будет зависеть от планируемой к выращиванию культуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бессмертная М.С.* Интенсификация процесса биокомпостирования осадков сточных вод / М.С. Бессмертная, А.В. Лихачева // Биотехнология: взгляд в будущее: материалы II междунар. студенческой науч.-практ. конф. 2016. С. 170-173.
2. *Лихачева А.В.* Интенсификация биокомпостирования отходов / А.В. Лихачева, М.С. Бессмертная // Дальневосточная весна – 2016: материалы 14-й Междунар. науч.-практ. конф. по проблемам экологии и безопасности. 2016. С. 274-276.
3. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений: ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Введ. 2011-01-01. Национальный стандарт РФ, 2011. 14 с.

УДК 621.791

ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

О.Д. Пашкевич, Н.Л. Санкевич, А.В. Лихачева

Научный руководитель – **А.В. Лихачева**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Представлена характеристика оксида цинка, полученного из отходов гальванического производства. Показано, что продукт, полученный из отходов, не уступает по своим характеристикам аналогам, производимых из руды.

Ключевые слова: *отработанный технологический раствор, гальваническое производство, отход, воздействие, характеристика.*

CHARACTERISTIC OF ZINC OXIDE, RECEIVED FROM GALVANIC PRODUCTION WASTE

O.D. Pashkevich, N.L. Sankevich, A.V. Likhacheva

Scientific Supervisor – **A.V. Likhacheva**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The characteristic of zinc oxide obtained from waste of electroplating production is presented. It is shown that the product obtained from waste is not inferior in its characteristics to analogues produced from ore.

Keywords: *waste technological solution, galvanic production, waste, impact, characteristics.*

Оксид цинка используется в различных отраслях народного хозяйства, преимущественно в резинотехнической и шинной промышленности, промышленности стройматериалов. Основным направлением его применения является использование в качестве пигмента.

В качестве сырья для производства оксида цинка могут служить отходы химической, медеплавильной и металлообрабатывающей промышленности. Эти отходы представляют собой в большинстве случаев шламы, содержащие цинк в виде металлического цинка и его соединений [1].

Целью данной работы являлось получение оксида цинка из отработанных электролитов цинкования, так как основное сырье для производства данного вещества отсутствует на территории Республики Беларусь.

В работе оксид цинка получали методом осаждения ионов цинка из отработанных электролитов гальванического цинкования гексаметилентетрамином (ГМТА).

При проведении исследований были определены оптимальные параметры получения оксида цинка из данного отхода, исследован состав и свойства полученного вещества.

В результате проведенных исследований установлено, что проведение процесса при оптимальных параметрах обеспечивается выход готового продукта 92,5 %.

Идентификацию полученного соединения осуществляли с помощью метода рентгенофазового анализа.

Результаты рентгенофазового анализа осадка, полученного при осаждении оксида цинка из отработанных электролитов цинкования ОАО «Речицкий метизный завод» представлены рис. 1. Полученная рентгенограмма свидетельствует об однофазной кристаллической структуре образца, кристаллической фазой которого является оксид цинка (ZnO).

Для характеристики свойств получаемого материала определяли такие показатели, как маслосъемкость и укрывистость. Маслосъемкость полученного оксида цинка составила 45,5 г/г, укрывистость равна 120 г/м², оба данные значения соответствуют требуемым значениям ГОСТ 482-77, ГОСТ 202-76 [2, 3] соответствует только значение укрывистости, маслосъемкость же не соответствует ни одному из представленных в документе значению, однако для марок цинковых белил БЦЗ-БЦ6 значение маслосъемкости не нормируется, поэтому для отнесения к одной из марок далее были определены следующие показатели:

- массовая доля водорастворимых веществ;
- массовая доля хлоридов, в пересчете на хлор;
- массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте.

В результате исследований установлено, что массовая доля водорастворимых веществ составила 0,8 %, массовая доля хлоридов, в пересчете на хлор 0,24 %, вещества, нерастворимые в соляной кислоте отсутствуют. На основании полученных результатов полученный оксид цинка можно отнести к марке БЦЗ.

Таким образом, соблюдение оптимальных условий получения оксида цинка позволяет получить продукт, соответствующий ГОСТ 202-76, который применяется для производства масляных и алкидных красок, строительных материалов и неответственных асбестотехнических изделий.

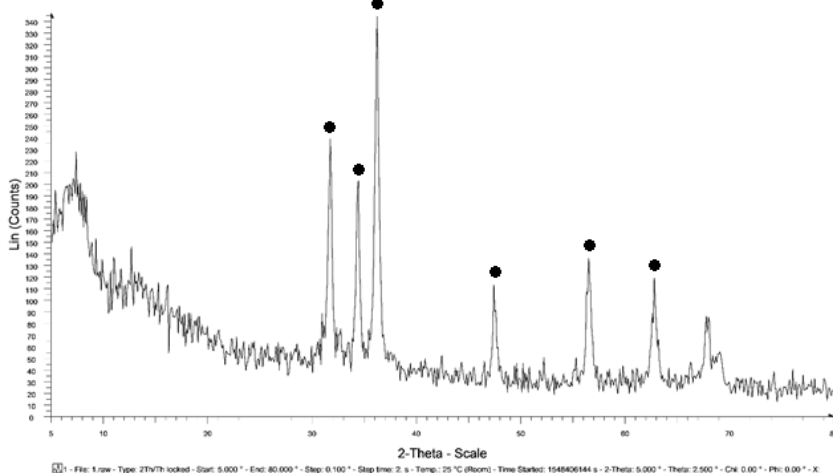


Рис. 1. Рентгенограмма осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанных электролитов цинкования ОАО «Речицкий метизный завод» гексаметилентетрамином (● – ZnO)

Важно отметить, что по литературным данным были определены условия осаждения ионов цинка из чистых растворов, но в выполненной работе в качестве исходных растворов использовали отходы гальванического производства, имеющих примеси, влияющих на условия осаждения. Результаты работы подтверждают целесообразность использования отработанного электролита цинкования для получения оксида цинка, при соблюдении оптимальных параметров процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихачева А.В. Рациональное использование сырьевых ресурсов при нанесении гальванических покрытий / А.В. Лихачева, В.Д. Мусская // Дальневосточная весна – 2016: материалы 14-й Междунар. науч.-практ. конф. по проблемам экологии и безопасности. 2016. С. 128-130.
2. Белила цинковые густотертые. ГОСТ 482-77. Введ. 01.01.1979. Государственный комитет стандартов Совета Министров, 1979. С.35.
3. Белила цинковые. Технические условия. ГОСТ 202-84. Введ.30.06.1985. Государственный комитет стандартов Совета Министров, 1985. 37 с.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОТОКА ПО ЗАГРЯЗНЕНИЮ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

А.А. Спирина, К.А. Тюканова, Е.О. Леуш, Т.В. Извекова

Научный руководитель – **Т.В. Извекова**, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья посвящена оценке степени загрязненности донных отложений Горьковского водохранилища тяжелыми металлами и нефтепродуктами, которые являются наиболее опасными как для здоровья человека, так и для всей экосистемы в целом.

Ключевые слова: донные отложения, тяжелые металлы, нефтепродукты, степень загрязненности донных отложений

ASSESSMENT OF ENVIRONMENTAL SAFETY OF A WATERCOURSE THROUGH POLLUTION OF BOTTOM SEDIMENTS

A.A. Spirina, K.A. Tukanova, E.O. Leush, T.V. Izvekova

Scientific Supervisor – **T.V. Izvekova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The article is devoted to the assessment of the degree of contamination of the Gorky reservoir bottom sediments with heavy metals and petroleum products, which are the most dangerous both for human health and the ecosystem as a whole.

Keywords: bottom sediments, heavy metals, oil products, pollution degree of bottom sediments

Горьковское водохранилище имеет существенную протяженность в волжском каскаде, что обуславливает его значимость в водоснабжении, судоходстве и рекреации. Водоохранилище расположено на территории нескольких областей: Ярославская, Нижегородская, Ивановская и Костромская области. На берегах расположены такие города как Пучеж, Чкаловск, Заволжье, Городец, Рыбинск, Гутаев, Ярославль, Кострома, Плès, Наволоки, Кинешма, Заволжск, Юрьеvec.

Условия нахождения водохранилища в составе городов и большая туристическая привлекательность вносят отрицательный эффект. Одним из таких является загрязнение донных отложений (ДО) водохранилища

тяжелыми металлами (ТМ) и органическими загрязнителями (например, нефтепродуктами (НП)), что впоследствии может привести к деградации экосистемы и ухудшению качества воды.

Донные отложения, состоящие из частиц мелких фракций, обладают высокой сорбционной способностью и накапливают весь спектр химических элементов, присутствующих в водоеме. Поэтому донные отложения могут рассматриваться как интегральная характеристика состояния водной системы [1]. Из-за значительного уменьшения интенсивности водообмена в водохранилищах донные отложения водоемов сорбируют и накапливают токсические вещества до уровней, превышающих их содержание в водной толще.

В качестве материала для исследования использовалась природная вода и донные отложения, собранные в 2018 г. на территории Горьковского водохранилища ниже г. Юрьевец, межузбековый створ Ивановской и Нижегородской областей. Пробы донных отложений отбирали в поверхностном слое из русловой фракции с помощью ковша Ван Вина на глубине 0-5 см.

Содержание ТМ в воде и ДО определяли атомно-адсорбционным методом (спектрометр МГА-915), НП флуориметрическим методом (Флюорат-02). Анализ химического состава поверхностных вод показал, что концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов находятся в пределах нормы и не превышают ПДК. Исключение составляют Mn и Cu, содержание которых в пробах варьируется в пределах 2,1–10,06 ПДК.

По полученным данным микроэлементного состава отобранных проб донных отложений (табл. 1) был определен коэффициент опасности (К_о), который представляет собой отношение концентрации контролируемых веществ в донных отложениях к их ПДК (табл. 2).

Таблица 1. Концентрация загрязняющих веществ в пробах донных отложений Горьковского вдхр., ниже г. Юрьевец.

№ проб	Mn	Cu	НП	Ni	Pb	Zn
1	176,74	4,02	17,8	-	10,87	-
2	221,03	4,15	9,1	-	4,04	-
3	163,01	-	22,2	-	12,57	26,52
4	152,23	3,17	38,8	-	4,14	-
ПДК _{почв} (ОДК)	1500	132	50	80	32	220

Таблица 2. Значения коэффициента опасности химических элементов (К_о) в пробах Горьковского вдхр., ниже г. Юрьевец

№ проб	Mn	Cu	НП	Ni	Pb	Zn
1	0,12	0,03	0,36	-	0,34	-
2	0,15	0,031	0,18	-	0,13	-
3	0,11	-	0,44	-	0,39	0,12
4	0,10	0,024	0,78	-	0,13	-
Среднее	0,12	0,021	0,44	-	0,25	0,03

Анализ полученных проб донных отложений (см. табл. 1) не выявил превышение ПДК для исследуемых элементов.

Также установлен уровень загрязнения водоема каждым элементом в соответствии с его классом опасности (табл. 3).

Таблица 3. Уровни загрязнения донных отложения для элементов разных классов опасности

Уровень загрязнения	1-й класс опасности			2-й класс опасности			3-й класс опасности	
	количество проб							
	Ko	Pb	Zn	Ko	Cu	Ni	Ko	Mn
Очень высокий	>3	-	-	>5	-	-	>10	-
Высокий	от 2 до 3	-	-	от 3 до 5	-	-	от 5 до 10	-
Средний	от 1,5 до 2	-	-	от 2 до 3	-	-	от 3 до 5	-
Низкий	от 1 до 1,5	-	-	от 1 до 2	-	-	от 1 до 3	-
Минимальный	<1	4	1	<1	3	-	<1	4

Исходя из таблицы видно, что уровень загрязнения донных отложений в исследуемых пробах характеризуется как минимальный ($Ko < 1$).

Так же для оценки загрязнения водотока определялась степень загрязнения Cd (табл. 4), отражающая общее загрязнение водного объекта, исследуемыми веществами [4].

Таблица 4. Значения степени загрязнения химических элементов в пробах Горьковского вдхр., ниже г. Юрьевец

Cd	Mn	Cu	НП	Ni	Pb	Zn
	0,48	0,085	1,76	-	0,99	0,12

Согласно расчетным данным, степень загрязнения донных отложений характеризуется как низкая ($Cd < 10$).

Полученные расчеты позволяют сделать вывод, что уровень загрязнения донных отложений минимальный во всех пробах. Это свидетельствует о том, что данный водный объект является незагрязненным, и его оценка загрязнения характеризуется как низкая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды / А.И. Денисова, Е.П. Нахшина, Б.И. Новиков, А.К. Рябов. Киев. Наук. думка, 1987. 164 с.
2. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М., 2006. 3 с.
3. ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: гигиенические нормативы. М., 2009. 10 с.
4. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). М.: ИМГРЭ, 2002. 51 с.

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, НА ПРИМЕРЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА

Тюканова К.А., Извекова Т.В., Малинина К.А.

Научный руководитель – **А.А. Гущин**, канд. хим. наук, доцент,

Ивановский государственный химико-технологический университет

Работа посвящена изучению процессов очистки газовых выбросов от хлороорганических соединений (ХОС) методами химии высоких энергий на примере тетрахлорметана (ТХМ). Деструкция ТХМ проводилась в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении в среде кислорода. Показано, что разложение CCl_4 протекает эффективно – степень очистки достигает не менее 90 %. Кинетические закономерности разложения ТХМ описываются по псевдопервому кинетическому порядку. Эффективные константы сильно зависят от условий проведения эксперимента и варьируются в диапазоне (0.05-0.49) s^{-1} . Энергетические затраты на процесс очистки составляют 0.01 молекул/100 эВ.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд, хлороорганические соединения, тетрахлорметан, кинетика деструкции, степень очистки.

PURIFICATION OF GAS EMISSIONS FROM CHLORO-ORGANIC COMPOUNDS, TETRACHLOROMETHANE BEING THE CASE

K.A. Tyukanova, T.V. Izvekova, K.A. Malinina

Scientific Supervisor – **A.A. Gushchin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The work is devoted to the study of the purification of gas emissions from chloro-organic compounds (COC) using high-energy chemistry, carbon tetrachloride (TCM) being the case. The destruction of TCM was carried out in a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure in an oxygen environment. It is shown that CCl_4 decomposition proceeds efficiently - the degree of purification reaches 90 %. The kinetics of TCM decomposition can be described by the law of the pseudo-first kinetic order. The effective constants strongly depend on the experimental conditions and are ~ 0.49 s^{-1} . Energy costs for the cleaning process amounted to 0.01 molecules/100 eV.

Keywords: dielectric barrier discharge; chloro-organic compounds; carbon tetrachloride; destruction kinetics; degree of purification.

Резкое ухудшение качества атмосферного воздуха, связанное с интенсивной хозяйственной деятельностью человека, является актуальной экологической проблемой. В настоящее время ученые акцентируют внимание на проблеме загрязнения воздуха летучими органическими соединениями (ЛОС). Особую опасность для здоровья людей представляют хлорированные ЛОС. Они широко используются в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Хлорированные органические соединения обладают высокой летучестью и устойчивостью к разрушению, что привело к их повсеместному распространению. Многие соединения данного класса обладают мутагенными и канцерогенными свойствами, а также способны привести к острым и хроническим последствиям для здоровья населения. Достаточно широкий спектр ХОС отнесен к числу приоритетных загрязнителей атмосферы.

Выбор метода очистки производится на основе различных параметров, к которым относят начальная концентрация хлорсодержащих соединений, скорость потока газа, подаваемого на очистку, температура газо-воздушной смеси, а также необходимая эффективность удаления загрязнителя. К современным технологиям обезвреживания газовых выбросов от различных токсичных соединений относят передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes), успешно используемые для обезвреживания газовых выбросов от ЛОС.

Методы химии высоких энергий широко используются для очистки газовых выбросов от различного рода химических загрязнителей [1]. Однако исследований, посвящённых изучению кинетики и механизмов деструкции летучих хлорорганических, практически нет.

В данной работе приведены результаты исследований процессов разложения тетрахлорметана (ТХМ) в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР). ТХМ способствует разрушению озонового слоя. При поступлении в почву и грунтовые воды, CCl_4 накапливается в них, вызывая негативные последствия для экосистем [2]. Отметим, что CCl_4 образуется в больших количествах как побочный продукт промышленного синтеза. ТХМ относится к приоритетным загрязнителям окружающей среды, из-за его токсичности, стабильности и гидрофобности [3], что приводит к проблемам его утилизации.

Целью работы являлось изучение кинетики деструкции CCl_4 в плазме ДБР в среде кислорода.

Для обработки ТХМ использовался диэлектрический барьерный разряд при атмосферном давлении в среде кислорода. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [4]. Плазмообразующим газом являлся технический кислород (99,8 %), расход которого варьировался в диапазоне 1-3 см³/с, что соответствовало временам контакта модельных газовых смесей с разрядной зоной от 1,5 до 15 с. Исход-

ная концентрация ТХМ в газовой смеси составляла 20 мг/м^3 . Для формирования разряда на электроды реактора подавалось высокое напряжение с частотой 1000 Гц, которое контролировать с помощью осциллографа GW Instek GDS-2072. Мощность разряда составляла 8 Вт.

Концентрация ТХМ на входе и на выходе из реактора контролировалась с помощью газового хроматографа «Хроматэк-5000» с использованием детектора электронного захвата.



Рис. 1. Кинетика (1) и эффективность (2) деструкции газовых смесей ТХМ в ДБР

На рис. 1 приведена кинетика и эффективность деструкции ТХМ при мощности, вкладываемой в разряд, равной 0.8 Вт/см^3 . Степень деструкции ТХМ в условиях проведения эксперимента достигает 90%. Ранее было установлено, что степень деструкции 1,4-ХБ и 2,4-ДХБ в ДБР также может достигать значений не менее 90%.

Полученные экспериментальные данные описываются кинетическим уравнением реакции первого порядка. Величина эффективной константы скорости реакции (K) равна 0.49 с^{-1} . Скорость деструкции (W_0) и энергозатраты (Y) на процесс очистки составили $0,01 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и 0.006 молекулы/100 Эв соответственно, что сопоставимо с величинами, полученными при изучении деструкции 2,4-дихлорфенола при аналогичных условиях в ДБР [4]. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что ДБР является высокоэффективным методом очистки газовых смесей от хлорорганических летучих соединений.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6. Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 18-08-01239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems: a review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications/ Chen H.L., Lee H.M., Chen S.H., Chang M.B., Yu S.J., Li S.N // Environ Sci. Technol. 2009. 43(7). С.2216–2227.
2. High performance photocatalysts based on N-doped graphene-P25 for photocatalytic reduction of carbon tetrachloride / Yao Z., Wang M., Sun S., Jia R., Li H. // J. Inorg. Organomet Polym. 2014. 24(2). С.315–320.

3. *Wu H.* Fabrication of bimetallic Ag/Fe immobilized on modified biochar for removal of carbon tetrachloride / Wu H, Feng Q // *JES.* 2017. 54. C.346–357.
4. Destruction of 2,4 Dichlorophenol in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, A.A. Kozlov, E.Y. Kvitkova, D.A. Shutov, V.V. Rybkin // *Plasma Chemistry and Plasma Pro-cessing.* 2017. T. 37, № 5. C. 1331-1341.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗА ЖЕЛЕЗА (III) НА БЕЛИЗНУ ПИГМЕНТА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ ОТРАБОТАННОГО ХЛОРИДНО-АММОНИЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ

В.И. Чепрасова, О.Ю. Кузьменкова, О.С. Залыгина

Научный руководитель - **О.С. Залыгина**, канд. техн. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Рассматривается процесс гидролиза железа (3), протекающий в отработанном хлоридно-аммонийном электролите цинкования. Установлено изменение концентрации ионов Fe^{3+} с течением времени и ее влияние на белизну пигмента, получаемого из отработанного электролита.

Ключевые слова: хлоридно-аммонийный электролит цинкования, пигмент, гальваническое производство, белизна, гидролиз.

THE EFFECT OF THE HYDROLYSIS OF IRON (III) ON A WHITE PIGMENT PRODUCED FROM USED CHLORIDE-AMMONIUM ELECTROLYTE OF GALVANIZING

V.I. Cheprasova, O.U. Kyzmenkova, V.S. Zalyhina

Scientific Supervisor – **V.S. Zalyhina**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The process of iron (3) hydrolysis in the used chloride-ammonium electrolyte of galvanizing is considered. A change in the concentration of Fe^{3+} ions over time and its effect on the whiteness of the pigment obtained from the spent electrolyte was established.

Keywords: chloride-ammonium electrolyte of galvanizing, pigment, galvanic production, whiteness, hydrolysis.

Гальванические покрытия являются одним из наиболее распространенных методов защиты изделий от коррозии, придания им необходимых эксплуатационных характеристик и декоративных свойств. В настоящее время наибольшее распространение получили цинковые покрытия [1]. Для их нанесения используются различные типы электролитов: щелочные цинкатные, кислые сульфатные и хлоридные, слабокислые хлоридно-аммонийные. Чаще всего применяют хлоридно-аммонийные электролиты цинкования, т.к. они характеризуются высокой катодной

поляризацией и хорошей электропроводностью, что оказывает благоприятное влияние на рассеивающую способность [2]. В процессе эксплуатации электролиты теряют свою работоспособность вследствие загрязнения вредными примесями, которые попадают в гальваническую ванну либо при химическом взаимодействии электролита с обрабатываемыми в нем деталями, либо в результате заноса их из предшествующих ванн. Образование отработанных электролитов, которые относятся к жидким отходам гальванического производства и характеризуются высокой концентрацией ионов цинка, является серьезной экологической проблемой.

В предыдущих исследованиях было предложено использовать отработанные хлоридно-аммонийные электролиты цинкования для получения белых цинксодержащих пигментов путем, что позволяет не только решить проблему переработки отходов, но и получить импортозамещающую продукцию (пигменты), производство которых в Республике Беларусь отсутствует [3]. Однако наличие в отработанных электролитах примесей может затруднить получение пигментов требуемого качества, в частности, белизны (не менее 95 % в соответствии с ТУ 20.30.21-022-88737636-2017). Белизну получаемых пигментов могут снижать присутствующие в отработанном электролите соединения железа, обладающие хромофорными свойствами.

Для исследования влияния соединений железа на белизну пигментов, полученных из отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования, были приготовлены модельные растворы ($\text{ZnCl}_2 - 70 \text{ г/дм}^3$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 100 \text{ г/дм}^3$) с различным содержанием Fe^{3+} или Fe^{2+} . Из них были получены пигменты путем осаждения Zn^{2+} насыщенным раствором фосфата натрия в соответствии с условиями, определенными ранее [3]. Для полученных пигментов определяли белизну на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона баритовой пластинки.

На основании экспериментальных исследований было установлено, что содержание в отработанном хлоридно-аммонийном электролите цинкования Fe^{3+} до $0,17 \text{ г/дм}^3$, а Fe^{2+} до $1,0 \text{ г/дм}^3$ позволяет получать пигменты требуемой белизны (не менее 95 %).

Анализ составов отработанных электролитов цинкования различных белорусских предприятий показывает, что концентрация Fe^{2+} в них на порядок выше концентрации Fe^{3+} . Это обусловлено процессом гидролиза железа, степень которого значительно выше для Fe^{3+} . В результате гидролиза Fe^{3+} выпадает в виде осадка, который отфильтровывается перед осаждением Zn^{2+} . С целью изучения процесса гидролиза железа в отработанных хлоридно-аммонийных электролитах цинкования исследовали кинетику его осаждения. В табл. 1 представлены результаты изменения концентрации ионов железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$, Fe^{3+} и Fe^{2+}) в отработанном электролите с течением времени.

Таблица 1. Изменение концентрации ионов железа в отработанном хлоридно-аммонийном электролите цинкования с течением времени

Время отбора пробы	Концентрация, г/дм ³		
	Fe _{общ}	Fe ³⁺	Fe ²⁺
0 сут	0,665	0,180	0,495
1 сут	0,512	0,079	0,433
5 сут	0,477	0,033	0,444
6 сут	0,419	0,047	0,372
7 сут	0,419	0,043	0,376
8 сут	0,396	0,024	0,372
9 сут	0,384	0,043	0,341
12 сут	0,290	0,031	0,259
13 сут	0,249	0,031	0,218
14 сут	0,219	0,034	0,185
15 сут	0,179	0,028	0,151
16 сут	0,171	0,031	0,140
19 сут	0,103	0,023	0,080
20 сут	0,060	0,043	0,016
21 сут	0,060	0,045	0,015
22 сут	0,016	0,004	0,012
23 сут	0,016	0,004	0,012
27 сут	0,016	0,004	0,012
30 сут	0,016	0,004	0,012

Исходное содержание Fe²⁺ в исследуемом электролите составляет 0,495 г/дм³, что удовлетворяет ранее установленным требованиям (1 г/дм³) по содержанию двухвалентного железа для получения пигментов необходимой степени белизны. Содержание Fe³⁺ в отобранной пробе в количестве 0,18 г/дм³ может оказывать влияние на белизну пигмента. Однако, как показали исследования, за 24 ч концентрация Fe³⁺ снизилась более чем в 2 раза и составила 0,079 г/дм³, что позволит использовать данный электролит для получения пигмента требуемой степени белизны. За 20 суток концентрация Fe_{общ} снизилась в 11 раз, Fe²⁺ и Fe³⁺ практически в 4 и 31 раз соответственно. Уменьшение концентрации двухвалентного железа связано с его окислением до трехвалентного, а снижение концентрации Fe³⁺ обусловлено его гидролизом и выпадением в осадок, который необходимо предварительно отделять от отработанного электролита фильтрованием перед стадией осаждения.

Таким образом, длительное хранение отработанного хлоридно-аммонийного электролита цинкования приводит к снижению концентрации ионов железа в нем, и, следовательно, из такого электролита может быть получен пигмент требуемой белизны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
2. Зубченко В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии. М.: Машиностроение, 1989. 672 с.
3. Чепрасова В.И. Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В.И. Чепрасова, О.С. Зальгина // Журн. приклад. химии, 2017. Т. 90, №3. С. 318-326.

УДК 621.311.25

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ В УСЛОВИЯХ ТАДЖИКИСТАНА

Ч.С. Шоев

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

Рассмотрены вопросы использования возобновляемых источников энергии, в том числе геотермальных источников в условиях Таджикистана, а также отрицательное влияние традиционной энергетики на окружающую среду.

***Ключевые слова:** возобновляемая энергия, геотермальные источники, горячие горные породы.*

APPLICATION OF GEOTHERMAL SOURCES IN TAJIKISTAN

Ch.S. Shoev

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

St.-Petersburg State Agrarian University

The issues of renewable energy sources application, including geothermal sources in Tajikistan, as well as negative impact of traditional energy on the environment are considered.

***Keywords:** renewable energy, geothermal sources, hot rocks.*

Потенциальная суммарная рабочая мощность геотермальных электростанций в мире уступает большинству станций на иных возобновляемых источниках энергии. В структуре мирового производства электроэнергии, возобновляемые источники энергии в 2000 году обеспечили 19 % общемирового производства электроэнергии. При этом, несмотря на значительные темпы развития, геотермальная, солнечная и ветровая энергия составляла в 2000 году менее 3 % от общего объема использования энергии, получаемой от возобновляемых источников. Однако в настоящее время геотермальная электроэнергетика развивается ускоренны-

ми темпами, не в последнюю очередь из-за галопирующего увеличения стоимости нефти и газа.

Этому развитию во многом способствуют принятые во многих странах мира правительственные программы, поддерживающие это направление развития геотермальной энергетики. За последние 35 лет мировое потребление энергоресурсов и сырья возросло почти в 10 раз. Современная энергетика базируется на углеводородных видах топлива (газ, нефть, уголь).

В настоящее время использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ) — это реальный путь получения экологически чистой энергии. Направление получило развитие в силу высокой энергетической плотности в отдельных заселённых географических районах, в которых отсутствуют или относительно дороги горючие полезные ископаемые, а также благодаря правительственным программам. Рост цен на органическое топливо и повышение эффективности современных технологий с использованием ВИЭ, способных конкурировать на рынке энергии, позволяют рассматривать последние как важнейшую составляющую стратегического развития мировой энергетики.

На сегодняшний день в Таджикистане активно развивается геотермальная энергетика. На территории Таджикистане прогнозные геотермальные ресурсы на доступных глубинах (до 2–4 км) в 4–6 раз превышают ресурсы углеводородов. Главными потребителями геотермальные ресурсы на ближайшую и отдаленную перспективу в Узбекистане, несомненно, будут теплоснабжение и, в значительно меньшей мере, выработка электроэнергии. По абсолютному значению из всех видов возобновляемой энергии наибольшим интегральным энергетическим потенциалом располагают недра Таджикистане в виде тепла сухих горных пород (Петро термальные ресурсы) и крупных бассейнов с гидротермальными водами.

Наиболее перспективными для энергетического использования считаются петротермальные ресурсы – огромные массивы гранитоидов, залегающих на глубине 4–6 км, нагретые от 70 до 3000 °С в зонах Амударьинской геологической впадины, Южного Приаралья, пустыне Кызыл кумы, Чустско-Адрасмановской петротермальной аномалии в Ферганской долине. Рассчитаны осредненные термограммы до глубины 3000 мс учетом средних статистических величин плотности теплового потока и теплопроводности горных пород.

Валовой потенциал геотермальной энергии, заключенной в сухих нагретых породах, в объеме, ограниченном глубиной 3 км и площадью республики Таджикистан, оценен с использованием средних величин теплоемкости и плотности горных пород. При таком подходе валовой потенциал гидротермальных ресурсов составляет 6700 000 млн т.н.э.

В Таджикистане выделены крупные артезианские бассейны с гидротермальными водами, показатели которых приведены в табл. 1. Валовой потенциал разведанных балансовых гидротермальных вод оценивается в 170,8 тыс. т. н.э. в год.

Таблица 1. Температура воды в некоторых скважинах в республике Таджикистан

№	Бассейн	Площадь, тыс. км ²	Температура воды в скважине, °С
1	Истаравшан	23	30-70
2	Джиргитал	14	20-45
3	Шаамбары	18	20-35
4	г. Куляб	50	50-120
5	Памир	32	40-90
6	Рудаки	8,0-10,0	15-35

В 70–80-х годах прошлого столетия в Таджикистане на гидротермальных водах было построено довольно значительное количество теплиц. Однако масштабное использование геотермальных ресурсов в целях теплоснабжения, выработки электроэнергии требует комплекса исследований. Необходимо изучить возможности применения современных технологий преобразования низкотемпературных первичных теплоносителей в энергетических циклах, базирующихся на низкокипящих теплоносителях в технологическом контуре геотермальной электростанции.

Классификация геотермальных вод: по температуре – слаботермальные 35–40 °С, термальные 40–60 °С, в высокотермальные 60–100 °С, перегретой более 100 °С; по минерализации – ультрапресные 0,1-1,0 г/л, пресные 1,0 г/л, слабосоленоватые 1,0–3,0 г/л, сильно соленоватые 3,0–10,0 г/л, соленые 35,0 г/л, рассольные более 35,0 г/л; по общей жесткости – очень мягкие до 1,2 мг-экв/л, мягкие 1,2 мг – 2,8 экв/л, средние 2,8–5,7 мг-экв/л очень жесткие 5,7 мг-экв/л, 10,6 мг-экв/л; по кислотности (рН) – кислые 3,5–5,5 слабокислые 5,5–6,8 нейтральные 6,8- 7,2 слабощелочные 7,2–8,5 щелочные более 8,5; по газовому составу – сероводородные, сероводородной – кислые, углекислые, азотно-углекислые, метановые, азотно-метановые, азотные.

Следует выделить важное преимущество использования геотермальной энергии, заключающееся в обеспечении стабильной выработки снабжения потребителя тепловой или электрической энергией по сравнению солнечной, ветровой и даже водной энергиями при существенной их изменчивости в течение сезонов года и суток. Например, республиканский санаторий ветеранов войны и труда «Алтыарык» обладает большим потенциалом геотермальной энергии, уникальное территориальное месторасположение геотермального водного объекта, выход под давлением теплой (42 °С) геотермальной воды из-под земли, дают возможности ис-

пользования энергии геотермальной воды для отопления и электроснабжения производственных зданий. В данной санатории геотермальная вода используется только в лечебных целях.

Производственные здания санатория отапливаются за счёт сжигания природного газа и угля. Из-за нехватки природного газа, зимой часто возникают проблемы отопления. Анализ геотермального водного потенциала санатории показали, что достаточное применение могут найти микроГЭС, мощностью до 15 кВт, так как геотермальная вода из скважин естественно поднимается на высоту 20 метров и собирается в ёмкости объёмом 20 тонн.

Выводы.

1. Геотермальная энергетика, и геотермальные электростанции в том числе, является одним из самых перспективных видов получения альтернативных источников энергии.

2. Современная востребованность геотермальной энергии как одного из видов возобновляемой энергии обусловлена, прежде всего, истощением запасов органического топлива и зависимостью большинства развитых стран от его импорта (в основном импорта нефти и газа), а также с существенным отрицательным влиянием традиционной энергетике на окружающую среду.

3. Однако ее крупномасштабное развитие в будущем возможно лишь при освоении гидрогеотермальных ресурсов, т.е. тепловой энергии горячих горных пород, температура которых на глубине 3–5 км обычно превышает 100 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Максимов И.Г.* Альтернативные источники энергии. М.: Эко-Тренд, 2005. 387 с.
2. *Феофанов Ю.А.* Геотермальные электростанции. М.: Эко-Тренд, 2005. 217 с.
3. *Алхасов А.Б.* Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376 с.

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАСАДОЧНОЙ КОЛОННЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПАРОВ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ

К.А. Севастьянов, Д.О. Гужов, В.К. Леонтьев, О.Н. Кorableва

Научный руководитель – **О.Н. Кorableва**, канд. хим. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

С целью снижения количества газовых выбросов и уменьшения количества сточных вод рассмотрен синтез алкидных олигомеров, составлен химизм процесса, определены конструктивные размеры насадочной колонны, применяемой для улавливания паров органических соединений.

Ключевые слова: алкидный олигомер, рецептура синтеза, опытная установка, насадочная колонна, азеотропная смесь, улавливание паровых выбросов, сточные воды.

CALCULATION OF GEOMETRICAL PARAMETERS OF THE PACKED COLUMNS FOR TRAPPING VAPORS OF AZEOTROPIC MIXTURE

K.A. Sevastyanov, D.O. Guzhov, V.K. Leontyev, O.N. Korableva

Scientific Supervisor – **O.N. Korableva**, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

In order to reduce the amount of gas emissions and reduce the amount of waste water, the synthesis of alkyd oligomers has been considered, the chemistry of the process has been developed, the constructive dimensions of the packed column used for trapping vapors of organic compounds have been determined.

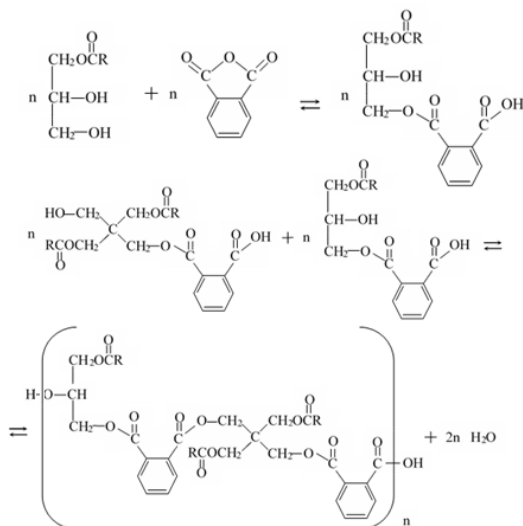
Keywords: alkyd oligomer, the formulation of synthesis, pilot plant, packed column, azeotropic mixture, trapping of the vapor emissions, waste water.

Одним из основных компонентов лакокрасочных материалов являются пленкообразователи – вещества, образующие сплошное покрытие в результате физических и физико-химических процессов. Все пленкообразователи делятся по способу получения полимера: поликонденсационные, полимеризационные, химически модифицированные синтетические полимеры и т.д. [1,2]

Большое распространение в различных областях химической промышленности, особенно лакокрасочной промышленности, находят пентафталевые алкидные лаки, полученные путем взаимодействия многоосновных кислот и многоатомных спиртов (синтезированные на основе пентаэритрита и фталевого ангидрида). Как правило, представляют собой раствор пентафталевой смолы, в летучих органических растворителях, модифицированной растительными маслами, синтетическими жирными кислотами, жирными кислотами растительного или талового масла.

Для синтеза алкидных лаков используются реакторы с высокотемпературным обогревом, оборудованные мешалкой для интенсификация процесса перемешивания по всему объему аппарата за счет создания высокой циркуляции перемешиваемой жидкости и системой охлаждения. Для улучшения свойств алкидных смол на практике используется их модификация. В качестве модификатора применяются различные растительные масла (подсолнечное масло, дегидратированное касторовое масло, соевое, хлопковое и др.), монокарбоновые кислоты и их смеси.

Синтез проходит в две стадии: первая стадия это реакция переэтерификации или алкоголиза (взаимодействия пентаэритрита с растительными маслами), на второй стадии протекает реакция полиэтерификации при введении в реакцию массу фталевого ангидрида [3].



На скорость процесса синтеза алкидов существенное влияние оказывают такие параметры как температура, интенсивность перемешивания, а также быстрота удаления реакционной воды. При этом на практике

для снижения эксплуатационных затрат и предотвращения паровых выбросов в атмосферу реакционную воду удаляют азеотропным способом. В реакционную массу вводят органические растворители (как правило, в качестве растворителя используется ксилол), образующие с водой азеотропные смеси. Пары растворителя и воды, а также частично увлекаемый фталевый ангидрид уходят в виде паров из реактора и поступают в нижнюю часть насадочной колонны на разделение (рис. 1).

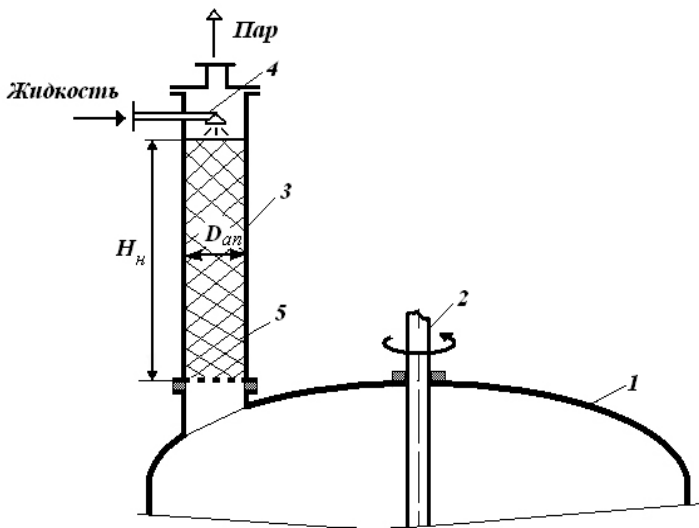


Рис. 1. Схема опытного аппарата с насадочной колонной:
 1 - реактор синтеза; 2 - вал мешалки; 3 - корпус колонны;
 4 - распределитель жидкости; 5 - насадка

По уравнению химических реакций синтеза алкидного лака, при загрузке опытного реактора 250 кг и исходя из рецептуры синтеза, в результате химического процесса образуется 3,14 кг воды. Таким образом, массовая доля воды в отгоняемой азеотропной смеси, уходящей с верхней части реактора составит $\bar{x} = 0,102$, при этом мольная доля $x = 0,402$.

В результате расчета определяем:

- массовый расход паровой смеси - 15,32 кг/ч;
- молярная масса паров была рассчитана по уравнению:

$$\mathcal{M} = \sum (x_i \cdot \mathcal{M}_i) \text{ и составила } 70,6 \text{ кг/кмоль};$$

- плотность паров определялась по уравнению $\rho_{п} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{T_0 \cdot p}{T \cdot p_0}$ и составила 1,46 кг/м³;

- плотность жидкости, вязкость жидкости были приняты по справочным данным для ксилолола при рабочих параметрах процесса [4];

- вязкость паров определялась для азеотропной смеси вода – ксилолол по рабочим мольным концентрациям компонентов.

Насадочная колонна заполнена насадкой – керамическими кольцами Рашига размером 15x15x2, которую укладывают в один или несколько слоев. Жидкость стекает по поверхности насадки тонкой пленкой и одновременно распределяется в слое насадки в виде капель и брызг. Насадка опирается на решетки, в которых имеются отверстия для прохождения газа и стока жидкости. Пары поступают с низа колонны и движутся вверх противотоком по отношению к жидкости, которая подается в верхнюю часть колонны на орошение.

Диаметр насадочного абсорбера находят из уравнения расхода, по формуле

$$D_{АП} = \sqrt{\frac{4 \cdot G}{\pi \cdot \rho_{п} \cdot v}}$$

Скорость для оптимального гидродинамического режима эмульгирования находим по уравнению Плановского –Кафарова[2]:

$$\lg\left(\frac{v_{эм}^2 \cdot a \cdot \rho_{п} \cdot \mu_{ж}^{0,16}}{g \cdot V_{св}^3 \cdot \rho_{ж}}\right) = 0,022 - 1,75 \cdot \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25} \cdot \left(\frac{\rho_{п}}{\rho_{ж}}\right)^{0,125}$$

где $v_{эм}$ - скорость в режиме эмульгирования, м/с; a - удельная поверхность насадки = 330 м²/м³; $\rho_{п}$, $\rho_{жс}$ - плотность пара и абсорбента (жидкости) соответственно, кг/м³; $\mu_{жс}$ - коэффициент динамической вязкости абсорбента при рабочей температуре процесса, мПа.с; g - ускорение свободного падения, м/с²; $V_{св}$ - свободный объем насадки = 0,7 м³/м³; L - массовый расход абсорбента, кг/с; G - массовый расход пара, кг/с.

Рабочая скорость парового потока принимается на 15-25 % ниже скорости расчетной скорости.

В результате расчетов скорость эмульгирования составила $v_{эм}=0,86$ м/с, а рабочая скорость была принята на 20 % ниже – $v = 0,692$ м/с.

Из уравнения Дарси-Вейсбаха гидравлического сопротивления насадки:

$$\Delta p_c = \lambda \frac{H_{п}}{d_s} \cdot \frac{v_0^2}{2} \cdot \rho_{г},$$

где λ - коэффициент гидравлического трения, определяется в зависимости от значения критерия Рейнольдса по паровой фазе.

Определяем высоту слоя насадки. При этом коэффициент гидравлического трения составил $\lambda = 2,38$ при значении критерия Рейнольдса для паровой фазы $Re = \frac{v \cdot d_{эКВ} \cdot \rho_{п}}{\mu_{п}} = 13694$.

С учетом того, что гидравлическое сопротивление для насадочной колонны не превышает $\Delta p = 500$ Па, была рассчитана высота слоя насадки H_n , которая составила 0,39 м.

Таким образом, в результате работы с целью снижения количества газовых выбросов и уменьшения количества сточных вод был рассмотрен синтез алкидных олигомеров, составлен химизм процесса, определены конструктивные размеры насадочной колонны, применяемой для улавливания паров органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дринберг А.Я.* Технология пленкообразующих веществ. 2-е изд. Л., 1955. 722 с.
2. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. 12-е изд., стер. и дораб. [Перепечатка с изд. 1973 г.]. М.: Альянс, 2005. 750 с.
3. *Курбатов В.Г.* Полимерные пленкообразующие вещества и системы: учеб. пособие / В.Г. Курбатов, М.В. Скопинцева; Яросл. гос. техн. ун-т. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. 152 с.
4. *Рид Р.* Свойства газов и жидкостей : справ. пособие / Р. Рид, Д. Праусниц, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.:

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФИЛЬТРАТА ПОЛИГОНА ТКО «СКОКОВО»

Р.Э. Калаев, К.А. Карнаухова, О.Н. Кorableва

Научный руководитель – **О.Н. Кorableва**, канд. хим. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Предложена технологическая схема переработки фильтрата полигона ТКО «СКОКОВО». Из уравнения водного баланса рассчитано количество образующегося фильтрата, рассмотрена конструкция и принцип действия выпарного аппарата.

Ключевые слова: полигон, фильтрат, технологическая схема, твердые коммунальные отходы.

DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF PROCESSING FILTRATE OF THE MSW «SKOKOVO» LANDFILL

R.E. Kalaev, K.A. Karnaukhova, O.N. Korableva

Scientific Supervisor – **O.N. Korableva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

A flow chart for processing the filtrate of the MSW «SKOKOVO» landfill has been proposed. From the water balance equation the quantity of the formed filtrate is calculated, the design and the principle of the evaporator action is considered.

Keywords: landfill, flow chart, waste, leachate.

В связи с увеличением плотности населения, а также значительным приростом объемов накопления твердых коммунальных отходов на территории нашего региона - полигоне ТКО «Скоково», в том числе за счет складирования отходов города Москвы и Подмосковья актуальной является задача переработки ТКО. Полигон «Скоково» функционирует с 1977 года и расположен в пригородной зоне г. Ярославля. Площадь полигона составляет 60,12 га из них водонепроницаемые покрытия примерно 1,2 га, грунтовые покрытия – 53,6 га, площадь противопожарного пруда – 0,075 га. Основные виды размещаемых на полигоне отходов: твердые

коммунальные отходы, строительные отходы, крупногабаритные отходы и промышленные отходы 4 и 5 классов опасности, разрешенные к вывозу на полигон. Основными источниками загрязнения окружающей среды, образующиеся на полигонах ТКО, является фильтрат и свалочный газ.

Фильтрат – это жидкость, возникающая в результате инфильтрации атмосферных осадков, которые, проходя через толщу отходов, обогащаются вредными, ядовитыми веществами и приобретают ярко выраженный неприятный запах (рис. 1). В состав фильтрата входят органические и неорганические сложные соединения, а также тяжелые металлы [1-3].

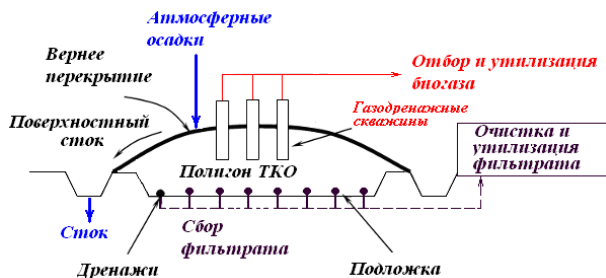


Рис. 1. Схема образования фильтрата

Существующая ранее технология очистки фильтрата ТКО «Скоково», предусматривала сброс очищенных стоков в водный объект, в 2015 году была изменена, так как было сложно, а подчас невозможно очистить фильтрат до установленных нормативов и сточные воды загрязняли водный объект. В табл. 1 приведен состав фильтрата с полигона ТКО «Скоково», после анализа отобранных проб в независимой экспертной лаборатории.

Таблица 1. Характеристика фильтрата полигона ТКО «Скоково» на 2018 год

Вещество	Концентрация, мг/дм ³		Превышение ПДК, раз
	2012 г.	2018 г.	
Нефтепродукты	0,17	нет данных	> 3,0
Железо	3,66	нет данных	> 35,0
Ионы аммония	140,9	250,0	500,0
Сульфаты	218,6	нет данных	> 3,0
СПАВ	0,84	нет данных	>1,5
Фосфаты	0,62	нет данных	>12,0
Кадмий	0,01	0,024	5,0
Цинк	0,26	0,37	>35,0
Медь	0,07	0,25	250,0
Свинец	0,044	0,034	>5,0
Магний	105,2	нет данных	> 2,0
Фенолы	0,03	нет данных	30,0

Как видно из представленных данных увеличение концентрации вредных веществ в фильтрате полигона ТКО «Скоково» за шесть лет зна-

чительно возросло. Превышение ПДК по некоторым компонентам, превышает сотни раз, что говорит о необходимости создания технологии очистки и утилизации фильтрата.

В настоящее время ОАО «Скоково» было принято решение производить откачку фильтрата на тело полигона. С этой целью была проложена система водораспределительных труб для непрерывного поднятия и равномерного распределения стоков по телу полигона.

Для определения количества фильтрата используются методики, основанные на составлении водного баланса полигона ТКО. Уравнение водного баланса можно представить в следующем виде:

$$Q_{\phi} = Q_{атм.ос} + Q_{отж.влага} + Q_{хим.р} - Q_{исп.} - Q_{влага\ на\ с-я} - Q_{пов.сток} - Q_{биогаз} - Q'_{мих.р}$$

где Q_{ϕ} - объем фильтрата; $Q_{атм.ос}$ - атмосферные осадки, выпавшие на полигон; $Q_{отж.влага}$ - отжимная влага; $Q_{хим.р}$ - выделение воды при биохимических реакциях; $Q_{исп.}$ - испарение с поверхности полигона; $Q_{влага\ на\ с-я}$ - влага, расходуемая на насыщение отходов до полной влагоемкости; $Q_{пов.сток}$ - поверхностный сток; $Q_{биогаз}$ - потери воды с биогазом; $Q'_{мих.р}$ - поглощение воды при биохимических реакциях.

Отдельные слагаемые уравнения водного баланса могут быть определены в соответствии с СТП ВНИИГ 210.01.НТ-05 или приняты согласно публикациям.

Исходя из состава фильтрата и его количества, рассчитанного по уравнению водного баланса, нами была предложена технологическая схема переработки фильтрата полигона ТКО «Скоково» (рис. 2).

Начальный этап переработки фильтрата заключается в его сборе и фильтрации. В систему сбора входят дренажные трубы (размещаются под складироваемыми отходами на противofильтрационном экране), водосборный накопительный пруд; комплекс насосного оборудования. Второй этап заключается в многоступенчатом выпаривании. Перед подачей фильтрата на выпаривание он направляется в отстойник и механический фильтр, где происходит удаление механических примесей.

Как правило, для снижения энергетических затрат на практике используют вакуумные выпарные установки. Это позволяет значительно снизить температуру кипения, предотвратить образование накипи и разложения термочувствительных веществ.

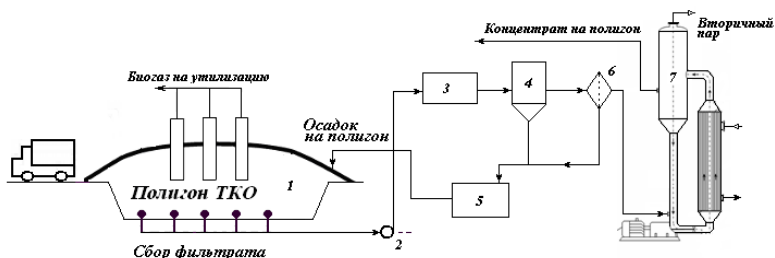


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки фильтрата ТКО «Скоково»:

- 1 – тело полигона; 2 – насос для подачи фильтрата в накопительную емкость; 3 – накопительная емкость для фильтрата; 4 – отстойник; 5 – емкость накопитель осадка; 6 – фильтр механический; 7 – вакуумный выпарной аппарат

Вторичный пар, образующийся в результате проведения технологического процесса, может быть использован для обогрева производственных помещений, а также может для обогрева аппаратов выпарной установки при применении тепловых насосов. В результате процесса, наряду с вторичным паром, получаем высоконцентрированный раствор, количество которого в от 10 до 50 раз меньше исходного объема стоков, что приводит соответственно и к снижению затрат на утилизацию отходов. Количество выпаренной воды определяется требованиями к конечному концентрату (в жидком состоянии, кремообразном состоянии или сухом виде). Полученный концентрат может быть размещен на том же полигоне в полном соответствии с местными природоохранными нормами, или направлен далее на установку получения сухого остатка. Процесс выпаривания проводят в выпарных аппаратах специальной конструкции.

Таким образом, в результате работы составлен водный баланс полигона ТКО «Скоково», определено количество фильтрата, составлена принципиальная технологическая схема переработки фильтрата, рассмотрена конструкция и принцип действия выпарного аппарата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вострецов С.П.* Влияние плотности укладки ТБО на образование фильтрата [Электронный ресурс]. URL: <http://waste.ua/cooperation/2008/theses/vostretsov.html> (дата обращения: 24.09.2014).
2. *Беспалов В.И.* Анализ условий образования фильтрата на полигонах по захоронению твердых отходов потребления [Электронный ресурс] / В.И. Беспалов, Р.Г. Адамян. URL: http://www.rusnauka.com/18_ADEN_2013/Tecnic/13_139660.doc.htm (дата обращения: 24.09.2014).
3. *Потапов А.Д.* Методы локализации и обработки фильтрата полигонов захоронения твердых бытовых отходов / А.Д. Потапов, П.А. Потапов, Е.И. Пупырев. Изд-во «Ассоциация строительных вузов», 2004. С. 245.

К РАСЧЕТУ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОГАЗОВОГО ИНЖЕКЦИОННОГО АППАРАТА

К.В. Ильин, Д.А. Червяков, Е.А. Гирба, О.Н. Кораблева

Научный руководитель – **Е.А. Гирба**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Приведена методика расчета для определения основных конструктивных параметров жидкогазовых инжекционных аппаратов, используемых в процессах пыле- и газоочистки.

***Ключевые слова:** очистка газов, диспергирование потока, механическая форсунка, инжекционный аппарат, коэффициент инжекции, диаметр соплового отверстия форсунки, диаметр аппарата.*

ON THE CALCULATION OF THE PARAMETERS OF LIQUID-GAS INJECTION APPARATUS

K.V. Ilyin, D.A. Chervyakov, E.A. Girba, O.N. Korableva

Scientific Supervisor – **E.A. Girba**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The method of calculation to determine the basic design parameters of liquid-gas injection apparatuses used in the processes of dust and gas cleaning is given

***Keywords:** gas cleaning, flow dispersion, mechanical nozzle, injection apparatus, injection coefficient, nozzle opening diameter, nozzle diameter.*

В процессах пыле и газоочистки используются аппараты разнообразных конструкций. При выборе конструкции к аппаратам предъявляется ряд требований, среди которых основными являются эффективность и интенсивность, надежность, высокая пропускная способность, малое гидравлическое сопротивление, возможность работы в широком интервале соотношений расходов фаз, возможность работы с загрязненными и агрессивными средами, простота конструкции, низкая стоимость и др. Практически всем перечисленным требованиям удовлетворяют жидкогазовые инжекционные аппараты.

Жидкогазовые инжекционные аппараты относятся к скоростным прямоточным аппаратам и обладают низким гидравлическим сопротивлением, что приводит к снижению энергетических затрат на транспортирование газа. Прямоточное движение фаз позволяет иметь значительно более высокие скорости газа в аппарате по сравнению с противоточными аппаратами. Энергетические затраты при работе жидкогазовых инжекционных аппаратов главным образом определяются процессом подачи жидкости в аппарат. Для подачи жидкости в аппарат чаще всего используют механические цельнофакельные форсунки и центробежные насосы. За счет интенсивного обмена поверхности и дробления жидкости в процессе каплеобразования в этих аппаратах достигаются высокие скорости межфазного обмена. Сравнительная оценка массообменных аппаратов свидетельствует о высоких эксплуатационных качествах жидкогазовых инжекционных аппаратов [1]. Несмотря на затраты энергии, связанные с диспергированием жидкости и организацией двухфазного потока, величина энергетического параметра, характеризующего затраты энергии, приходящиеся на одну теоретическую ступень разделения, для этого аппарата ниже, чем для колонн с колпачковыми тарелками, с тарелками Киттеля и с клапанными тарелками.

Полученное нами уравнение для определения максимального коэффициента инжекции:

$$U_{om} = 2,45 \left(\frac{D_{АП}}{d_{\Phi}} \right)^{1,3},$$

позволяет рассчитать параметры инжекционного аппарата при заданной производительности по газу V_{Γ} и удельном расходе фаз l .

В приведенном уравнении U_{om} – максимальный коэффициент инжекции, $D_{АП}$ – диаметр аппарата, d_{Φ} – диаметр соплового отверстия форсунки.

Удельный расход фаз связан с объемным коэффициентом инжекции соотношением

$$l = \frac{V_{\text{ж}} \cdot \rho_{\text{ж}}}{V_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma}} = \frac{\rho_{\text{ж}}}{U_o \cdot \rho_{\Gamma}}, \text{ или } U_o = \frac{\rho_{\text{ж}}}{l \cdot \rho_{\Gamma}},$$

где $V_{\text{ж}}$ – объемный расход жидкости, V_{Γ} – объемный расход газа, $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, ρ_{Γ} – плотность газа.

Тогда при нулевом гидравлическом сопротивлении аппарата

$$2,45 \left(\frac{D_{АП}}{d_{\Phi}} \right)^{1,3} = \frac{\rho_{\text{ж}}}{l \cdot \rho_{\Gamma}}.$$

Диаметр аппарата

$$D_{АП} = 0,5 \cdot d_{\Phi} \left(\frac{\rho_{\text{ж}}}{l \cdot \rho_{\Gamma}} \right)^{0,77} = 0,5 \cdot d_{\Phi} \cdot U_o^{0,77}.$$

Объемный расход жидкости при использовании механической форсунки:

$$V_{\phi} = \mu \cdot S_{\phi} \cdot \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho_{ж}}} = \mu \frac{d_{\phi}^2}{4} \cdot \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho_{ж}}},$$

где μ - коэффициент расхода форсунки, S_{ϕ} - площадь сечения соплового отверстия, Δp - перепад давления жидкости на форсунке.

Принимая d_{ϕ} , Δp , μ при использовании однофорсуночного аппарата, имеем

$$V_{ж} = V_{\phi} = \frac{V}{U_o} = \mu \frac{d_{\phi}^2}{4} \cdot \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho_{ж}}}.$$

Откуда

$$d_{\phi} = \sqrt{\frac{4V_{г}}{\pi \cdot \mu \cdot U_o \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho_{ж}}}}}.$$

Таким образом, в результате работы была разработана методика расчета основных конструктивных размеров жидкогазовых инжекционных аппаратов, используемых в процессах пыле- и газоочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 15-е изд. М.: Альянс, 2009. 759 с.
2. *Пажи Д.Г.* Основы техники распыливания жидкостей / Д.Г. Пажи, В.С. Галустов. М.: Химия, 1984. 86 с.
3. *Басаргин Б.Н.* Сравнительная оценка эффективности инжектора с диспергированием жидкости в процессе ректификации / Б.Н. Басаргин, В.В. Власов; Ярослав. политехн. ин-т // Массообменные и теплообменные процессы химической технологии: межвуз. сб. науч. тр. Ярославль, 1976. С. 13-22.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Ю.И. Ахмадиева, Р.М. Маркевич

Научный руководитель – **Р.М. Маркевич**, канд. хим. наук, доцент

Белорусский государственный технологический университет

Проведено сравнение эффективности применения различных алюмосодержащих коагулянтов при подготовке воды для нужд хозяйственно-питьевого водоснабжения. Определено влияние основности оксихлоридов алюминия на эффективность их работы.

Ключевые слова: питьевая вода, водоподготовка, коагулянт, эффективность, основность.

IMPACT OF THE BASICITY OF ALUMINUM COAGULANTS ON THE EFFICIENCY OF THEIR APPLICATION

Iu.I. Akhmadieva, R.M. Markevich

Scientific Supervisor - **R.M. Markevich**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Belarusian State Technological University

The authors compare the effectiveness of various aluminium coagulants application while treating water for the needs of utility and drinking water supply. The impact of the aluminium oxychlorides basicity on the effectiveness of its work is determined.

Keywords: drinking water, water treatment, coagulant, efficiency, basicity.

Проблемы водоподготовки, оставаясь весьма актуальными, на сегодняшний день усугубляются с одной стороны постоянным ростом водопотребления и ужесточением требований к качеству питьевой воды, с другой – загрязнением водоисточников.

Коагуляция является основным технологическим приемом удаления из воды грубодисперсных примесей, находящихся во взвешенном состоянии, и коллоидных органических загрязнений. От того, как осуществляется этот процесс, в основном зависит качество питьевой воды [1].

В этой связи, одним из перспективных направлений совершенствования технологии водоподготовки, является поиск новых эффективных реагентов, в частности коагулянтов на основе солей алюминия. Для получения максимального эффекта очистки и обеззараживания воды с применением коагуляции необходимо учитывать в каждом конкретном случае особенности качественного состава обрабатываемой воды. Нередко реагенты, успешно применяющиеся в других регионах, оказываются неэффективными в конкретных условиях [2].

Цель исследования заключалась в определении влияния относительной основности коагулянтов на показатели эффективности их работы (эффективность очистки природных вод по основным технологически значимым показателям, содержание остаточного алюминия в пробах обработанной коагулянтами воды на стадии осветления).

Объектами исследования являлись образцы современных выпускаемых в промышленных масштабах алюмосодержащих коагулянтов различных марок и фирм-производителей, отличающихся формой выпуска товарного продукта, относительной основностью и содержанием основного вещества – оксида алюминия (табл. 1).

Таблица 1. Исследуемые образцы коагулянтов

№ п/п	Условное название коагулянта	Форма выпуска товарного продукта	Концентрация по Al_2O_3 , %	Основность, %
1	Сульфат алюминия	Жидкий (раствор)	7,5	-
2	Сульфат алюминия	Жидкий (раствор)	7,1	-
3	Сульфат алюминия	Твердый (порошок)	16,1	-
4	Полиалюминий хлорид	Жидкий (раствор)	17,6	43
5	Полиоксихлорид алюминия	Жидкий (раствор)	10,2	67
6	Алюминия полиоксихлорид	Жидкий (раствор)	9,9	75
7	Алюминий хлоргидрат	Твердый (порошок)	45,4	75,8
8	Полиоксихлорид алюминия	Жидкий (раствор)	23,1	76
9	Полиалюминий гидрохлорид	Жидкий (раствор)	18,3	82

Исследования проводились в лабораторных условиях на действующей водопроводной станции г. Минска в несколько этапов, характеризующих сезонные колебания химических и микробиологических показателей качества природной воды поверхностного источника хозяйственно-питьевого водоснабжения (резервного водохранилища «Крылово»).

Эффективность применения исследуемых образцов коагулянтов рассчитана на основании значений показателей природной и обработанной коагулянтами воды на стадии осветления.

Методы контроля, единицы измерения контролируемых параметров и методические документы, на основании которых выполнялся контроль, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Методы контроля основных параметров качества воды

Контролируемый параметр	Единицы измерения	Методический документ	
		Номер	Название
Температура	°С	МВИ.МН 5350-2015	Методика выполнения измерений температуры воды.
Мутность	мг/дм ³	ГОСТ 3351-74	Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
pH	ед. pH	СТБ ISO 10523-2009	Качество воды. Определение pH.
Цветность	градус	ГОСТ 31868-2012	Вода. Методы определения цветности.
Остаточный алюминий	мг/дм ³	ГОСТ 18165-2014	Вода. Методы определения содержания алюминия.
Окисляемость перманганатная	мгО/дм ³	-	Под ред. Шицковой А.П. «Методы исследования качества воды водоемов»
Фитопланктон: клетки биомасса	кл/см ³ мг/дм ³	-	Руководство по гидробиологическому мониторингу под ред. В.А. Абакумова

Процесс коагуляционной обработки воды смоделирован на установке с механическим перемешиванием «JarTester РВ-900ТМ», обеспечивающей имитацию режимов существующей технологии. Для дозирования исследуемых марок коагулянтов, вне зависимости от формы выпуска товарного продукта и содержания основного вещества, были приготовлены рабочие растворы их образцов концентрацией 5 % по Al₂O₃.

Для получения статистически достоверных результатов было выполнено не менее трех аналогичных экспериментов пробного коагулирования для каждой из исследуемых марок коагулянтов в определенный временной период (этап).

Полученные в ходе выполнения исследования результаты прошли статистическую обработку. Результаты представлены в виде рис. 1, 2. Для наглядности все исследуемые образцы коагулянтов условно разделены на четыре группы в зависимости от средних значений показателя относительной основности.

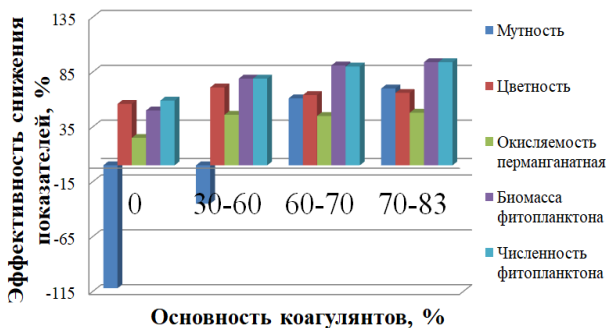


Рис. 1. Эффективность снижения основных контролируемых показателей качества обработанной коагулянтами воды

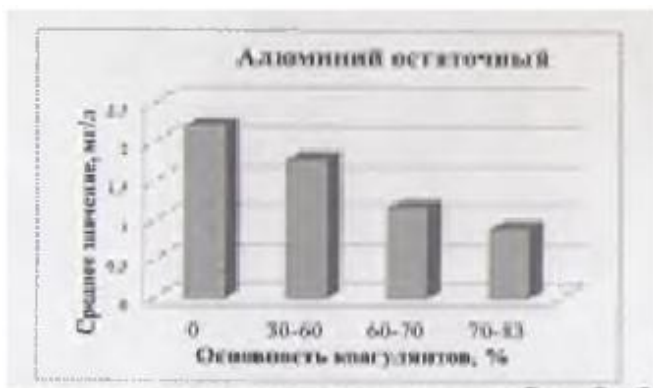


Рис. 2. Содержание остаточного алюминия в пробах обработанной коагулянтами воды

Установлено, что применение коагулянтов низкой основности, так же, как и сульфата алюминия, сопровождается увеличением мутности и характеризуется более высоким содержанием остаточного алюминия. При основности коагулянтов выше 70 % возрастает эффективность очистки воды, а содержание остаточного алюминия не превышает 1 мг/дм³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. М., 2005. 576 с.
2. Эффективность использования полиоксихлоридов алюминия при очистке природных вод / А.К. Кинебас [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. №9. С. 52–56.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В РЕКУПЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКАХ

В.С. Косолапов, О.Н. Кorableва, Л.М. Соболева

Научный руководитель – **О.Н. Кorableва**, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Проведен расчет рекуперативного теплообменника блока моноэтаноламиновой очистки газа установки каталитического крекинга. Рассмотрен метод интенсификации процесса теплообмена с использованием различных искусственных шероховатостей поверхности.

Ключевые слова: теплообмен, коэффициент теплоотдачи, интенсификация процесса, искусственная шероховатость, гидравлическое сопротивление, энергосбережение.

THE USE OF ARTIFICIAL ROUGHNESS OF THE SURFACE AS A WAY TO SAVE ENERGY IN RECUPERATIVE HEAT EXCHANGERS

V. S. Kosolapov, O. N. Korableva, L. M. Soboleva

Scientific Supervisor – **O.N. Korableva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The calculation of the recuperative heat exchanger of the mono-ethanolamine gas purification unit of the catalytic cracking unit is carried out. The method of intensification of heat exchange process through different artificial roughness of the surface is considered.

Keywords: heat exchange, heat transfer coefficient, process intensification, artificial roughness, hydraulic resistance, energy saving.

Расчет и подбор теплообменной аппаратуры является одной из главных задач проектирования технологических установок, при этом большое внимание уделяется вопросам энерго- и ресурсосбережения и охране окружающей среды. Решение этих вопросов в той или иной степени решается путем интенсификации процесса теплообмена, регенерации тепла и энергии, использования альтернативных источников энергии и вторичных энергетических ресурсов.

Задача повышения эффективности теплообмена напрямую связана с решением вопросов увеличения коэффициентов теплоотдачи, которые в свою очередь используются при расчете коэффициента теплопередачи. Исходя из основного уравнения теплопередачи, высокое значение коэффициента теплопередачи определяет низкую поверхность аппарата, габаритные размеры аппарата его металлоемкость и стоимость, или при равных поверхностях нагрева теплообменного аппарата значительно уменьшаются эксплуатационные затраты т.е. затраты энергии на процесс теплообмена. На практике как один из способов повышения эффективности теплообмена используется метод увеличения скоростей движения теплоносителя, путем использования многоходовых теплообменников. Данный метод приводит к значительному повышению гидравлического сопротивления аппарата. Стоит помнить, что увеличение скорости движения одного из теплоносителей, например, в трубном пучке, заметно интенсифицирует процесс только в том случае, когда коэффициент теплоотдачи со стороны другого теплоносителя достаточно высок, а термическое сопротивление стенки и загрязнений со стороны горячего и холодного теплоносителя не оказывает значительного влияния на процесс теплообмена.

Основное сопротивление процессу теплообмена сосредоточено в слое жидкости который граничит со стенкой, поэтому снижение толщины этого слоя, например, за счет повышения турбулизации потока будет приводить к существенному увеличению коэффициента теплоотдачи за счет увеличения количества передаваемого тепла путем конвекции. Для увеличения турбулизации потока жидкости на практике используют различные приемы, такие как: создание пульсации потока, применение искусственной шероховатости поверхности, обтекание дискретной шероховатой стенки, насадки, а также применяют вставные интенсификаторы различной формы (винтовые, ленточные, пластинчатые). Искусственная шероховатость поверхности создается путем нарезки, штамповки, накатки, навивки проволоки и другими методами. Она может быть сплошной (выступы искусственной шероховатости покрывают всю поверхность) или дискретной (рис. 1).

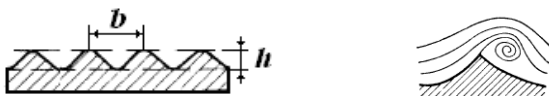


Рис. 1. Повышение турбулизации потока жидкости за счет искусственной шероховатости:

h – высота выступа, b – шаг между выступами

Оценить интенсификацию процесса можно сравнив критерий Нуссельта в трубе с искусственной шероховатостью поверхности с критерием

Нуссельта в гладкой трубе: $\frac{Nu}{Nu_0}$, где Nu - критерий Нуссельта в трубе

с искусственной шероховатостью поверхности и Nu_c - критерий Нуссельта в гладкой трубе. Это значение можно использовать для оценки эффективности различных методов интенсификации теплообмена, но нельзя забывать, что искусственная шероховатость поверхности приводит к возникновению дополнительных гидравлических сопротивлений, т.е. к увеличению затрат энергии на их преодоление. Поэтому на практике при выборе того или иного метода интенсификации процесса теплообмена необходимо проводить сравнение не только по изменению критерия Нуссельта, но и по изменению гидравлического сопротивления теплообменного аппарата. Для снижения потерь энергии на преодоление гидравлических сопротивлений можно использовать поверхности с различной геометрией профиля выступов, например, с закругленными коническими выступами.

В качестве примера изучения интенсификации теплообмена выбран блок моноэтаноламиновой (МЭА) очистки газа установки каталитического крекинга. Схема содержит достаточное количество теплообменной аппаратуры (рис. 2).

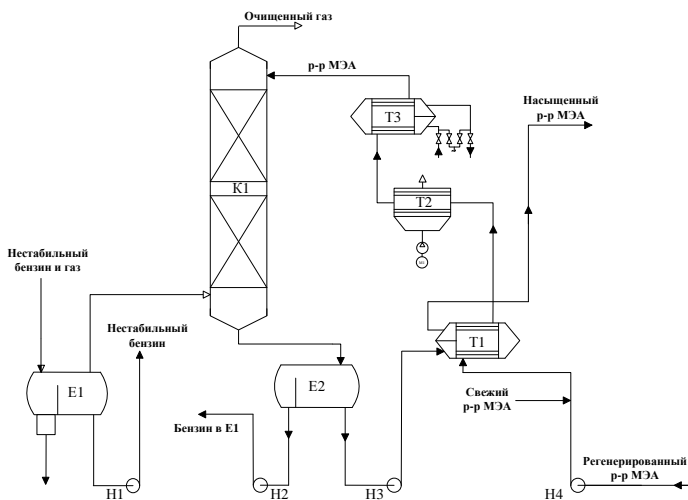


Рис. 1. Блок моноэтаноламиновой очистки газа установки каталитического крекинга:

E1 – емкость, H1 – насос для подачи нестабильного бензина во фракционирующий абсорбер, K1 – абсорбционная колонна, T1 - рекуперативный теплообменник, T2 - воздушный холодильник, T3 - водяной холодильник, H2, H3, H4 - насосы

Для сравнения метода интенсификации процесса теплообмена за счет использования различных искусственных шероховатостей поверх-

ности был проведен расчет рекуперативного теплообменника схемы (холодильник ТЗ).

В межтрубное пространство теплообменника направляется поток - регенерированный водный раствор МЭА, в трубное – оборотная вода. Массовый состав раствора моноэтаноламина, %: МЭА – 15; вода – 85. Расход 40000 кг/ч. Раствор охлаждается оборотной водой от температуры 60 до 40 °С. Обратная вода начальная температура – 25 °С, конечная – 35 °С. При выборе рекуперативного теплообменника учитывают не только значение поверхности теплообмена, но и количество труб в трубном пучке теплообменника. При этом режим движения воды в трубном пространстве холодильника ТЗ – турбулентный. В переходной области не работают, поскольку надежных расчетных формул для определения критерия Нуссельта нет, а влияние искусственной шероховатости поверхности на интенсификацию теплообмена в области ламинарного режима движения незначительна.

Для определения критерия Нуссельта при интенсификации теплообмена за счет искусственной шероховатости поверхности используются формулы, полученные на основе формулы Михеева, например формула [4]:

$$Nu = 0,0222 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,47} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_{CT}} \right)^{0,25} \cdot C_{ш},$$

где Nu - критерий Нуссельта шероховатой трубы, Re - критерий Рейнольдса, Pr - критерий Прандтля, Pr_{CT} - критерий Прандтля при температуре стенки, $C_{ш}$ - коэффициент шероховатости труб.

Коэффициент шероховатости труб учитывает расстояние между выступами и высоту выступов.

В результате расчетов нами установлено, что эффективность процесса теплообмена за счет создания искусственной шероховатости поверхности снижается с увеличением значения критерия Рейнольдса. С увеличением высоты выступов и шага между ними турбулизация потока увеличивается, но положительный эффект уменьшается за счет увеличения затрат энергии на преодоление гидравлических сопротивлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической технологии: учебник для учащихся техникумов / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. 5-е изд., стер. М.: Химия, 1968. 848 с.
2. *Лантев А.Г.* Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. Учеб. пособие для вузов / А.Г. Лантев, Н.А. Николаев, М.М. Башаров. М.: Теплотехник, 2011. 335 с.
3. *Павлов К.Ф.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учеб. пособие для вузов / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков; под ред. П.Г. Романкова. 12-е изд., стер. М.: Альянс, 2005. 575 с.
4. В [универе.ру](https://vunivere.ru/work24672/page24) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://vunivere.ru/work24672/page24>

СЕКЦИЯ «ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ»

УДК 53.087.45

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПОСТОЯННОЙ ТОЛЩИНЫ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНОГО НАГРЕВА

С.В. Мальцева, А.В. Жиров

Научный руководитель – **А.В. Жиров**, канд. техн. наук, доцент

Костромской государственной университет

Данная работа посвящена изучению возможности получения вольт-амперной характеристики парогазовой оболочки постоянной толщины в условиях анодного электролитного нагрева. Накопление экспериментальных вольт-амперных характеристик поможет создать модель проводимости парогазовой оболочки, что позволит расширить возможности управления и применения электролитно-плазменной обработки.

Ключевые слова: анодный электролитный нагрев, проводимость парогазовой оболочки, вольт-амперные характеристики парогазовой оболочки.

MEASURING TECHNIQUE DEVELOPMENT THE VOLT-AMPERE CHARACTERISTICS OF THE STEAM-AND-GAS SHELL OF A CONSTANT THICKNESS UNDER ANODE ELECTROLYT HEATING

S.V. Maltseva, A.V. Zhirov

Scientific Supervisor – **A.V. Zhirov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Kostroma State University

This work is devoted to the study of the possibility of obtaining the current-voltage characteristics of the vapor – gas shell of constant thickness in the conditions of anodic electrolytic heating. The accumulation of experimental volt-ampere characteristics will help to create a model of the vapor-gas envelope conductivity, which will expand the possibilities of control and application of electrolytic-plasma processing.

Keywords: anodic electrolytic heating, vapor – gas shell conductivity, current – voltage characteristics of the vapor – gas shell.

Анодный электролитный нагрев (АЭН) является одним из вариантов плазменной обработки металлов и сплавов. С физической точки зрения анодный нагрев обусловлен локальным вскипанием электролита в прианодной области в результате выделения джоулева тепла и прохождения тока через образовавшуюся парогазовую оболочку (ПГО).

Вопросу проводимости парогазовой оболочки при анодном электролитном нагреве посвящено немало статей [1-3]. Такое внимание к данному вопросу обосновано ролью ПГО в процессе электролитно-плазменной обработки: именно оболочка определяет температуру анода, возможность проведения химико-термической обработки. Однако на сегодняшний день нет физико-математической модели, которая хотя бы удовлетворительно описывала вольт-амперную характеристику АЭН, и могла бы объяснить особенности вольт-температурной характеристики процесса нагрева.

Для изучения проводимости парогазовой оболочки необходимо получить её вольт-амперную характеристику (ВАХ). Однако в обычных условиях при увеличении напряжения на нагреваемом образце происходит увеличение температуры анода, а значит и толщины ПГО. Таким образом, целью работы стала разработка методики получения вольт-амперной характеристики электролитного нагрева при постоянной температуре анода. Для выполнения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1) модернизация источника тока;
- 2) апробация методики получения ВАХ парогазовой оболочки при анодном электролитом нагреве.

Рассмотрим саму идею эксперимента. Для питания используется выпрямитель однополупериодный с изменяемой емкостью батареи конденсаторов. В начальный момент все конденсаторы подключены, и их общая емкость составляет 2600 мкФ. В этом режиме с источника в цепь подается выпрямленное пульсирующее напряжение, общий вид осциллограммы которого представлен на рис. 1. При уменьшении емкости батареи конденсаторов увеличивается амплитуда пульсаций напряжения и в предельном случае при $C = 0$ мкФ осциллограмма примет вид, показанный на рис. 2. Следует отметить, что при подаче импульсного напряжения температура образца не меняется, так как время импульса составляет 10 мс. Постоянная температура анода позволяет говорить и о постоянной толщине ПГО. Таким образом, фиксируя напряжение на ячейке и ток в ней, в момент времени, когда в блоке питания отключена батарея конденсаторов, можно получить вольт-амперную характеристику процесса нагрева при постоянной толщине ПГО.

С целью проверки методики измерения ВАХ был проведен эксперимент в электрохимической ячейке с продольным обтеканием.

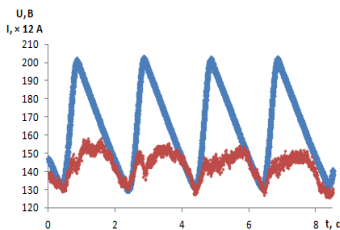


Рис. 1. Осциллограмма напряжения и силы тока на источнике при $C = 2600$ мкФ

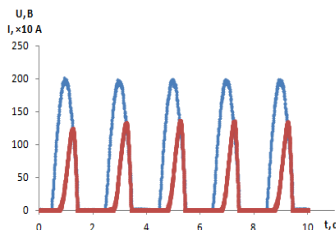


Рис. 2. Осциллограмма напряжения и силы тока на источнике при $C = 0$ мкФ

В качестве анодов использовались образцы из стали 20. В качестве электролита был выбран водный раствор хлорида аммония с концентрацией 3 моль/л. Выбор электролита был обусловлен его широким применением на практике (рис. 3).

Для осуществления анодного нагрева на электрохимическую ячейку подавалось напряжение 170 В, образец приводился в соприкосновение с электролитом, после того, как анод разогревался свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, образец погружали в электролит на 1,5 см.

При подключенной емкости получалась вольт-амперная характеристика, представленная на рисунке 3. Как видно из полученных данных, при электролитном нагреве закон Ома не выполняется. Такое поведение вольт-амперной характеристики обусловлено как особенностью проводимости ПГО, так и наличием в цепи емкости. При отключении конденсаторов ВАХ кардинально изменяется (рис. 4), при этом поведение ВАХ зависит только от особенностей проводимости ПГО.

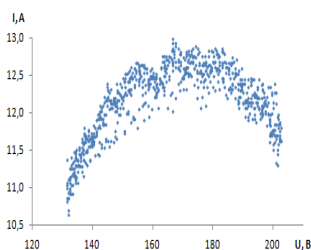


Рис. 3. ВАХ нагрева образца из стали 20 в водном растворе NH_4Cl . Емкость батареи конденсаторов 2600 мкФ

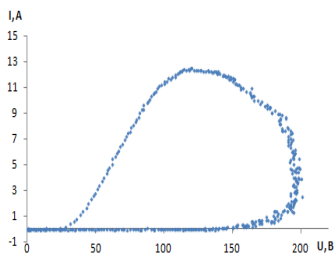


Рис. 4. ВАХ нагрева образца из стали 20 в водном растворе NH_4Cl . Емкость батареи конденсаторов 0 мкФ

На данном графике можно выделить 4 участка: на первом участке напряжение увеличивается, а сила тока равна к нулю (в принципе в цепи может существовать ток в несколько мА, в пределах разрешающей спо-

собности осциллографа); на втором - сила тока растет вместе с напряжением, но не подчиняется закону Ома; на третьем - напряжение уменьшается, а сила тока продолжает увеличиваться и достигает своего максимального значения; на последнем участке сила тока убывает практически линейно с напряжением, за исключением напряжения менее 50 В.

Поведение кривой ВАХ следует еще научиться интерпретировать, чтобы понять механизм проводимости ПГО. Но уже сейчас видно, что существует критические напряжения зажигания и «тушения» пробоя, что уже может позволить рассчитать толщину ПГО, что также необходимо для создания физической модели анодного электролитного нагрева.

В ходе эксперимента были достигнуты поставленные задачи: была произведена модернизация источника питания, а также была разработана методика исследования парогазовой оболочки в условиях анодного электролитного нагрева. Данная методика в дальнейшем будет использоваться для изучения проводимости ПГО и в других электролитах. В будущем массив экспериментальных данных позволит разработать модель проводимости ПГО в частности, и модель электролитного нагрева в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лазаренко Б.Р.* О структуре и сопротивлении приэлектродной зоны при нагреве металлов в электролитной плазме / Б.Р. Лазаренко, В.Н. Дураджи, И.В. Брянцев // Электронная обработка материалов. 1980. Вып. 2. С. 50-55.
2. *Белкин П.Н.* Прохождение тока через парогазовую оболочку при анодном электролитном нагреве / П.Н. Белкин, В.И. Ганчар // Электронная обработка материалов. 1988. Вып. 5. С. 59-62.
3. *Галанин С.И.* О природе носителей заряда в анодном процессе электролитного нагрева / С.И. Галанин, В.И. Ганчар, Э.Г. Дмитриев // Электронная обработка металлов. 1989. Вып. 4. С. 55-57.

О ПРИМЕНЕНИИ МОБИЛЬНОГО ИНТЕРНЕТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ МАТЕМАТИКИ

**А.Е. Зайцева, Т.В. Лобанова, А.А. Смирнова,
А.Р. Хотина, Д.А. Фадеева, И.М. Каневский**

Научный руководитель – **И.М. Каневский**, канд. хим. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается возможность применения смартфонов в самостоятельной работе студентов по математике. Проведён сравнительный анализ онлайн калькуляторов для решения конкретных задач.

Ключевые слова: математическое образование, мобильный интернет.

THE USE OF MOBILE INTERNET WHEN STUDYING MATHEMATICS

**A.E. Zaytseva, T.V. Lobanova, A.A. Smirnova, A.R. Hotina,
D.A. Fadeeva, I.M. Kanevskiy**

Scientific Supervisor – **I.M. Kanevskiy**, Candidate of Chemical
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State University

The possibility of using smartphones in independent work of students in mathematics is being considered. A comparative analysis of online calculators for solving specific problems was made.

Keywords: math education, mobile internet.

Несмотря на то, что уже давно для компьютеров созданы программные средства, позволяющие производить не только арифметические, но и символьные математические вычисления, до сих пор более 80 % времени, отводимого на изучение математики как в школе, так и в вузе, тратится на отработку навыков «ручных» вычислений. В 2009 году Конрад Вольфрам акцентировал внимание на этой проблеме, выступив с докладом о необходимости реформы математического образования [1] Основной тезис этого доклада: «Учить математике, а не вычислениям». В ряде университетов такой подход реализуется с применением программных комплексов, таких как Mathematica, Maxima и др. Однако для этого надо, как минимум, обеспечить каждого студента компьютером. В то же

время практически каждый старшеклассник и студент имеет мобильный телефон, дополненный функциональностью карманного персонального компьютера – смартфон с выходом в интернет, и их можно эффективно использовать в процессе обучения. На кафедре высшей математики МЭИ для этого создан специальный математический сервер [2]. Смартфоны студентов являются клиентами этого сервера, так что учащиеся могут производить вычисления, используя его мощности.

По нашему мнению, в настоящее время вместо мощных локальных вычислительных комплексов можно использовать появившиеся сравнительно недавно специализированные он-лайн калькуляторы. Каждый такой калькулятор позволяет решать ограниченный круг задач. Поскольку для каждой задачи в сети можно найти множество калькуляторов, мы решили провести их сравнительный анализ с целью выбора наилучшего по тем или иным параметрам.

Методика исследования

Каждый из авторов выбирал для себя одну задачу из разделов математики, изучаемых на первом курсе, и запрашивал в поисковой системе сайты, позволяющие решить её он-лайн. В каждый из открываемых по этому запросу калькуляторов вводился один и тот же пример. Рассматривались следующие характеристики: удобство ввода, ограничения для ввода, форма ответа, возможность получения пошагового решения, наличие статьи с теоретическим обоснованием метода решения, другая дополнительная информация. На основании этого давалась рекомендация по выбору для решения данной задачи того или иного калькулятора.

Результаты

В ходе исследования выяснилось, что для каждой из предложенных задач только в российском сегменте интернета можно найти от пяти до десяти калькуляторов. При этом большинство из них даёт лишь конечный результат без указания метода его получения, а за пошаговое решение требуют оплаты. Для обучения наибольший интерес представляют те веб-сайты, на которых кроме результата можно увидеть и ход его получения, и статьи с обоснованием применяемого метода, и дополнительные примеры, иллюстрирующие его эффективность. Избранные нами для ряда задач калькуляторы представлены в таблице.

Задача	Сайт
Корни полинома	https://planetcalc.ru/7764/
Обратная матрица	https://matematika-club.ru
СЛАУ	https://ru.onlimeschool.com/
Пределы	https://math.semestr.ru/math/lim.php
Экстремум функции	https://www.mathforyou.net/online/calculus/extremum/
Неопределённый интеграл	https://www.integral-calculator.ru/

Выводы

1. Он-лайн калькуляторы позволяют проводить достаточно сложные рутинные вычисления без использования мощных компьютеров.
2. В процессе обучения целесообразно использовать те калькуляторы, которые не только выдают конечный результат, но и демонстрируют ход его получения.
3. Применение он-лайн калькуляторов для рутинных вычислений позволяет рассматривать и решать более сложные вопросы математики и её приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольфрам К.* Как учить детей математике: Лекция. Электронный ресурс: <https://ideanomics.ru/lectures/14192>
2. *Зимина О.В.* Практические занятия по высшей математике с использованием мобильного доступа к математическому серверу МЭИ [Электронный ресурс] / О.В. Зимина, А.И. Кириллов. М.: Издат. дом МЭИ, 2011. 221 с. Режим доступа: http://www.academiaxi.ru/acdmXXI/sem_mob.pdf

ЭВРИСТИЧЕСКИЙ АЛГОРИТМ ПРОВЕРКИ СМЕЖНОСТИ ВЕРШИН МНОГОГРАННИКА ЗАДАЧИ КОММИВОЯЖЁРА

А.П. Козлова, А.В. Николаев

Научный руководитель – **А.В. Николаев**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова

Рассматривается полиэдральный граф многогранника задачи коммивояжёра, вершинами которого являются все возможные гамильтоновы циклы в полном графе, а рёбрами – геометрические рёбра. Для NP-полной задачи проверки смежности вершин многогранника приводится эвристический алгоритм имитации отжига. Алгоритм основан на построении покрытия циклами и совершенных паросочетаний.

Ключевые слова: задача коммивояжёра, многогранник задачи, полиэдральный граф, смежность вершин, алгоритм имитации отжига, покрытие циклами, совершенное паросочетание.

HEURISTIC APPROACH TO TEST VERTEX ADJACENCIES IN THE TRAVELING SALESMAN PROBLEM POLYTOPE

A.P. Kozlova, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – **A.V. Nikolaev**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The 1-skeleton of the traveling salesman problem polytope which vertices are all possible Hamiltonian tours in the complete graph, and the edges are geometric edges. We present a heuristic simulated annealing approach for the NP-complete problem of verifying vertex adjacencies in the polytope. It is based on finding a vertex-disjoint cycle cover and a perfect matching.

Keywords: traveling salesman problem, polytope, 1-skeleton, vertex adjacency, simulated annealing, vertex-disjoint cycle cover, perfect matching.

Рассматривается классическая постановка задачи коммивояжёра: в полном графе K_n требуется найти гамильтонов цикл минимального веса.

Многогранником задачи коммивояжера называется выпуклая оболочка характеристических векторов всех гамильтоновых циклов (контуров) в полном графе (орграфе). Полиэдральным графом задачи называется граф, вершинами которого являются вершины многогранника, а рёбрами – геометрические рёбра.

Классический результат Пападимитриу говорит о том, что задача построения полиэдрального графа задачи коммивояжера является NP-трудной как для ориентированных, так и для неориентированных графов [1]. Тем не менее, проверка смежности вершин многогранника $TSP(n)$ представляет собой интересную практическую задачу. В работе [2] условия смежности вершин многогранников задачи коммивояжера были переформулированы в комбинаторном виде.

Лемма (Достаточное условие несмежности). *Если из рёбер гамильтоновых циклов (контуров) x и y можно составить два дополнительных гамильтоновых цикла (контура) z и w , то вершины x^v и y^v многогранника не смежны (рис. 1).*

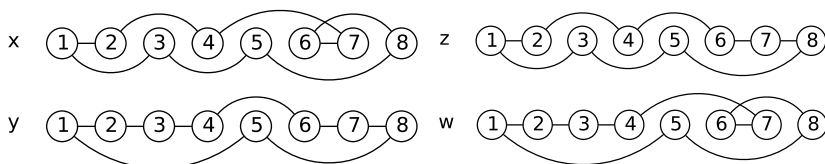


Рис. 1. Пример дополнительных циклов z и w , полученных из x и y

Сформулируем достаточное условие несмежности вершин многогранника коммивояжера в виде комбинаторной задачи.

Условие. Заданы два гамильтоновых цикла (контура) x и y .

Вопрос. Найдутся ли в мультиграфе $x \cup y$ два гамильтоновых цикла (контура) z и w , отличных от x и y , что

$$z \cup w = x \cup y \text{ и } z \cap w = \emptyset$$

Отметим, что если из рёбер x и y можно собрать отличный от них гамильтонов цикл z , то все оставшиеся рёбра $(x \cup y) \setminus z$ с высокой вероятностью не образуют гамильтонова цикла. Поэтому вместо поиска гамильтоновых циклов в мультиграфе $x \cup y$, в работе рассматривается эвристический алгоритм имитации отжига проверки несмежности вершин многогранника коммивояжера, основанный на покрытии графа циклами и построении совершенных паросочетаний.

Рассмотрим алгоритм имитации отжига, который основывается на имитации физического процесса при кристаллизации вещества. Требуется минимизировать функцию энергии, заданную для текущего состояния системы. Алгоритм начинает работу с некоторого начального состояния:

генерируется состояние-кандидат, для которого вычисляется энергия и сравнивается с энергией предыдущего состояния, для того чтобы принять решение о переходе в новое состояние-кандидат.

Для построения начального состояния системы, а также для генерации новых состояний-кандидатов, строится покрытие мультиграфа $x \cup y$ циклами без общих вершин. Все вершины в мультиграфе имеют степень 4 в случае неориентированных циклов, и полустепени захода и исхода 2 – в случае ориентированных циклов. Пусть z – покрытие $x \cup y$ циклами без общих вершин, тогда оставшиеся рёбра образуют граф $w = (x \cup y) \setminus z$, степени всех вершин которого равны 2 (в ориентированном случае – степень захода и исхода равны 1), следовательно w – также является покрытием мультиграфа $x \cup y$ циклами без общих вершин.

Задача о построении покрытия циклами без общих вершин сводится к задаче построения совершенного паросочетания [3]. Процедуры и алгоритмы для ориентированных и неориентированных графов несколько отличаются. В неориентированном графе совершенное паросочетание может быть найдено алгоритмом Эдмондса [4] за время $O(V^2E)$, а в ориентированном – алгоритмом Хопкрофта-Карпа [5] за время $O(\sqrt{V}E)$.

Для процедуры генерации нового состояния-кандидата на вход подаётся текущее состояние в виде графов z и w , и максимальный размер очереди рёбер $fixEdgesN$, зафиксированных в графе z и соответствующем паросочетании. В очередь добавляется ребро графа w , которое соединяет две компоненты связности графа z . Такое ребро обязательно найдётся в силу связности мультиграфа $x \cup y$. Если в графе z всего одна компонента связности, то графы z и w меняются местами. Новое состояние-кандидат пересчитывается алгоритмами построения совершенного паросочетания с учётом этой очереди.

Рассмотрим схему охлаждения системы. На каждом шаге алгоритма происходит подсчет целевой функции энергии, в качестве которой была взята следующая: (число компонент связности в графе z) + (число компонент связности в графе w). Здесь z и w соответствуют двум покрытиям циклами. Если значение функции уменьшилось, переход в новое состояние осуществляется однозначно, иначе переход осуществляется с определенной вероятностью

$$P = e^{-\frac{candE - currE}{T}},$$

где T – текущая температура, $currE$ – энергия текущего состояния и $candE$ – энергия рассматриваемого состояния-кандидата. Такой переход предотвращает застревание в локальном минимуме функции энергии. Текущая температура постепенно уменьшается с $initT$ до 0, и ее функция зависит от начального значения $initT$ и номера текущей итерации k :

$$T = \frac{initT}{k}.$$

Если в результате работы алгоритма были получены два гамильтоновых цикла, отличных от исходных, то по достаточному условию несмежности (лемма) соответствующие вершины многогранника задачи коммивояжера гарантировано не смежны. Если в результате алгоритм не нашел дополнительные циклы, то делается вывод о возможной смежности соответствующих вершин. Таким образом, алгоритм является алгоритмом с односторонней ошибкой: ответ «не смежны» всегда корректен, ответ «возможно не смежны» оставляет задачу открытой.

Алгоритм проверки смежности вершин многогранников был реализован в виде консольного приложения. Тестирование проходило на случайных гамильтоновых циклах. Максимальный размер циклов, для которых алгоритмом было найдено решение – 4096 вершин, а время работы составило 1 530 682 мс. Однако в связи с длительным ожиданием результатов для нескольких тестов, представленная таблица ограничена 200 вершинами (табл. 1).

Таблица 1. Результаты работы программы для ориентированных и неориентированных гамильтоновых циклов с числом тестов = 50

N	Неориентированные циклы			Ориентированные циклы		
	Циклы не найдены, TNF_{avg}	Циклы найдены, TF_{avg}	Среднее время, T_{avg}	Циклы не найдены, TNF_{avg}	Циклы найдены, TF_{avg}	Среднее время, T_{avg}
8	1604,66	15,02	491,91	3118,99	4,05	2682,90
16	–	13,76	13,76	6799,17	4,71	4624,95
24	–	28,52	28,52	10594,29	9,38	8265,61
32	–	46,64	46,64	14764,29	39,19	10052,26
40	–	75,27	75,27	19184,31	19,33	15734,62
48	–	87,86	87,86	25214,48	142,08	19197,11
64	–	235,37	235,37	38886,56	238,95	29611,13
96	–	481,37	481,37	74654,25	1150,20	61423,52
128	–	827,42	827,42	121790,32	1851,29	95403,73
192	–	4064,84	4064,84	252321,67	8979,84	213386,98

Таким образом, в статье предлагается оригинальный эвристический подход на основе имитации отжига для решения геометрической задачи проверки смежности вершин многогранника задачи коммивояжера. При тестировании алгоритм показал неплохие практические результаты.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2620.2018.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Papadimitriou C.H.* The adjacency relation on the traveling salesman polytope is NP-Complete // *Mathematical Programming*. 1978. **14**. P. 312–324.
2. *Rao M.R.* Adjacency of the traveling salesman tours and 0-1 vertices // *SIAM J. Appl. Math.* 1976. **30**. P. 191–198.
3. *Tutte W.T.* A short proof of the factor theorem for finite graphs // *Can. J. Math.*, 1954. **6**. P. 347–352.
4. *Edmonds J.* Paths, trees, and flowers // *Can. J. Math.* 1965. **17**. P. 449–467.
5. *Hopcroft J.E.* An $n^{5/2}$ algorithm for maximum matchings in bipartite graphs / *J.E. Hopcroft, R.M. Karp* // *SIAM J. Comp.* 1973. 2 (4). P. 225–231.

О СТЕПЕНИ ВЕРШИН ГРАФА КОНУСНЫХ РАЗБИЕНИЙ ДЛЯ ЗАДАЧИ О МИНИМАЛЬНОМ РАЗРЕЗЕ

А.В. Коростиль, А.В. Николаев

Научный руководитель – **А.В. Николаев**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассматривается граф конусного разбиения для задачи о минимальном разрезе с неотрицательными весами. Найдены точные значения степеней вершин в графе. Описаны вершины минимальной и максимальной степени.

Ключевые слова: задача о минимальном разрезе, полиэдральный граф, степень вершин.

VERTEX DEGREES IN THE GRAPH OF THE CONE DECOMPOSITION FOR THE MIN-CUT PROBLEM

A.V. Korostil, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – **A.V. Nikolaev**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The graph of the cone decomposition for the min-cut problem with nonnegative weight is considered. The exact value of vertex degrees in the graph and the vertices with the maximum and minimum degree are described.

Keywords: minimum-cut problem, polyhedral graph, vertex degree.

Рассматривается задача о минимальном разрезе. Заданы: неориентированный граф $G = (V, E)$ и функция весов $C: E \rightarrow Z_+$, каждому ребру $e \in E$ сопоставляющая неотрицательное целое число $C(e)$, называемое весом ребра. Требуется найти такое подмножество S множества вершин V (разрез), чтобы сумма весов ребер из E , соединяющих вершины из множеств S и $V \setminus S$, была минимальной (рис. 1).

Исследуются полиэдральные характеристики задачи в формулировке с неотрицательными весами рёбер. Если веса рёбер неотрицательны, то задача о минимальном разрезе полиномиально разрешима (например, потоковыми алгоритмами [1]).

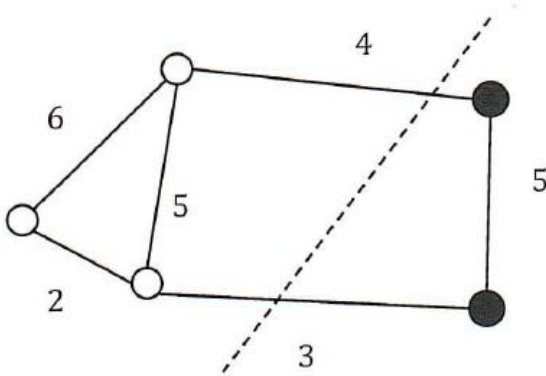


Рис. 1. Пример минимального разреза

Объектом исследования выступает граф конусного разбиения для задачи о минимальном разрезе с неотрицательными весами. Каждому подмножеству $S \subseteq N_n = \{1, \dots, n\}$ (каждому разрезу) сопоставляется характеристический 0/1-вектор $\delta(S) \in \{0, 1\}^d$, где $d = C_n^2$, по следующему правилу:

$$\delta(S)_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } |S \cap \{i, j\}| = 1, \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Обозначим через Δ_n множество характеристических векторов всех возможных разрезов в полном графе, за исключением пустого разреза. Всего таких разрезов $2^{n-1} - 1$. Каждому вектору $x \in \Delta_n$ сопоставим конус

$$K_{\min}(x) = \{c \in R^d, c \geq 0: \langle c, x \rangle \leq \langle c, y \rangle, \forall y \in \Delta_n\},$$

образованный множеством векторов c (неотрицательных весов рёбер), для которых целевая функция $\langle c, x \rangle$ достигает своего минимума на векторе x .

Рассматривается граф G_{\min} конусного разбиения для задачи о разрезе с неотрицательными весами. Его вершинами служат конусы разбиения, и два конуса $K_{\min}(x)$ и $K_{\min}(y)$ являются смежными тогда и только тогда, когда они имеют общую гипергрань:

$$\dim(K_{\min}(x) \cap K_{\min}(y)) = d - 1.$$

Известно [2], что свойства графа конусного разбиения характеризуют трудоёмкость в классах алгоритмов специального вида.

Определение 1. Два подмножества $A, B \subset V$ называются скрещивающимися, если:

$$\left\{ \begin{array}{l} A \cap B \neq \emptyset, \\ A \setminus B \neq \emptyset, \\ B \setminus A \neq \emptyset, \\ V \setminus (A \cup B) \neq \emptyset. \end{array} \right.$$

Пример скрещивающихся подмножеств приведен на рис. 2.

В работах [3, 4] описан критерий смежности вершин в графе G_{\min} .

Теорема 1. Конусы $K_{\min}(x)$ и $K_{\min}(y)$ смежны тогда и только тогда, когда разрезы x и y не скрещиваются.



Рис. 2. Скрещивающиеся (слева) и не скрещивающиеся подмножества (справа)

Теорема 2. Степень любой вершины в графе G_{\min} конусных разбиений для задачи о разрезе с неотрицательными весами, соответствующий разрезу размера k в графе на n вершинах равна

$$2^{n-k} + 2^k - 4.$$

Доказательство. Рассмотрим два случая: $k = 1$ (что равносильно $k = n - 1$ для дополнительного разреза) и $k \neq 1$.

Пусть $k = 1$, тогда, по условию теоремы 1, соответствующая вершина смежна с вершинами всех остальных разрезов в графе. Следовательно, степень вершины равна $2^{n-1} - 2$.

Пусть $k \neq 1$. Рассмотрим разрез A и его дополнение \bar{A} (рис. 3). По определению, разрез, скрещивающийся с A , должен содержать в себе часть элементов из A и часть элементов из \bar{A} . Число подмножеств конечного множества из k элементов, исключая пустое множество и всё множество, равно $2^k - 2$. Тогда количество разрезов, скрещивающихся с A , равно

$$\frac{(2^k - 2) \times (2^{n-k} - 2)}{2} = 2^{n-1} - 2^k - 2^{n-k} + 2.$$

Степень вершины графа конусного разбиения, соответствующей разрезу A , можно получить, вычтя число скрещивающихся с A разрезов из общего числа разрезов:

$$2^{n-1} - 2 - (2^{n-1} - 2^k - 2^{n-k} + 2) = 2^{n-k} + 2^k - 4.$$

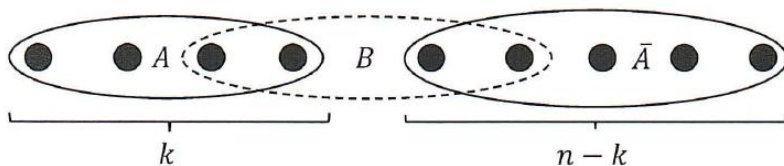


Рис. 3. Разрез A , его дополнение \bar{A} , разрез B , скрепляющийся с A

Следствие 1. Минимальная степень вершин графа G_{\min} для задачи о минимальном разрезе с неотрицательными весами равна

$$2^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} + 2^{\lceil \frac{n}{2} \rceil} - 4.$$

Следствие 2. Максимальная степень вершин графа G_{\min} для задачи о минимальном разрезе с неотрицательными весами ребер равна

$$2^{n-1} - 2.$$

Таким образом, с одной стороны, граф конусного разбиения для задачи о разрезе с неотрицательными весами является достаточно плотным: степени вершин экспоненциальны и диаметр графа равен 2 [5], а с другой стороны, кликовое число графа линейно и равно $2n - 3$ [3,4]. Отметим, что именно кликовое число служит нижней оценкой на трудоёмкость в классе алгоритмов прямого типа [1].

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2620.2018.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Introduction to Algorithms / Т.Н. Cormen [et al.]. 3rd ed. MIT Press, 2009. 1296 pp.
2. Бондаренко В.А. Геометрические конструкции и сложность в комбинаторной оптимизации / В.А. Бондаренко, А.Н. Максименко. М.: ЛКИ, 2008. 184 с.
3. Бондаренко В.А. Комбинаторно-геометрические свойства задачи о разрезе / В.А. Бондаренко, А.В. Николаев // Доклады Академии наук. 2013. №2. С. 127-129.
4. Bondarenko V. On graphs of the cone decompositions for the min-cut and max-cut problems / V. Bondarenko, A. Nikolaev // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences. 2016. Vol. 2016. Article ID 7863650.
5. Коростиль А.В. Заметки по информатике и математике: сб. науч. ст. / А.В. Коростиль, А.В. Николаев; под ред. И.В. Парамонова; Яросл. гос. ун-т им. П.Г. Демидова. Ярославль: ЯрГУ, 2018. Вып.10. С. 75-82.

ГОЛОВОЛОМКА СУДОКУ И ЗАДАЧА О ТОЧНОМ ПОКРЫТИИ

М.Д. Кучма, А.В. Николаев

Научный руководитель - **А.В. Николаев**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассматривается сведение головоломки Судоку к задаче о точном покрытии.

Ключевые слова: Судоку, задача о точном покрытии.

SUDOKU PUZZLE AND THE EXACT COVER PROBLEM

M.D. Kuchma, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor - **A.V. Nikolaev**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The reduction of Sudoku puzzle to the exact cover problem is considered.

Keywords: Sudoku, exact cover problem.

Судоку – головоломка с числами. Изначально создана в США в 1979 году на основе игры «Латинский квадрат», изобретенной Леонардом Эйлером в 18 веке. Однако настоящую популярность головоломка получила в Японии в 1980-х годах.

Правила игры

Самый распространённый вариант головоломки Судоку - это сетка, состоящая из 81 ячейки, разделенная на 9 строк и 9 столбцов. Одна ячейка может содержать только одно целое число от 1 до 9. Сетка также разделена на 9 блоков, где блок состоит из 3 строк и 3 столбцов. Каждая новая головоломка начинается с произвольного числа заданных целых чисел, помещенных в сетку, - ключами. Цель головоломки: заполнить оставшиеся ячейки сетки целыми числами, чтобы каждое целое число появлялось только один раз в каждой строке, столбце и блоке. Каждая

ячейка, которая еще должна быть заполнена, имеет несколько возможных целочисленных значений, подходящих для этой ячейки, - кандидаты на данную ячейку.

Одним из способов решения головоломки является сведение ее к задаче о точном покрытии [1].

Задача о точном покрытии

Задано множество S , состоящее из подмножеств множества X . Подмножество S^* , выделенное из S , называется точным покрытием, если каждый элемент в X содержится только в одном подмножестве S^* [2].

Задача о точном покрытии может быть представлена матрицей инцидентности. Матрица включает в себя одну строку для каждого подмножества из S и один столбец для каждого элемента из X . В определенной строке и столбце значение элемента равно 1, если соответствующее подмножество содержит соответствующий элемент, в противном случае значение равно 0.

Постановки задачи с помощью матрицы инцидентности будет такой: задана матрица A , каждый элемент которой имеет значение 1 или 0. Имеет ли матрица A такое подмножество строк, которое содержит ровно одну 1 в каждом столбце?

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Рис. 1. Пример матрицы для задачи о точном покрытии

Например, матрица, показанная на рис. 1 имеет такое подмножество (строки 1, 4 и 5).

Сведение Судоку к задаче о точном покрытии

Задача состоит в том, чтобы назначить числа ячейкам в сетке, чтобы удовлетворить определенным ограничениям. В стандартном варианте Судоку есть четыре вида ограничений, которые сформулированы на основе правил, описанных выше.

1. Каждое пересечение строки и столбца, т.е. каждая ячейка, может содержать только одно число в диапазоне от 1 до 9.

2. Каждая строка может содержать каждое число ровно один раз.

3. Каждый столбец может содержать каждое число ровно один раз.

4. Каждый блок может содержать каждое число ровно один раз.

Рассмотрим сетку G с уникальным решением. Сведение сетки должно сохранить ограничения в двоичной матрице M . В M должна осу-

ществляться выборка строк, так что объединение между ними охватывает все столбцы, в противном случае решения не существует.

Каждая строка из M описывает все четыре ограничения для каждой ячейки из G . Когда строка выбирается из M в качестве части решения, фактически выбирается целое число, которое соответствует всем четырем ограничениям для ячейки из G , что описывает строка. Каждая ячейка из G создает строки, как показано на рис. 2.

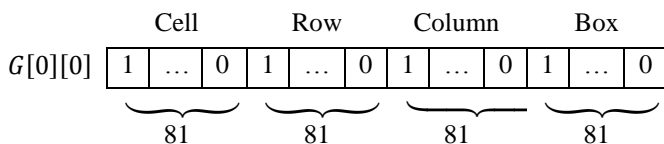


Рис. 2. Модель преобразования ячейки из G в строку из M

Хотя ограничения могут быть в любом порядке, если они согласованы для всех строк.

Ограничение ячейки

Для каждой ячейки из G существует девять кандидатов, таким образом, для каждой ячейки должно быть девять строк в M . Одна из этих девяти строк должна быть включена в решение. Поскольку решение должно охватывать все столбцы, каждый набор из девяти строк имеет единицу в своем собственном столбце. Так как в G 81 ячейка, для ограничения ячейки из G требуется 81 столбец в M , а так как каждая ячейка требует девять строк, в M должно быть пространство для 729 строк.

Ограничение строки

Для каждой строки из G существует девять кандидатов. Для каждой строки из G единицы помещаются в новый столбец для каждой из девяти строк M . Для первых девяти ячеек из G (или 81 строках M) так повторяется в тех же столбцах M . Соответственно, следующее ограничение строки начинается в десятой ячейке (или 82 строке), но единицы помещаются, начиная с последнего столбца, используемого в первой строке M .

Ограничение столбца

Для каждого столбца из G существует девять кандидатов. Для каждой ячейки из G единицы помещаются в новый столбец для каждой из девяти строк M . Так происходит для первых девяти ячеек. Для следующих девяти ячеек шаблон вновь начинается с первого столбца.

Ограничение блока

Ограничение блока также имеет определенный шаблон. Столбцы в M равны, если они находятся в одном и том же блоке из G . Для одной ячейки из G столбцы располагаются так же, как в ограничении строк из M : сначала единица в первом столбце для первой строки, затем единица во втором столбце для второй строки и так далее. Это повторяется и для следующей ячейки.

Для каждого ограничения необходим 81 столбец в M , поэтому в M потребуется 324 столбца на все 4 ограничения. Таким образом, для хранения всех возможных ограничений матрица M должна иметь размер 729×324 .

Универсальность

Данное сведение относится к стандартному Судоку размером 9×9 , однако оно также может быть применено для больших и меньших размеров сетки G . При этом количество строк и столбцов меняется в зависимости от размера, а ограничения постоянны. Например, для Судоку размером 16×16 потребуется матрица M размером 4096×1024 .

Заключение

Таким образом, головоломка «Судоку» может быть сведена к задаче о точном покрытии, все решения которой можно найти с помощью алгоритмов, например, алгоритма DLX Дональда Кнута [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harrysson M.* Solving Sudoku efficiently with Dancing Links / M. Harrysson, H. Laestander // KTH. Sweden. 2014. P. 13–17.
2. *Knuth D.* Dancing Links // Millennial Perspectives in Computer Science. Palgrave. 2000. P. 187–214.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКСЕЛЕРОМЕТРА СМАРТФОНА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ

М.С. Любимова, Е.Д. Минухина, А.В. Филатов, А.Ю. Соколов

Научный руководитель – **А.Ю. Соколов**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Для изучения механического движения предложено использовать акселерометр современного телефона. Достаточно высокая точность акселерометра и представление вектора ускорения в проекциях по трем осям позволяют описать практически любое движение и, значит, решить задачу механики – при известных начальных условиях описать скорость и положение тела в любой момент времени.

Ключевые слова: акселерометр, вектор ускорения, физический маятник, проекция.

SMARTPHONE ACCELEROMETER TO STUDY MECHANICAL MOTION USING

M.S. Lyubimova, E.D. Minukhina, A.V. Filatov, A.Y. Sokolov

Scientific Supervisor – **A.Y. Sokolov**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

To study the mechanical motion to use an accelerometer of a modern phone is proposed. The high accuracy of the accelerometer and the representation of the acceleration vector in the projections along three axes make it possible to describe almost any movement and, therefore, to solve the mechanics problems. For example, to describe the speed and position of the body at any moment in time at known initial conditions.

Keywords: accelerometer, acceleration vector, physical pendulum, projection.

Современный смартфон представляет собой чрезвычайно сложный и одновременно очень полезный прибор. Мы постарались расширить его полезные свойства. Каждый смартфон на сегодняшний день снабжен устройством, которое называется акселерометром. Его назначение определять ориентацию смартфона в пространстве по отношению к вектору ускорения свободного падения и измерять кажущееся ускорение. Благодаря этому, в частности, на смартфоне поворачивается изображение в соответствии с его ориентацией, а сам смартфон может быть использован как манипулятор в играх.



Мы предлагаем использовать акселерометр смартфона в изучении физики, например для численного решения дифференциального уравнения второго порядка – второго закона Ньютона.

Существует множество приложений, позволяющих считывать и сохранять в файл данные акселерометра. В качестве образца на рис. 1 приводится скан экрана смартфона при работе одного из таких приложений. Как мы видим, акселерометр способен измерять ускорение в проекциях на 3 ортогональные оси.

Рис. 1

Ось Z акселерометра смартфона направлена перпендикулярно плоскости дисплея от передней стенки к задней. Т.е. если положить телефон на горизонтальную поверхность дисплеем вверх, вектор ускорения свободного падения будет совпадать с осью Z акселерометра. При движении телефона в вертикальной плоскости, например при колебаниях, появятся составляющие полного ускорения на оси X и Y. Соответствующей ориентацией телефона можно добиться того, чтобы полное ускорение имело проекции только на две оси. Если не удалось, сделать это можно уже с полученными данными с помощью матрицы поворота. На рис. 2 представлены данные проекций ускорения, измеренные акселерометром телефона, закрепленного на подвесе, который совершал колебания в вертикальной плоскости.

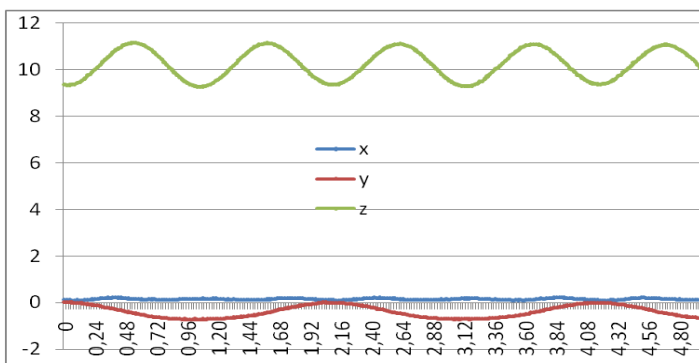


Рис. 2

По оси абсцисс время в секундах, по оси ординат ускорение в м/с^2 . Видно, что при колебаниях изменяются все три проекции. Y -проекция ускорения – это практически тангенциальное ускорение, а Z -проекция – нормальное ускорение, но сложенные с соответствующими проекциями ускорения свободного падения. Благодаря ускорению g , в состоянии равновесия подвеса, мы по статическим показаниям акселерометра смогли определить углы поворота телефона вокруг оси X и Y . При отклонении подвеса на начальный угол, мы по значениям проекции ускорения свободного падения определяем не только угол поворота вокруг оси Z , но и амплитудное значение угла отклонения маятника

Следует понимать, что акселерометр измеряет кажущееся ускорение, которое появляется в неинерциальной системе отсчета, связанной со смартфоном. Это означает, в частности, что акселерометр выдает ускорение, направленное противоположно ускорению, с которым движется телефон. Поэтому максимальное значение компоненты Z соответствует нижней точке траектории, а значения Y представляют собой разность между тангенциальным ускорением и проекцией g на ось Y телефона. И все эти три компоненты еще имеют дополнительный вклад от ускорения свободного падения, так как оси телефона, как в общем случае, так и в нашем не совпадают с «мировыми». В ходе экспериментов также выяснилось, что физически микросхема акселерометра в нашей модели телефона смещена вдоль оси Y . Если это не учитывать при закреплении телефона на подвесе, то например, части графика по оси Z описывающие противоположные полупериоды колебаний будут отличаться и очень сильно.

Будем считать в первом приближении колебания телефона вместе с физическим маятником-подвесом гармоническими (при увеличении амплитуды колебаний для более точного описания требуется добавлять дополнительные кратные по частоте гармоники). Тогда, задавая положение маятника углом отклонения от вертикали Ψ , имеем

$$\Psi = \Psi_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}).$$

Здесь мы сразу задали начальные условия: в момент времени $t = 0$ отклонение маятника равно амплитудному значению, а скорость равна 0. Далее получаем выражения для угловой скорости и углового ускорения соответственно:

$$\Omega = \Psi_0 \omega \cos(\omega t + \frac{\pi}{2});$$

$$\varepsilon = -\Psi_0 \omega^2 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}).$$

И, наконец, выражения для нормального и тангенциального ускорений, где L – радиус траектории телефона:

$$a_n = \Omega^2 L = (\Psi_0 \omega)^2 \cos^2 \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right); \quad (1)$$

$$a_\tau = \varepsilon L = -\Psi_0 L \omega^2 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right). \quad (2)$$

Для сравнения с графиком, где присутствует ускорение свободного падения, мы должны записать:

$$a_z = g \cos \Psi + a_n = g \cos(\Psi_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})) + L (\Psi_0 \omega)^2 \cos^2 \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right); \quad (3)$$

$$a_y = g \sin \Psi - a_\tau = g \sin(\Psi_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})) + \Psi_0 L \omega^2 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right). \quad (4)$$

Поворот системы координат на любой угол можно представить в виде последовательных поворотов на соответствующие углы вокруг всех трех осей координат. Это же можно сделать с помощью матрицы поворота. Определив по проекциям ускорения свободного падения эти углы в статических положениях маятника, мы преобразовали наши оси координат и получили графики проекций ускорения, как если бы оси Y и Z телефона располагались бы в вертикальной плоскости. Этот результат представлен на рис. 3.

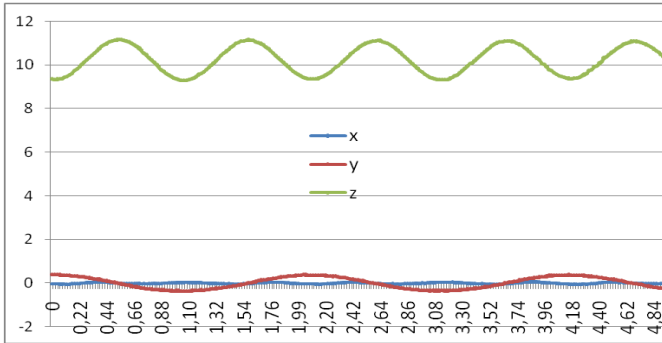


Рис. 3

Для длины подвеса телефона $L = 116$ см, начального угла $\Psi_0 = 21,25^\circ$ и периода колебаний, определенного из графиков $T = 2,07$ с теоретические кривые, рассчитанные по формулам (3) и (4), прекрасно совпали с измеренными.

Исключив расчетами ускорение свободного падения, мы получили результаты, представленные на рис. 4. Наблюдаются незначительные осцилляции на оси X , (достаточно просто скорректировать углы, чтобы их убрать) и видно по графику Z , что микросхема акселерометра не находится на оси проходящей через точку подвеса и центр тяжести маятника.

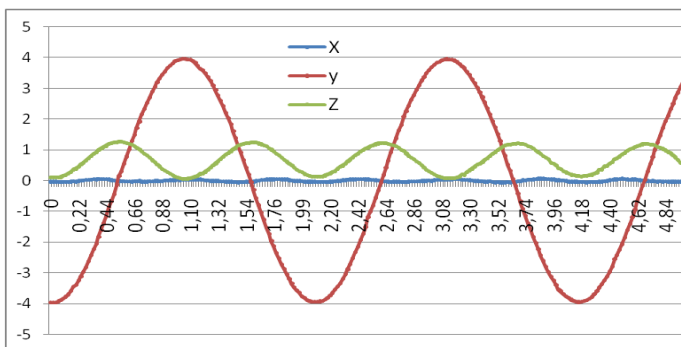


Рис. 4

Далее численное интегрирование позволит рассчитать и положение и скорость точки, где располагается микросхема акселерометра, для любого момента времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельев И.В. Курс физики: Учебник: в 3 т. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1989.

УПРАВЛЯЕМЫЙ ТЕРМОЯДЕРНЫЙ СИНТЕЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ

Д.А. Копылов, А.Ю. Соколов

Научный руководитель – **А.Ю. Соколов**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены наиболее перспективные реакции управляемого термоядерного синтеза, условия и их осуществления, связанные с этим проблемы и перспективы данного способа в качестве источника энергии.

***Ключевые слова:** энергия связи, термоядерные реакции, критерии осуществления, производство энергии, установки.*

CONTROLLED THERMONUCLEAR FUSION AS AN ALTERNATIVE ENERGY SOURCE

D.A. Kopilov, A.Y. Sokolov

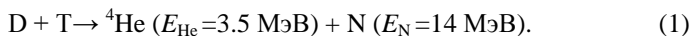
Scientific Supervisor – **A.Y. Sokolov**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

The most promising reactions of nuclear fusion, the conditions and their implementation, the associated problems and prospects of this method as an energy source are considered.

***Keywords:** binding energy, thermonuclear reactions, implementation criteria, energy production, installations.*

Извлечение энергии с помощью управляемого термоядерного синтеза (УТС) основано на том факте, что в результате слияния лёгких ядер, образуется новое ядро, масса которого меньше суммы масс исходных. Вследствие чего, разница их масс выделится в виде энергии, определяемой по формуле Эйнштейна: $E = mc^2$.

Самым лучшим топливом для производства энергии считается дейтерий и тритий (D-T):



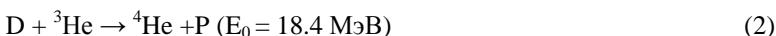
Здесь D – ядро дейтерия, T – ядро трития, ${}^4\text{He}$ – стабильное ядро гелия, N – свободный нейтрон. В скобках обозначена энергия частиц после реакции.

Дейтерий содержится в виде малой примеси в любой воде. Его запасы почти безграничны. Тритий в природе не встречается, так как он радиоактивен и распадается за 12 лет. Одним из способов получения трития является бомбардировка лития нейтронами из реакции (1). Данный процесс может осуществляться прямо в реакторе, за счёт добавления к нему литиевого бланкета. В результате мы получаем ядра трития и гелия, а также энергию, идущую на поддержание температурного баланса в реакторе.



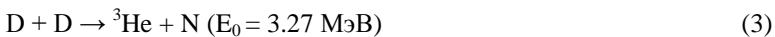
К другим наиболее перспективным термоядерным реакциям относятся:

1) Реакция дейтерия с гелием-3:



Здесь ${}^3\text{He}$ – изотоп гелия с массой равной 3, а P – протон.

2) Дейтериевая, или монотопливная:



Минусом реакций (2) и (3) является то, что они идут при температурах порядка 500 миллионов.

Реакции, в ходе которых не образуется нейтронов, относят к типу «безнейтронных». Их плюсом является отсутствие на выходе нейтронного потока, который уносит значительную часть мощности и порождает наведённую радиоактивность в конструкции реактора. Наведённой радиоактивностью называют радиоактивность веществ, возникающую под действием облучения их ионизирующим излучением, особенно нейтронами. По этой причине сталь становится более хрупкой и нестабильной, из-за чего увеличивается возможность аварии. Сейчас одной из главных задач учёных является создание противорадиационной стали. К главным задачам также относят создание более мощных магнитных полей и сверхпроводников, для увеличения мощности реакторов.

Помимо «безнейтронных» и реакций с нейтронным потоком, существуют также реакции на лёгком водороде или протон-протонные реакции. Именно они идут в звёздах с массой порядка массы Солнца и меньше, но не рассматриваются как перспективное термоядерное топливо, поскольку требуют реактора астрономических размеров для сколько-либо заметного энерговыделения.

УТС осуществляется при одновременном выполнении следующих условий:

1. Температурный критерий.

Необходимая скорость соударения ядер соответствует определённой температуре плазмы:

$$T > 10^8 \text{ К (для реакции D-T).}$$

2. Выполнение критерия Лоусона.

Критерий Лоусона является очень важным для промышленного использования УТС, поскольку он позволяет определить, будет ли термоядерный синтез энергетически выгодным. В этом случае количество выделяющегося тепла в ходе реакции D-T будет равно:

$$(E_{\text{He}} + \eta E_{\text{N}}) \langle \sigma v \rangle n^2 / 4,$$

где $E_{\text{He}} + \eta E_{\text{N}}$ - энергия, возвращающаяся в плазму с одного акта взаимодействия; $\langle \sigma v \rangle n^2 / 4$ - количество актов взаимодействия в единице объёма.

Тогда затраты на нагрев будут равны

$$3kTn/\tau,$$

где $3/2kT$ - энергия, приходящаяся на одну частицу; $2n$ - число частиц на один кубометр после ионизации.

Приравняв их, получим уравнение теплового баланса:

$$(E_{\text{He}} + \eta E_{\text{N}}) \langle \sigma v \rangle n^2 / 4 = 3kTn/\tau,$$

Откуда выражаем условие успешной работы реактора:

$$n\tau > 12kT / ((E_{\text{He}} + \eta E_{\text{N}}) \langle \sigma v \rangle),$$

где n - число частиц, находящихся в единице объёма; τ - время удержания плазмы; η - КПД преобразования выделившейся энергии обратно на нагрев плазмы; $\langle \sigma v \rangle$ - интеграл скоростей реакции частиц в единице объёма.

Для использования УТС в качестве источника энергии необходимо было снизить интенсивность ядерных реакций, а также растянуть их во времени. В тоже время для осуществления самой реакции, необходимо преодолеть кулоновское отталкивание, создаваемое положительно заряженными протонами в ядрах. Самый простой способ - разогнать два лёгких ядра до огромной скорости путём нагрева до температур порядка 100 миллионов и выше, чтобы они сами проскочили барьер. При такой температуре смесь полностью ионизируется, и представляет собой плазму. Плазма удерживается в сосуде в форме бублика магнитным полем сложной конфигурации и разогревается. Данная установка была создана Андреем Сахаровым, Игорем Таммом и Львом Арцимовичем и носит название «токамак». Основной сложностью в этой системе является получение стабильности очень горячей плазмы и избежание её попадания на стенки токамака. Это требует достаточно больших размеров установки и соответственно очень сильных магнитных полей в большом объёме.

Существуют две принципиальные схемы осуществления управляемого термоядерного синтеза: квазистационарные и импульсные сис-

темы. В квазистационарных системах нагрев и удержание плазмы осуществляется магнитным полем при низком давлении и высокой температуре. Для этого применяются реакторы в виде знакомых токамаков, стеллараторов и зеркальных ловушек, которые отличаются конфигурацией магнитного поля. В импульсных системах используют метод кратковременного нагрева небольших мишеней, содержащих дейтерий и тритий, сверхмощными лазерными лучами или пучками высокоэнергичных частиц, например ионов и электронов, для вызова последовательности термоядерных микровзрывов. Первый тип термоядерных реакторов намного лучше разработан, чем второй. Среди реакторов первого типа более продвинутыми считаются токамаки.

В данный момент на юге Франции осуществляется международный проект под названием ITER (от лат. «*путь*»). Это самая огромная экспериментальная установка типа токамак в мире, в создании которой задействовано 35 стран мира. Его строительство ITER стартовало в 2007 году, и на данный момент планируется завершиться в 2025 году. Его стоимость уже насчитывает, по меньшей мере, 19 млрд евро. Планируется, что данная установка расширит возможности исследования плазмы и процессов УТС, но не будет способна решать технологические задачи, связанные с промышленным производством энергии. Для этого в 2017 году параллельно началось проектирование международного реактора пятого поколения, имеющего условное название ДЕМО. Согласовано, что он будет строиться в Японии. Окончания его строительства следует ожидать к 2043 году. При успешных результатах, появления первой промышленной термоядерной электростанции можно ожидать к 2048 году, то есть к столетию со дня начала работ по УТС.

В завершение хотелось бы сказать, что УТС имеет безграничный энергетический потенциал, поскольку основным топливом для него служит водород, гелий и их изотопы, массовая доля которых во вселенной составляет около 74 и 25 % соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тамм И.Е.* Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций / И.Е. Тамм, А.Д. Сахаров. М.: Изд-во АН СССР. 1958. Т.1. С. 3–41.
2. *Днестровский Ю.Н.* Физика Плазмы / Ю.Н. Днестровский, А.Ю. Днестровский, С.Е. Лысенко. 2005. Т. 31. С. 579.
3. *Днестровский Ю.Н.* Проблемы управляемого термоядерного синтеза (УТС) // Материалы Междунар. конф. «Путь в будущее – наука, глобальные проблемы, мечты и надежды». 26–28 ноября, 2007. М.: Ин-т приклад. математики им. М.В. Келдыша РАН.

УДК 51-8

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ НОНОГРАММ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛОГИЧЕСКИХ ПРАВИЛ

И.Н. Московкина, А.В. Николаев

Научный руководитель – **А.В. Николаев**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Рассматривается алгоритм решения нонограмм, основанный на применении логических правил.

Ключевые слова: *нонограммы, логические правила, поиск в глубину.*

NONOGRAMS SOLUTION ALGORITHM BASED ON THE LOGICAL RULES

I.N. Moskovkina, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – **A.V. Nikolaev**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

An algorithm of nonograms solutions based on the application of logical rules is considered.

Keywords: *nonogram, logical rules, depth-first search.*

Общее описание

Японский кроссворд, также называемый нонограммой, очень распространенная игра не только в Японии, но и по всему миру. Нахождение решения данной головоломки является NP-полной задачей. На входе игроку предлагается незаполненное клетчатое поле с параметрами для каждой строки и каждого столбца. Решением задачи считается рисунок, который будет расположен на этом поле и представляет собой комбинацию закрашенных и пустых клеток.

Правила решения

По краям поля располагаются цифры, используя которые, игрок принимает решения о закрашивании клеток. Эти цифры отражают количество закрашенных групп и клеток в группах в соответствующих стро-

ках / столбцах (рис.1). Например, если вы видите цифры 2 3 2, то сначала будет закрашены две клетки подряд, затем три клетки подряд и в конце две клетки подряд. В классических черно-белых нонограммах между закрашенными группами обязательно должно быть хотя бы одно пустое, не закрашенное поле. В некоторых случаях нонограммы могут иметь несколько возможных вариантов решения. Но даже тогда считается, что нонограмма имеет только одно верное решение – то, что загадал составитель. В таких случаях, другие возможные ответы чаще всего представляют собой неупорядоченный набор клеток.

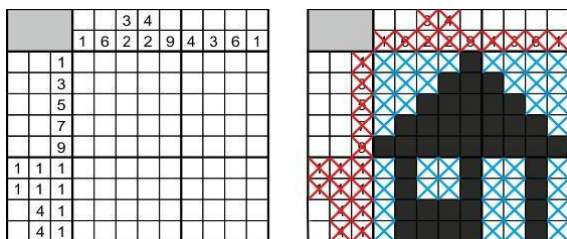


Рис. 1. Пример нонограммы и ее решения

Алгоритм решения нонограмм с применением логических правил

В японских кроссвордах обычно сначала закрашиваются те клетки, которые можно определить сразу. Остальные клетки закрашиваются по мере решения. Описываемый алгоритм решения нонограмм основан именно на этом факторе и состоит из двух частей. Первая часть – использование логических правил с целью определения состояния максимально возможного количества клеток. Во второй части используется алгоритм поиска в глубину для определения оставшихся клеток. Кроме того, для ускорения поиска в глубину применяется метод ветвей и границ.

Логические правила

Min-Quan Jing, Chiung-Hsuenh Yu, Hui-Lung Lee и Ling-Hwei Chen в 2009 году выделили 11 правил [1], используя которые можно заполнить часть нонограммы, а в некоторых случаях и весь кроссворд. Эти правила можно разделить на три части. Первая часть правил определяет, какие клетки будут однозначно закрашены, а какие пусты. Вторая часть правил определяет диапазон размещения групп клеток, а третья – определяет и клетки, и диапазон. Каждое правило сначала применяется ко всем строкам, затем ко всем столбцам. В самом начале все клетки считаются неизвестными и будут помечаться пустыми или закрашенными по ходу проверки правилами. В некоторых итерациях возможно только уточнение диапазона размещения групп клеток. Таким образом, не в каждой итера-

ции обязательно определяются неизвестные клетки. Если в итерации не меняется диапазон групп и не определяются неизвестные клетки, то использование логических правил приостанавливается, т.к. и в последующих итерациях изменений не последует. Все правила одинаково подходят и для строк, и для столбцов. Определение места, на котором может размещаться группа клеток, играет важную роль в решении. Возможные позиции группы клеток j обозначаются r_{js} и r_{je} (рис. 2), что отражает начальную и конечную позиции группы соответственно.



Рис. 2 Минимальный и максимальный варианты расстановки

Диапазон размещения

Точная оценка диапазона размещения групп клеток поможет быстрее решить кроссворд [2]. Размер строки обозначим n , а количество групп клеток в строке – k . Клетки строки пронумерованы с нуля. Таким образом, индекс первой клетки равен 0, а последней – $(n - 1)$. Для первой и последней расстановок группы клеток и равны 0 и соответственно. Для каждой группы клеток r_{js} и r_{je} начальные данные высчитываются по следующим формулам:

$$r_{js} = \sum_{i=1}^{j-1} (LB_i + 1), \forall j = 2, \dots, k$$

$$r_{je} = (n - 1) - \sum_{i=j+1}^k (LB_i + 1), \forall j = 1, \dots, k - 1$$

$$r_{ke} = n - 1$$

LB_i в данном случае – это длина i -й группы клеток.

Поиск в глубину

После первого этапа кроссворд не всегда решен полностью. Если некоторые клетки все еще неизвестны, необходимо перейти ко второму этапу. Т.к. поиск в глубину рассматривает все возможные варианты, то мы можем быть уверены, что решение будет найдено. Для повышения скорости обработки воспользуемся методом ветвей и границ. Следует отметить, что для построения дерева берутся параметры строки. Таким образом, каждый уровень дерева является возможным решением соответствующей строки (рис. 3). Используем первое возможное решение первой строки и с помощью информации о столбцах проверяем его. Затем по такому же принципу проверяются остальные строки. Если в строке нет

возможного решения, то мы пропускаем все узлы в данной ветке и пробуем следующее возможное решение.

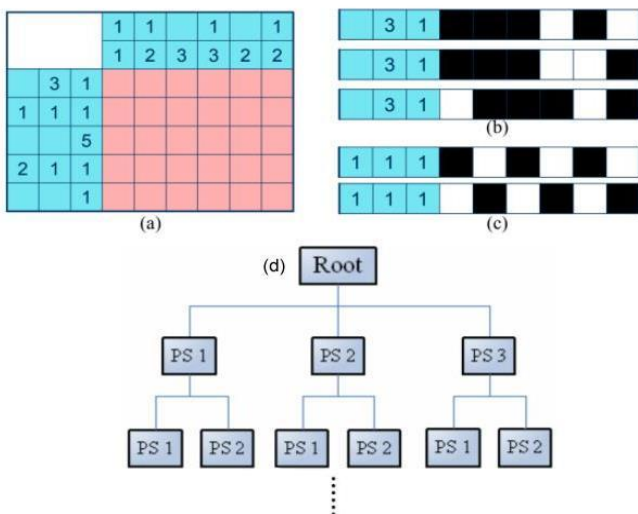


Рис. 3. Задача (а), возможные варианты первой строки (b), возможные варианты второй строки (с), пример дерева для данной задачи (d)

Заключение

Применение логических правил частично заполняет кроссворд и сужает возможный диапазон расположения закрашенных ячеек, что сокращает количество итераций алгоритма поиска в глубину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chiung-Hsueh Yu*. Solving Japanese puzzles with logical rules and depth first search algorithm / *Chiung-Hsueh Yu, Hui-Lung Lee, Ling-Hwei Chen* // *Applied intelligence*. 2011. № 35. С. 18-31
2. An Efficient Approach to Solving Nonograms / *I.-Chen Wu, Der-Johng Sun, Lung-Ping Chen, Kan-Yueh Chen, Ching-Hua Kuo, Hao-Hua Kang, Hung-Hsuan Lin* // *IEEE Transactions on Computational Intelligence and AI in Games*. 2013. № 5. С. 251-264.

О ГРУППАХ С ПОЧТИ БОЛЬШИМ ХАРАКТЕРОМ

А.А. Никитина

Научный руководитель - **С.С. Поисеева**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

Рассматривается конечная G группа порядка $|G| > 3$ с неприводимым характером степени $\Theta(1)$, удовлетворяющая условию $c\Theta(1)^2 \geq |G|$, при $2 < c \leq 3$.

***Ключевые слова:** конечные группы, неприводимые характеры конечных групп.*

ABOUT FINITE GROUPS WITH ALMOST LARGE IRREDUCIBLE CHARACTER

A.A. Nikitina

Scientific Supervisor – **S.S. Poiseeva**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University

The paper examines a finite group G of order greater than three with irreducible character Θ satisfying the condition $c\Theta(1)^2 \geq |G|$, when $2 < c \leq 3$.

***Keywords:** finite groups, irreducible characters of finite groups.*

Работа посвящена изучению конечной группы G порядка больше трех, обладающей таким неприводимым характером Θ , что $3\Theta(1)^2 \geq |G| > 2\Theta(1)^2$, которая была названа $ALC(\Theta)$ -группой (от английского “AlmostLargeCharacter” – группой с почти большим неприводимым характером), выделению некоторых свойств $ALC(\Theta)$ -групп.

Сформулируем некоторые свойства $ALC(\Theta)$ -групп, в виде следующих лемм:

Лемма 1. Пусть G является $ALC(\Theta)$ -группой. Тогда таких характеров Θ у $ALC(\Theta)$ -группы G не больше двух.

Лемма 2. Если G - $ALC(\Theta)$ -группа, то характер Θ является точным.

Лемма 3. Пусть G является $ALC(\Theta)$ -группой. Если порядок $ALC(\Theta)$ -группы не является степенью простого числа 3, то $|Z(G)| \leq 2$.

Ниже будут сформулированы результаты об $ALC(\Theta)$ -группах с неприводимым характером Θ степени p , p - простое.

Теорема. Пусть G - $ALC(\Theta)$ -группа, с неприводимым характером Θ степени p (p - простое число). Тогда либо $G \cong C_2 \times R$, где R - группа Фробениуса порядка $p(p+1)$ и $p=2^b-1$ - простое число Мерсенна, где $b \in \mathbb{N}$, либо $G \cong Q \rtimes C_p$ и $|Q| = 2p + 1$ - простое число, либо $|G| = 12$ и $p = 2$, либо $|G| = 27$ и $p = 3$, либо $G \cong A_5$.

Для дополнительных вычислений была использована система GAP [4] компьютерной алгебры. С помощью GAP составлен список конечных групп с почти большим неприводимым характером до 3403 порядка, а также построены таблицы характеров некоторых $ALC(\Theta)$ -групп.

Представим таблицы характеров некоторых $ALC(\Theta)$ -групп с неприводимым характером Θ степени p (p - простое число).

$$1. G = C_3 \rtimes C_4.$$

$$|G| = 12 = 2^2 \cdot 3,$$

$$\Theta(1) = 2, \text{ где } a = -\varepsilon_4 = -\sqrt{-1} = -i.$$

Таблица 1

	$ G $ 1A	4 4A	$ G $ 2A	6 3A	4 4B	6 6A
χ_1	1	1	1	1	1	1
χ_2	1	-1	1	1	-1	1
χ_3	1	a	-1	1	$-a$	-1
χ_4	1	$-a$	-1	1	a	-1
χ_5	2	0	-2	-1	0	1
χ_6	2	0	2	-1	0	-1

$$2. G = C_2 \times A_4.$$

$$|G| = 24 = 2^3 \cdot 3,$$

$$\Theta(1) = 3, \text{ где } a = \xi_3^2 = \frac{-1-\sqrt{-3}}{2},$$

Таблица 2

	$ G $ 1A	$ G $ 2A	6 3A	8 2B	6 6A	8 2C	6 3B	6 6B
χ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
χ_2	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
χ_3	1	-1	a	1	$-a$	-1	\bar{a}	$-\bar{a}$
χ_4	1	-1	\bar{a}	1	$-\bar{a}$	-1	a	$-a$
χ_5	1	1	a	1	a	1	\bar{a}	\bar{a}
χ_6	1	1	\bar{a}	1	\bar{a}	1	a	a
χ_7	3	-3	0	-1	0	1	0	0
χ_8	3	-3	0	-1	0	-1	0	0

$$3. G = C_{11} \rtimes C_5.$$

$$|G| = 55 = 5 \cdot 11,$$

$$\theta(1) = 5, \text{ где } a = \varepsilon_5^4, b = \varepsilon_5^3, c = \varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{11}^6 + \varepsilon_{11}^7 + \varepsilon_{11}^8 + \varepsilon_{11}^{10} = \frac{-1 - \sqrt{-11}}{2}.$$

Таблица 3

	G 1A	5 5A	11 11A	5 5B	11 11B	5 5C	5 5D
χ_1	1	1	1	1	1	1	1
χ_2	1	a	1	b	1	\bar{b}	\bar{a}
χ_3	1	b	1	\bar{a}	1	a	\bar{b}
χ_4	1	\bar{b}	1	a	1	\bar{a}	b
χ_5	1	\bar{a}	1	\bar{b}	1	b	a
χ_6	5	0	c	0	\bar{c}	0	0
χ_7	5	0	\bar{c}	0	c	0	0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казарин Л.С. О конечных группах с большой степенью неприводимого характера / Л.С. Казарин, С.С. Поисеева // Моделирование и анализ информационных систем. Якутск, 2015. С. 483-499.
2. Поисеева С.С. О строении конечных групп большим неприводимым характером степени p^2q // Математические заметки СВФУ. Якутск, 2016. С. 81-90.
3. Atlas of finite groups: maximal subgroups and ordinary characters for simple groups / J.H. Conway, S.P. Curtis, S.P. Norton, R.A. Parker, R.A. Wilson. Oxford: Clarendon Press, 1985. 294 с.
4. GAP—Groups, Algorithms and Programming. Version 4.9.1 2008. / Aachen, St. Andrews. Режим доступа: <http://www.Gap-system.org>.
5. Поисеева С.С. Группы с ограничениями на степени неприводимых характеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.01.06: защищена 06.04.18; утв. 13.08.18 / Поисеева Саргылана Семеновна. М., 2018. 98 с.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНОЙ ИЗОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ИЗОТРОПНОГО РАССЕЯНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКОЙ НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПРОВОЛОКИ

Д.Н. Романов, И.А. Кузнецова

Научный руководитель – **И.А. Кузнецова**, д-р физ.-мат. наук

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

В данной работе получено аналитическое выражение для высокочастотной электропроводности тонкой полупроводниковой проволоки с диэлектрическим ядром. Предполагается, что на границе электроны испытывают зеркально-диффузный характер рассеяния. Изоэнергетическая поверхность полупроводника обобщается на случай эллипсоида вращения, ось вращения которого совпадает с осью проволоки. В расчётах электропроводности не учитывается механизм рассеяния носителей заряда в объёме (время релаксации не зависит ни от энергии, ни от направления). Проведён анализ зависимости модуля и аргумента электрической проводимости от эффективной поперечной массы.

***Ключевые слова:** функция распределения, уравнение Больцмана, электропроводность, тонкая неоднородная проволока, эллипсоидальная поверхность Ферми, диффузные граничные условия, изотропное рассеяние электронов.*

THE EFFECT OF THE ELLIPSOIDAL CONSTANT-ENERGY SURFACES AND ISOTROPIC DISSIPATION ON THE CONDUCTIVITY OF IN HOMOGENEOUS THIN SEMICONDUCTOR WIRE

D.N. Romanov, I.A. Kuznetsova

Scientific Supervisor – **I.A. Kuznetsova**, Doctor of Physics
and Mathematics

P.G. Demidov Yaroslavl State University

An analytical expression for the high-frequency electrical conductivity of a thin semiconductor wire with a dielectric core is obtained. The electrons experience mirror-diffuse scattering at the boundary is assumed. The constant-energy surface of a semiconductor is generalized to the case of an ellipsoid of rotation whose axis of rotation

coincides with the axis of the wire. The mechanism of charge carrier scattering in the volume is not taken into account in the conductivity calculations (the relaxation time does not depend on either energy or direction). The dependence of the module and the electrical conductivity argument on the effective transverse mass is analyzed.

Keywords: *distribution function, Boltzmann equation, electrical conductivity, thin inhomogeneous wire, ellipsoidal Fermi surface, diffuse boundary conditions, isotropic electron scattering.*

Уменьшение характерных размеров транзисторов в полупроводниковых интегральных схемах приводит к повышению их быстродействия, однако накладывает ограничения на металлические соединительные линии. В случае, когда линейный размер образца становится сравнимым с длиной свободного пробега носителей заряда, возникают классические размерные эффекты, обуславливающие рост сопротивления проводящего элемента, и как следствии нагрев образцов. В последние годы проведено исследование на вольфрамовых тонких плёнках [1]. Анализ показал, что удельное сопротивление малых металлических плёнок зависит от направления, если даже объёмное сопротивление изотропно и электронное сечение рассеяние не зависит от импульса, поверхностной ориентации и направления переноса. В работе [2] сообщается, что основной причиной анизотропии является несферическая поверхность Ферми. Таким образом, уменьшить сопротивление тонкопленочного образца можно с помощью изменения его кристаллической ориентации.

Рассматривается длинная цилиндрическая проволока длиной L , состоящая из диэлектрического ядра радиусом R_1 , окружённого полупроводниковой оболочкой радиусом R_2 (считаем, что $L \gg R_2$), к концам которой приложено переменное электрическое напряжение частотой ω . Направление электрического поля \mathbf{E} совпадает с осью цилиндра. Скин-эффект не учитывается (предполагается, что $R_2 < \delta$, δ – глубина скин-слоя). На соотношение между радиусом проволоки R_2 и длиной свободного пробега носителей заряда λ ограничений не накладывает.

Ось тонкой проволоки совпадает с осью Z , соответственно, две другие оси (X, Y) направлены перпендикулярно боковой поверхности. В данной работе изоэнергетическая поверхность – эллипсоид вращения, ось вращения которого совпадает с осью Z , поэтому энергия носителей заряда определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{m_{\perp} v_{\perp}^2}{2} + \frac{m_{\parallel} v_{\parallel}^2}{2},$$

где m_{\perp}, m_{\parallel} – поперечная (перпендикулярно оси Z) и продольная (параллельно оси Z) эффективные массы квазичастицы.

Расчёт электропроводности проволоки осуществляется через функцию распределения электронов (дырок) в проволоке, предполагая внешнее электрическое поле достаточно слабым,

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = f_0(\varepsilon) + f_1(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = f_0(\varepsilon) + f_1(\mathbf{v}, \mathbf{r})\exp(-i\omega t),$$

где \mathbf{v} и \mathbf{r} – соответственно скорость и радиус-вектор квазичастицы, f, f_0, f_1 – соответственно неравновесная, равновесная и неравновесная добавка к функции распределения.

Неравновесную функцию распределения находим из кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации:

$$-i\omega f_1 + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + e(\mathbf{v}\mathbf{E}) \frac{\partial f_1}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_1}{\tau}.$$

с учётом зеркально-диффузных граничных условий на внутренней (R_1) и внешней (R_2) границ полупроводникового слоя[3]:

$$f_{11}(\mathbf{r}_\perp, \mathbf{v}_\perp, \mathbf{v}_\parallel) = q_1 f_{11}(\mathbf{r}_\perp, \mathbf{v}'_\perp, \mathbf{v}_\parallel) \text{ при } \begin{cases} |\mathbf{r}_\perp| = R_1, \\ \mathbf{r}_\perp \mathbf{v}_\perp > 0, \end{cases}$$

$$f_{12}(\mathbf{r}_\perp, \mathbf{v}_\perp, \mathbf{v}_\parallel) = q_2 f_{12}(\mathbf{r}_\perp, \mathbf{v}'_\perp, \mathbf{v}_\parallel) \text{ при } \begin{cases} |\mathbf{r}_\perp| = R_2, \\ \mathbf{r}_\perp \mathbf{v}_\perp < 0, \end{cases}$$

где \mathbf{r}_\perp и \mathbf{v}_\perp – соответственно компоненты радиус-вектора электрона \mathbf{r} и скорости \mathbf{v} в плоскости, перпендикулярной оси симметрии неоднородной проволоки, \mathbf{v}'_\perp – вектор скорости, который при зеркальном отражении переходит в вектор \mathbf{v}_\perp ; \mathbf{v}_\parallel – составляющая скорости электрона вдоль оси проволоки; q_1 и q_2 – коэффициенты зеркальности внутренней и внешней поверхностей слоя. Случай $\mathbf{r}_\perp \mathbf{v}_\perp > 0$ ($\mathbf{r}_\perp \mathbf{v}_\perp < 0$) соответствует движению электронов от ядра (к ядру).

Полученная функция распределения используется для расчёта плотности тока:

$$\mathbf{j} = en\langle \mathbf{v} \rangle = e \int \mathbf{v} f \frac{2d^3(mv)}{h^3} = 2e \frac{m_\perp^2 m_\parallel}{h^3} \int \mathbf{v} f_1 d^3v.$$

Удельная электропроводность σ находится из локального закона Ома:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$

Отдельно стоит отметить, что в расчётах не учитывается механизм рассеяния, то есть время релаксации $\tau = \text{const}$ не зависит ни от энергии, ни от направления.

Окончательный вид для электропроводности имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \Sigma(x_0, y_0, q_1, q_2, k_{\perp}, K), \quad \sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m_0},$$

$$\Sigma(x_0, y_0, q_1, q_2, k_{\perp}, K) = \frac{x_0 k_{\perp}^2}{z_0} \left(1 - \frac{4}{\pi(1-K^2)} \int_K^1 \xi d\xi \int_0^{\infty} \rho e^{-\rho^2} d\rho \times \right.$$

$$\times \left\{ \int_{\alpha_0}^{\pi-\alpha_0} \frac{(1-q_2) \exp\left(-\frac{z_0 \psi}{\rho}\right)}{1-q_2 \exp\left(-\frac{z_0 \psi_0}{\rho}\right)} d\alpha + \right.$$

$$+ \int_{\pi-\alpha_0}^{\pi} \frac{1-q_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{z_0 \eta_0}{\rho}\right) + q_2 \exp\left(-\frac{z_0 \eta_0}{\rho}\right) \right)}{1-q_1 q_2 \exp\left(-\frac{2z_0 \eta_0}{\rho}\right)} \exp\left(-\frac{z_0 \psi}{\rho}\right) d\alpha +$$

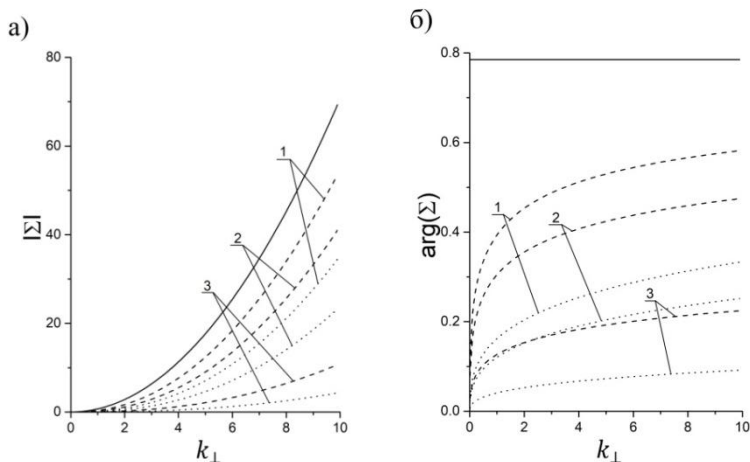
$$\left. + \int_0^{\alpha_0} \frac{1-q_2 \left(1 - \exp\left(-\frac{z_0 \eta_0}{\rho}\right) + q_1 \exp\left(-\frac{z_0 \eta_0}{\rho}\right) \right)}{1-q_1 q_2 \exp\left(-\frac{2z_0 \eta_0}{\rho}\right)} \exp\left(-\frac{z_0 \eta}{\rho}\right) d\alpha \right\}.$$

$$m_0 = \sqrt[3]{m_{\perp}^2 m_{\parallel}}, \quad v_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m_0}}, \quad k_{\perp} = \frac{m_{\perp}}{m_0}, \quad K = \frac{R_1}{R_2},$$

$$x_0 = \frac{R_2}{\lambda}, \quad y_0 = \frac{\omega R_2}{v_0}, \quad z_0 = x_0 - iy_0, \quad \alpha_0 = \arccos \left(1 - \frac{K^2}{\xi^2} \right)^{1/2}.$$

Здесь x_0 – безразмерный радиус проволоки; y_0 – безразмерная частота электрического поля, k_{\perp} – безразмерные поперечная эффективная масса.

При постоянной концентрации рост поперечной эффективной массы m_{\perp} сопровождается снижением продольной эффективной массы m_{\parallel} .



**Рис. 1. Зависимость модуля (а) и аргумента (б) безразмерной проводимости Σ от безразмерной поперечной эффективной массы k_{\perp} при $x_0 = 0.1, y_0 = 0.1$.
 Сплошные, пунктирные и точечные кривые: $q_1 = q_2 = 1$; $q_1 = 0.4, q_2 = 0.6$; $q_1 = q_2 = 0$ соответственно. Кривые 1 – $K = 0$; 2 – $K = 0.5$; 3 – $K = 0.95$**

Уменьшение продольной эффективной массы приводит к возрастанию скорости носителей заряда и модуля и аргумента проводимости проволоки, а увеличение поперечной эффективной массы – к снижению интенсивности поверхностного рассеяния, что также увеличивает удельную электрическую проводимость как по модулю, так и по аргументу (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Choi D. On the potential of tungsten as next-generation semiconductor interconnects / D. Choi, B. Katayun // Electron. Mater. Lett. 2017. V. 13, № 5. P. 449-456.
2. Zheng, P. The anisotropic size effect of the electrical resistivity of metal thin films: Tungsten / P. Zheng, D.l Gall // J. App. Phys. 2017. V. 122. P. 135301.
3. Кузнецова И.А. Влияние граничных условий на электропроводность тонкой цилиндрической проволоки / И.А. Кузнецова, О.В. Савенко, А.А. Юшканов // Микроэлектроника. 2016. Т. 45, № 2. С. 126-134.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ ВЕЙВЛЕТ–АНАЛИЗА В ЗАДАЧАХ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Е.И. Сидорова, С.Б. Московский, А.Н. Сергеев

Научные руководители – **С.Б. Московский**, д-р физ.-мат. наук,
профессор; **А.Н. Сергеев**, ст. преподаватель

Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова

Рассматривается численное исследование влияния на качество шумоподавления параметра трешолдинга и способы пороговой обработки. Разработаны программы для обработки экспериментальных данных на основе алгоритмов вейвлет-анализа

***Ключевые слова:** дискретный алгоритм вейвлет преобразований, пакетная обработка, глобальный порог, адаптивный порог.*

ALGORITHMS STUDY OF WAVELET ANALYSIS FOR EXPERIMENTAL DATA PROCESSING

E.I. Sidorova, S.B. Moscovskiy, A.N. Sergeev

Scientific Supervisor - **S.B. Moscovskiy**, Doctor of Physics
and Mathematics, Professor; **A.N. Sergeev**, Senior Lecturer

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The numerical study of the effect on the quality of noise reduction of the thresholding parameter and methods of threshold processing are considered. Programs for processing experimental data on the basis of wavelet analysis algorithms are developed.

***Keywords:** discrete wavelet transform algorithm, batch processing, global threshold, adaptive threshold.*

В отличие от традиционно применяемого при анализе данных преобразования Фурье, результаты, полученные с помощью вейвлет-анализа, зачастую обладают большей информативностью и способны непосредственно обрабатывать такие особенности данных, которые при традиционном подходе анализировать затруднительно. Вейвлет-преобразование привносит в обработку данных дополнительную степень свободы.

Многие задачи, требующие обработки значительного объема данных, возникают в экспериментах физики высоких энергий. Характерной их особенностью являются большая множественность событий и высокий уровень шума.

Внедрение в механизмы обработки данных методов вейвлет-анализа наглядно показывает их способность комплексно подходить к решению задач. Наиболее известны применения вейвлет-анализа для подавления шума [1]. Одним из методов обработки зашумленного сигнала является трешолдинг.

В качестве материала для обработки были взяты данные образца, полученные на дифрактометре ARLX`TRA. Образец представляет из себя титановую фольгу с напыленными на ней оксидами ванадия. Исходная дифрактограмма представлена на рис. 1.

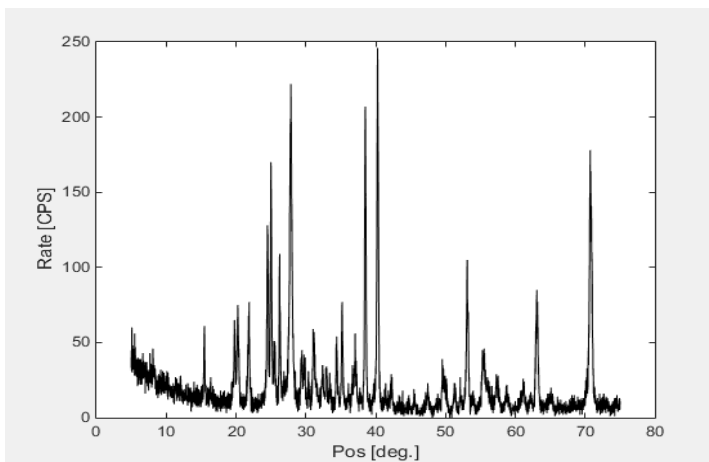


Рис. 1. Дифрактограмма «VanadiumOxide»

Как видно из рис.1, изначальный спектр сильно зашумлен. Главной задачей является численное исследование влияния на качество шумоподавления больших параметров трешолдинга и способов пороговой обработки, что поможет найти лучший набор параметров для алгоритма трешолдинга [2]. Основным критерием оценки будет являться относительное среднеквадратичное отклонение (СКО) шума.

Алгоритм ТШ-1. Первый и самый простой из них – это применение параметров по умолчанию. Эта процедура реализуется следующими функциями [2]:

```
[thr, sorh, keepapp]=ddencmp('den', 'wv', s);  
[sd, cd, ld, p0, pl2]=wdencmp('gbl', s, wname, N, thr, sorh, keepapp).
```

Первая задает параметры по умолчанию:

- глобальный порог , где L – длина сигнала; E – уровень шума;
- аппроксимирующие коэффициенты не подвергаются ТШ ($keepapp=1$);
- «мягкий» пороговый метод ($sorh='s'$).

Вторая, используя полученные параметры, производит очистку сигнала заданным вейвлетом (переменная $wname$).

Алгоритм ТШ-2. Следующим был рассмотрен алгоритм определения порога по стратегии Бирге-Массарта. Его применение сводится к отбрасыванию на i -том уровне всех коэффициентов, кроме n_i самых больших. Их число определяется выражением

$$n_i = \frac{m}{(j+2-i)^\alpha},$$

где j – уровень разложения, m и α параметры.

В MATLAB операция вычисления порога и последующей обработки имеет вид [2]:

$[c, l]=wavedec(s, N, wname)$;

$[thr, nkeep]=wdenlim(c, l, alpha, m)$;

$[sd, cd, ld, p0, pl2]=wdenomp('lvd', s, wname, N, thr, sorh)$.

Наилучшего результата удастся добиться при применении «мягкого» порогового метода и значениях параметров $\alpha=1,5$, $m=2L(1)$ ($L(1)$ – число коэффициентов на первом уровне разложения).

Алгоритм ТШ-3. Еще один вариант обработки использует адаптивный порог, который задаётся путём выбора критерия оценки R в качестве которых используются:

- 1) $rigsure$ – адаптивный порог, использующий принцип Штейна несмещённой оценки риска;
- 2) $sqtwolog$ – порог, аналогичный используемому по умолчанию;
- 3) $heursure$ – эвристический вариант порога;
- 4) $minimaxi$ – минимаксный порог.

Решающая программная функция алгоритма имеет вид

$sd=wden(s, R, sorh, scal, N, wname)$

Переменная $scal$ определяет тип перемасштабирования шума, которое применяется в случае отклонения его структуры от модели "белого" в интервале $[0, 1]$. Параметр имеет следующие текстовые значения:

- 1) $'one'$ – без масштабирования;
- 2) $'sln'$ – перемасштабирование с использованием единственной оценки уровня шума на основании коэффициентов разложения первого уровня;

3) '*mln*' – перемасштабирование с использованием оценок уровня шума, зависящих от уровня.

Из всех критериев R в алгоритме ТШ-3, наиболее подходящим для нашей задачи оказался минимаксный. Логарифмический критерий практически полностью аналогичен тому, что используется по умолчанию. Критерии эвристический и '*rigsure*' для нашего сигнала не имеют различий и дают результат гораздо более зашумленный, чем при использовании минимаксного. Что касается типа перемасштабирования шума, оптимальным решением будет использовать *sln*-перемасштабирование, так как *mln* искажает исходную форму пиков, а обработка без применения масштабирования дает неудовлетворительный результат.

Из всех рассмотренных способов выбора порога, наиболее подходящим для нашей задачи оказался алгоритм адаптивного трешолдинга с минимаксным критерием оценки и использованием перемасштабирования шума на основе коэффициентов первого уровня разложения.

Обработка вейвлетом Добеши [3] с использованием этого порога позволила избавиться от большей части шума без образования лишних изгибов и искажения формы пиков. Это дает возможность более точно различить локальные особенности сигнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астафьева Н.М. Вейвлет-анализ: Основы теории и примеры применения // Успехи физических наук. 1996. Т.166, №11. С. 1145-1170.
2. Обидин М.В. Вейвлеты и адаптивный трешолдинг / М.В. Обидин, А.П. Серебровский // Информационные процессы. 2013. Т. 13, № 2. С. 91–99.
3. Малла С. Вейвлеты в обработке сигналов. М.: Мир, 2005. 671 с.

УДК 519.178

ОЦЕНКА ДЛИНЫ ПУТИ ДЛЯ ГРАФОВЫХ АЛГОРИТМОВ ПОСТРОЕНИЯ ЛАБИРИНТОВ

А.Д. Торопова, А.В. Николаев

Научный руководитель – **А.В. Николаев**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова

Рассматриваются основные графовые алгоритмы построения остовного дерева и их переложение на задачу построения лабиринта на сетке. Для лабиринтов обходом в глубину ищется выход и сравнивается средняя длина пути.

***Ключевые слова:** лабиринт, алгоритм Краскала, алгоритм Прима, обход в глубину*

ESTIMATION OF THE PATH LENGTH FOR MAZE-MAKING GRAPH ALGORITHMS

A.D. Toropova, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – **A.V. Nikolaev**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The paper describes the use of basic graph algorithms for maze-making. The path from the entrance to the exit is searched and compared statistically for different mazes.

***Keywords:** maze, Prim's algorithm, Kruskal's algorithm, DFS.*

Любой лабиринт на сетке можно рассмотреть в виде графа, а нахождение маршрута от входа к выходу – задачей кратчайшего пути между двумя вершинами. Тогда переосмыслив некоторые графовые алгоритмы, можно получить соответствующие алгоритмы построения лабиринтов.

Существует два основных алгоритма построения остовного дерева: алгоритм Краскала и алгоритм Прима. Для их применения необходимо выделить вершины – клетки, и каждому ребру, то есть стенке между соседними клетками, присвоить вес. Поскольку стенки делятся на два бло-

ка: сохраняющие ацикличность (равнозначны между собой) и создающие цикл, значение веса приравнивается либо единице, либо бесконечному значению. Изначально в лабиринте установлены все стенки (каждая вершина принадлежит своей собственной компоненте связности), а добавление ребра будет соответствовать удалению стенки между клетками [1].

Алгоритм Краскала строит остовное дерево, последовательно добавляя отсортированные по весу рёбра и отслеживая ацикличность компонент связности. Для построения лабиринта можно хранить допустимые для удаления стенки в общем множестве. Поскольку все они являются рёбрами минимального веса, выбирается любое случайное ребро, и две компоненты связности лабиринта, которые оно разделяло, объединяются в одну. Если в процессе выявляются рёбра, теперь разделяющие клетки связной части лабиринта, они удаляются из множества – это гарантирует ацикличность графа и позволяет не сортировать множество ребёр, заведомо удаляя из него ребра бесконечно большого веса. Процесс построения отображён на рис. 1.

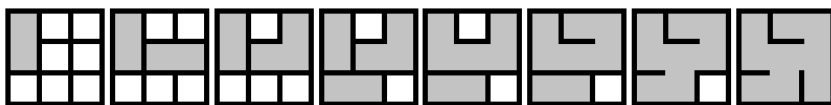


Рис. 1. Этапы построения лабиринта алгоритмом Краскала

Алгоритм заканчивается, когда в множестве не остаётся допустимых для удаления рёбер, то есть когда все клетки лабиринта становятся связанными. Алгоритм работает $O\left(\frac{T+E}{2} * \log\left(\frac{T+E}{2}\right)\right)$, где E – количество клеток на поле, T – количество стенок клеток. Для квадратного клетчатого поля 100×100 – порядка $3 * 10^5$ действий.

Алгоритм Прима строит остовное дерево от начальной вершины, постепенно наращивая текущую компоненту связности минимальным ребром. Применяя этот подход для построения лабиринта, первым делом выбирается начальная вершина – любая клетка поля. Создается множество крайних вершин – клетки, у которых ещё есть соседние, не присоединённые к текущему лабиринту клетки [2].

На каждом этапе равновероятно выбирается любая внешняя (инцидентная клетке из множества крайних вершин) стенка лабиринта и удаляется – так к лабиринту присоединяется новая клетка. Поскольку у её соседей она могла быть единственной соседней не присоединённой к лабиринту клеткой, необходимо проверить все её смежные клетки и, если теперь они полностью лежат внутри лабиринта, удалить из множества. Процесс построения отображён на рис. 2.



Рис. 2. Этапы построения лабиринта алгоритмом Прима

Процесс завершается, когда множество крайних вершин становится пусто. Алгоритм работает $O(E * (\log(\frac{T * E}{2}) + T))$. Для квадратного клетчатого поля 100×100 требуется порядка $2 * 10^5$ действий.

Строить лабиринт можно не только в виде остовного дерева, но и имитируя обход поля. Поиск в ширину частично присутствует в алгоритме Прима. Поиск в глубину идёт вглубь графа максимально, насколько это возможно, по пути отмечая вершины. Уткнувшись в тупик, алгоритм делает шаг назад и ищет новый путь по рёбрам по ещё не рассмотренным вершинам. Работа алгоритма продолжается, пока не будут отмечены все вершины.

Построение лабиринта начнём с точки старта на клетчатом поле. Отметим текущую вершину, сделаем из неё шаг в любую соседнюю не рассмотренную вершину и отметим её. Для удобства требуется поддерживать множество потенциально полезных клеток – тех, у которых ещё остались нерассмотренные соседи. Поскольку войти в это множество или выйти из него при переходе в новую клетку могли только соседи, рассмотреть требуется только их. Будем продолжать процесс, пока не окажемся в клетке, всех соседей которой уже рассмотрели, и шагать больше некуда. Тогда выберем новую из множества рассмотренных клеток, из которых можно запустить новый маршрут. Пошаговый процесс построения отображён на рис. 3.

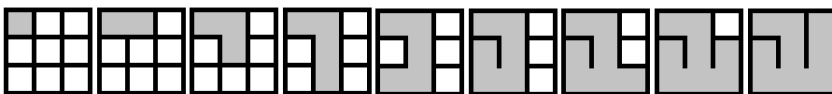


Рис. 3. Этапы построения лабиринта обходом в глубину

Процесс завершается, когда все клетки в лабиринте будут рассмотрены. На каждом этапе добавляется одна новая клетка в лабиринт. Работа алгоритма ограничивается $O(E * (T * \log(E)))$. Для квадратного клетчатого поля 100×100 требуется порядка $5 * 10^5$ действий.

Наиболее естественный способ обхода лабиринта – имитация поиска в глубину. Человек идёт вперёд, принимая случайные решения и отмечая пройденные клетки, пока не утыкается в тупик – здесь возвращается назад, к ближайшей развилке, на которой есть не пройденный пово-

рот. И так пока не найдёт выход. Тогда средняя длина пути при увеличении количества тестов должна соответствовать времени работы обхода в ширину: стремиться к количеству клеток [3].

При создании алгоритмом Краскала на сетке размеров от 10×10 до 100×100 каждой размерности по 1000 случайных лабиринтов и попытке их решения методом поиска в глубину средняя длина пути стремится к количеству клеток значительно быстрее, чем при использовании алгоритма Прима, и уже после 1000 попыток прохождения стабильно отличается от количества клеток не более чем на 1 %.

Этот практический результат можно объяснить особенностями строения лабиринтов, полученных при использовании различных алгоритмов. Для размерности 100×100 алгоритм Краскала в среднем создаёт лабиринт, прямой маршрут от входа к выходу которого длиннее: для квадратного поля $N \times N$ кратчайший путь при изменении значения N от 10 до 100 постепенно растёт от $2.5 * N$ до $4 * N$ для алгоритма Краскала, от $2 * N$ до $2.2 * N$ для алгоритма Прима и от $3.5 * N$ до $6 * N$ для обхода в глубину. Независимо от размерности количество развилок на кратчайшем пути для алгоритма Краскала превышает количество развилок в алгоритме Прима в среднем на 50 %. Это значит, что более длинный путь и большее количество возможностей «свернуть не туда» обеспечивает алгоритму Краскала большую вариативность маршрутов, что позволяет средней длине пути быстрее приблизиться к идеальному значению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buck J.* Maze Generation: Recursive Division. 2011.
2. *Kozlova A.* Examination of representational expression in maze generation algorithms / A. Kozlova, J.A. Brown, E. Reading // In the Proceedings of the IEEE Conference on Computational Intelligence in Games. 2015. 532-533.
3. *Кормен Т.* Глава 22. Элементарные алгоритмы для работы с графами / Т. Кормен, Ч. Лейзерсон, Р. Ривест // Алгоритмы: построение и анализ. 2-е изд. М.: Вильямс, 2005. С. 622-632.

ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК N-МЕРНОГО СИМПЛЕКСА

Д.Д. Федулов

Научный руководитель – **А.Ю. Ухалов**, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

В работе рассматривается задача об оценке минимального коэффициента поглощения n -мерного куба симплексом. Рассматриваемая величина представляет самостоятельный интерес, а также имеет приложения в теории приближений. Задача сводится к минимизации функции многих переменных. Для отыскания минимума функции применяются численные методы.

Ключевые слова: n -мерный симплекс, n -мерный куб, гомотетия, коэффициент поглощения, численные методы.

NUMERICAL EVALUATION OF GEOMETRIC CHARACTERISTICS OF N-DIMENSIONAL SIMPLEX

D.D. Fedulov

Scientific Supervisor – **A.Yu. Ukhalov**, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The estimate of the minimal absorption index of an n -dimensional simplex with respect to a cube was supposed. This value is of its own interest and has applications in approximation theory. The problem can be reduced to the problem of minimization of multivariable function. For minimization the numerical methods are utilized.

Keywords: n -dimensional simplex, n -dimensional cube, homothety, absorption index, numerical methods.

Введём основные понятия и обозначения. Всюду далее $n \in \mathbb{N}$. Элемент $x \in R^n$ будем записывать в виде $x = (x_1, \dots, x_n)$. Положим $Q_n := [0, 1]^n$.

Для выпуклого тела $C \subset R^n$ через σ_C обозначим результат гомотетии C относительно центра тяжести с коэффициентом σ . Под гомотетом выпуклого тела понимается результат его гомотетии с центром в некоторой точке.

Если C – выпуклый многогранник, то $ver(C)$ обозначает совокупность вершин C .

Симплексом размерности n будем называть выпуклую оболочку $n+1$ точки аффинного пространства, которые предполагаются аффинно независимыми. Эти точки называются вершинами симплекса.

Будем говорить, что n -мерный симплекс S описан вокруг выпуклого тела C , если $C \subset S$ и каждая $(n-1)$ -мерная грань S содержит точку C . Выпуклый многогранник вписан в C , если любая его вершина принадлежит границе C .

Пусть S – невырожденный симплекс. Обозначим вершины симплекса S через $x^{(j)} := \{x_1^{(j)}, \dots, x_n^{(j)}\}, j = 1, \dots, n + 1$. В этом случае матрица

$$A := \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & \dots & x_n^{(1)} & 1 \\ x_1^{(2)} & \dots & x_n^{(2)} & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_1^{(n+1)} & \dots & x_n^{(n+1)} & 1 \end{pmatrix}$$

является невырожденной. Обозначим через $\lambda_j(x)$ определитель, который получается из $\Delta := \det(A)$ заменой j -й строки на строку $(x_1, \dots, x_n, 1)$. Рассмотрим многочлены $\lambda_j := \frac{\Delta_j(x)}{\Delta}$. Эти многочлены обладают свойством $\lambda_j(x(k)) = \delta_{jk}$ (здесь δ_{jk} – символ Кронекера). Отметим, что коэффициенты λ_j составляют j -й столбец матрицы $A^{-1} = (l_{ij})$, иначе говоря

$$\lambda_j(x) = l_{1,j}x_1 + \dots + l_{n,j}x_n + l_{n+1,j}.$$

Пусть C – выпуклый многогранник в R^n . Введём в рассмотрение величину $\xi(C; S) := \min\{\sigma \geq 1: C \subset \sigma S\}$. Эту величину будем называть коэффициентом поглощения (absorption index) выпуклого тела C симплексом S .

Будем рассматривать случай $C = Q_n$. Справедливо равенство (см. [1]):

$$\xi(S) = (n + 1) \max_{1 \leq k \leq n+1} \max_{x \in \text{ver}(Q_n)} (-\lambda_k(x)) + 1. \quad (1)$$

Введём в рассмотрение характеристику $\xi_n = \min\{\xi(S): S \subset Q_n\}$. М. В. Невским были доказаны следующие свойства чисел ξ_n (см. [1]).

1) Для любого n справедливо неравенство $n \leq \xi_n \ll n \leq \xi_n$.

2) Для любого $n > 2$ выполняется $\xi_n \leq \frac{n^2-3}{n-1}$.

3) Число m будем называть числом Адамара, если существует матрица Адамара порядка m . Если $n+1$ – число Адамара, то $\xi_n = n$. В частности $\xi_1 = 1, \xi_3 = 3, \xi_7 = 7$ и т. д.

$$4) \xi_2 = 1 + \frac{3\sqrt{5}}{5} = 2.34\dots$$

В частности из перечисленных свойств вытекает оценка $n \leq \xi_n < n + 1$ для всех натуральных n .

В работе [2] было показано, что $\xi_5 = 5$.

Более подробные сведения о величине $\xi(S)$ и её приложениях в задачах теории приближений приводятся в монографии [1].

В настоящей работе ставится задача об уточнении оценок для величин ξ_n , $n = \overline{1, 8}$ для тех значений n для которых это значение не известно точно.

Для этого рассмотрим задачу оптимизации:

$$\begin{cases} \xi(S) \rightarrow \min, \\ S \subset Q_n. \end{cases}$$

Выражение функции $\xi(S)$ через координаты вершин симплекса может быть получено в явном виде. При этом получается функция $n(n + 1)$ переменной, содержащая выражения для коэффициентов матрицы, обратной к матрице A . Возникающие при этом выражения оказываются слишком громоздкими как для теоретического, так и для численного анализа. В настоящей работе мы не пользуемся явным видом функции $\xi(S)$. Вместо этого реализован алгоритм вычисления этой величины по формуле (1) в виде функции, а для минимизации применяются численные методы.

Был проведен вычислительный эксперимент с использованием ресурсов вычислительного кластера ЯрГУ. В рамках эксперимента, была написана программа на языке программирования Python, использующая библиотеку SciPy. В ходе эксперимента, на каждой итерации, с помощью генератора псевдослучайных чисел, генерировался симплекс – начальное приближение решения задачи. Затем, с использованием начального приближения, производилось вычисление локального оптимума одним из алгоритмов численного решения задач условной оптимизации SLSQP (Sequential Least Squares Programming, [5, 6]) и TNC (truncated Newton, или Newton Conjugate-Gradient, [5, 7]). По итогам эксперимента, выбиралось минимальное значение локального минимума $\xi(S)$.

Полученные результаты содержатся в табл. 1.

Таблица 1

	$n=4$	$n=6$	$n=8$
SLSQP	4.1143...	6.0303...	8.3255...
TNC	4.3744...	7.1482...	9.1732...
Оценка, следующая из неравенства $\xi_n \leq \frac{n^2-3}{n-1}$	4.3333...	6.6	8.7142...

Во всех случаях, удалось уточнить оценку, полученную теоретически [1-4].

Для $n = 4$ была достигнута оценка, полученная в рамках вычислительного эксперимента в работе [4]. Был найден симплекс с матрицей

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & \frac{5-\sqrt{13}}{6} & 1 & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 1 \\ 0 & 1 & \frac{5-\sqrt{13}}{6} & 1 & 1 \\ 0 & \frac{5-\sqrt{13}}{6} & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & \frac{5-\sqrt{13}}{6} & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Для данного симплекса $\xi(S) = \frac{19+5\sqrt{13}}{9} = 4.1141 \dots$

Анализ показывает, что найденный нами симплекс с точностью до ортогонального преобразования подобен полученному в [4] симплексу с матрицей

$$A = \begin{pmatrix} \frac{5-\sqrt{13}}{6} & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \frac{1+\sqrt{13}}{6} & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{5-\sqrt{13}}{6} & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \frac{1+\sqrt{13}}{6} & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Это косвенно подтверждает высказанную в [4] гипотезу о том, что $\xi_4 = \frac{19+5\sqrt{13}}{9}$. В работе [4] описано два неэквивалентных симплекса на которых достигается значение $\xi(S) = \frac{19+5\sqrt{13}}{9}$. Интересно, что найденный нами симплекс оказался эквивалентен одному из известных. Это (учитывая данные работы [4]) позволяет предполагать, что в четырехмерном случае имеется в точности два неэквивалентных экстремальных симплекса.

Для $n = 6$ в работе [2] была получена оценка $\xi_6 < 6.0166$. Как видно из Таблицы 1, эту оценку уточнить не удалось.

Для $n = 8$ удалось существенно уточнить известную верхнюю оценку. Лучшая известная на данный момент оценка имеет вид $\xi_8 \leq 8.32558$.

Для дальнейших исследований предполагается увеличить число итераций эксперимента, а также применить безградиентные алгоритмы численной оптимизации такие, как метод Нелдера-Мида, метод SOBYLA. Кроме того, для дальнейшего изучения возможностей применения алгоритмов машинного обучения для решения задач численной оптимизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Невский М.В.* Геометрические оценки в полиномиальной интерполяции. Ярославль: Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова, 2012. 218с.
2. *Невский М.В.* Новые оценки числовых величин, связанных с симплексом / М.В. Невский, А.Ю. Ухалов [Электронный ресурс] // Моделирование и анализ информационных систем. 2017. 24(1). С. 94-110. Режим доступа: <https://doi.org/10.18255/1818-1015-2017-1-94-110>
3. *Невский М.В.* О минимальном коэффициенте поглощения для n -мерного симплекса М.В. Невский, А.Ю. Ухалов [Электронный ресурс] // Моделирование и анализ информационных систем. 2018. 25(1). С. 140-150. Режим доступа: <https://doi.org/10.18255/1818-1015-2018-1-140-150>
4. *Невский М.В.* О числовых характеристиках симплекса и их оценках М.В. Невский, А.Ю. Ухалов [Электронный ресурс] // Моделирование и анализ информационных систем. 2016. 23(5). С. 603-619. Режим доступа: <https://doi.org/10.18255/1818-1015-2016-5-603-619>
5. *Nocedal J.* Numerical Optimization / Nocedal J, and S J Wright. New York: Springer, 2006.
6. Kraft D. A software package for sequential quadratic programming. 1988. Tech. Rep. DFVLR-FB 88-28, DLR German Aerospace Center – Institute for Flight Mechanics, Koln, Germany.
7. Nash S.G. Newton-Type Minimization Via the Lanczos Method // SIAM Journal of Numerical Analysis. 1984. 21. С. 770-778.

СТРАТЕГИИ В НАСТОЛЬНОЙ ИГРЕ «АБАЛОН»

С.Ю. Юркина, А.В. Николаев

Научный руководитель – **А.В. Николаев**, канд. физ.-мат. наук,
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

В статье рассматриваются правила настольной игры «Абалон», а также приводится описание параметров, которые учитываются в расчетах функции оценки позиций игроков.

Ключевые слова: алгоритмы, стратегии, оценочные функции.

STRATEGIES IN THE BOARD GAME «ABALONE»

S.Y. Yurkina, A.V. Nikolaev

Scientific Supervisor – **A.V. Nikolaev**, Candidate of Physics
and Mathematics, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

The article discusses the rules of the board game «Abalone» and parameters for evaluation functions of the player positions.

Keywords: algorithms, strategies, evaluation functions.

Общее описание игры

Абалон – настольная игра для пары игроков жанра стратегия. Стандартное игровое поле представляет собой шестиугольник, содержащий 61 ячейку – лунку. У каждого игрока по 14 фишек – шариков черного или белого цвета, выстроенных в начальные фигуры, в зависимости от выбранной разновидности игры [1].

Правила игры

В данной работе будут рассмотрены правила игры для двух игроков со стандартной начальной расстановкой. Перед началом игры шарики каждого игрока (по 14 шаров белого и черного цвета) расставляются в начальную позицию. Первый ход совершает игрок, играющий черными. Игроки ходят поочередно одним из двух типов ходов – перемещением или выталкиванием. За один ход возможно переместить на одну ячейку в

любом направлении либо один, либо группу из двух или трех фишек, принадлежащих игроку, и стоящих в одну линию подряд. Выигрывает тот игрок, который первым вытолкнет шесть шаров противника за пределы игрового поля. Перемещение фишек может осуществляться в двух направлениях – по линии и фронтально (рис. 1). Это разделение относится прежде всего к фигурам из двух или трех шаров. Один шар можно переставить на одну клетку в одном из шести направлений.

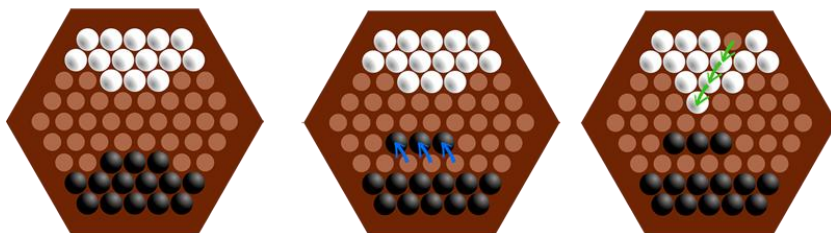


Рис 1. Стандартная расстановка и варианты перемещений

Выталкивание, называемое в абалоне «сумито», возможно только при условии численного перевеса группы шаров игрока, осуществляющего ход, над группой фишек противника (такие комбинации – три шара против одного, три против двух, два против одного). Сумито выполняется только по линии, сдвиг происходит на одну ячейку за один ход (рис. 2). Помимо этого, также необходимо наличие свободной ячейки, либо края игрового пространства за фишками противника в направлении выталкивания.

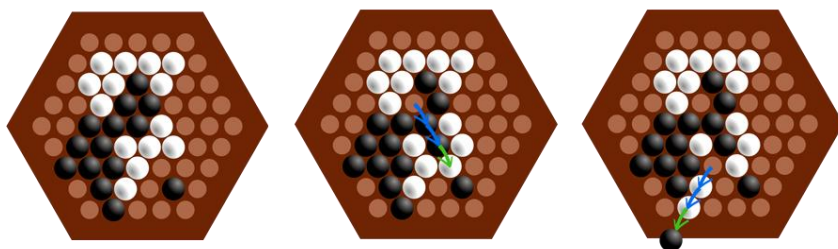


Рис. 2. Сумито

Алгоритмы и функция оценки позиции

Абалон относится к классу абстрактных настольных игр, полностью основан на стратегиях и не включает фактор удачи, также не содержит никакой скрытой информации. Каждый игрок контролирует свои действия и имеет полное представление о текущей позиции. Также эта

игра принадлежит к классу игр с нулевой суммой: выигрыш одного игрока равен проигрышу другого. Поэтому участники игры заинтересованы в том, чтобы добиться лучших позиций для себя и худших для соперника.

Процесс игры можно представить, как максимизацию и минимизацию игроками оценочной функции текущей позиции с точки зрения первого игрока. Рассмотрим подходы к выбору играющим наилучшего хода.

Функция оценки позиций в теории игр – мера, которая оценивает превосходство позиции игрока при определенном состоянии игры [2]. Ее значение рассчитывается исходя из текущего расположения фигур и очередности хода без влияния предыдущих результатов. Оценочная функция складывается из нескольких параметров – стратегий ведения игры.

Стратегия 1: Количество шаров

Самая простая стратегия – учет количества шаров у игроков. Чем меньше шариков у игрока, тем больше шансов проиграть, и тем меньше значение оценочной функции.

Стратегия 2: Расстояние от центра

Показатель определяется для каждого шарика числом шагов, требующихся для достижения центра игрового поля. Чем ближе шарик к центру, тем сложнее его вытолкнуть, поэтому значения оценочной функции для таких позиций будут выше.

Стратегия 3: Связность

Сохраняя связность между фишками, игроки обеспечивают себе безопасность и основу для успешной атаки – выталкивания шариков противника. Параметр определяется количеством соседей у каждого шарика, дополнительно поощряя расстановку «три в линии», так как она очень действенна для выталкивания шариков противника.

Стратегия 4: Разрыв фигуры

Нахождение шарика одного игрока среди фишек противника с одной стороны обеспечивает ему безопасность, не рискуя быть вытолкнутым за пределы игрового поля, а с другой – не позволяет сопернику формировать группы. Значение вычисляется количеством шариков, которые имеют по шару противника с противоположных сторон.

Стратегия 5: Угроза выталкивания с поля

Данный параметр может быть рассмотрен для двух ситуаций, поразному влияющих на оценочную функцию. Если одиночный шар касается края поля, и рядом находится только один шар противника, то влияние незначительно: шаров противника недостаточно для выталкивания, позиция относительно безопасна. Влияние этого параметра растет по мере увеличения в окружении шаров соперника. Если же на краю поля оказывается два шара, и в их окружении также более одного вражеского шарика, влияние параметра на функцию оценки возрастает, так как существует опасность потери двух и более фишек [3].

Заключение

Комбинируя стратегии, опытным путем выявляется оценочная функция, которая давала бы наиболее точную характеристику позиции игрока на поле, оптимизируя алгоритмы определения следующего хода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абалон (игра) [Электронный ресурс] // Википедия, Свободная энциклопедия. [2005-2019] Дата обновления: 21.02.2019. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/ Abalone_\(board_game\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Abalone_(board_game)) (Дата обращения: 24.02.2019).
2. Петросян Л.А. Теория игр: Учеб. пособие для ун-тов. / Л.А. Петросян, Н.А. Зенкевич, Е.А. Семина. М.: Высш. шк., Книжный дом «Университет», 1998. 304 с.
3. Freidman S. Abalone / S. Freidman, B. Ibarra // Dept of Computer Science and Engineering University of Washington, 2004.

СЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И НАЗЕМНЫЙ ТРАНСПОРТ»

УДК 625.08

УПЛОТНЕНИЕ ГРУНТОВ ТРАМБОВКАМИ УДАРНОГО ДЕЙСТВИЯ

А.А. Афанасьев, Е.К. Чабуткин

Научный руководитель – **Е.К. Чабуткин**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В технологическом цикле строительства автомобильных дорог, грунтовые основания естественного сложения наиболее трудно поддаются уплотнению. Для этого нужны специальные машины с повышенной энергией удара. В работе предложена конструкция прицепной машины ударного действия. Рассмотрены основные факторы, влияющие на процесс уплотнения. Приведена математическая модель, с учётом волновых процессов в массе уплотняемого грунта.

***Ключевые слова:** грунт, уплотнение, трамбовка, напряжение, деформация, процессы волновые, модель математическая.*

HAMMER-BLOW TAMPERS SOIL COMPACTION

A.A. Afanasyev, E.K. Chabutkin

Scientific Supervisor - **E.K. Chabutkin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

During the technological cycle of road construction, the soil bases of natural composition are the most difficult to seal. This requires special machines with high impact energy. The paper proposes a design of a shock-acting trailed machine. The main factors affecting the compaction process are considered. The mathematical model into account the wave processes in the mass of compacted soil is created.

***Keywords:** soil, seal, rammer, voltage, deformation, the processes of wave, mathematical model.*

Одной из важнейших технологических операций в строительстве земляного сооружения является уплотнение. От качества выполнения этой операции зависят не только прочность, устойчивость, водонепроницаемость сооружения, но и ровность покрытия и срок его службы.

Однако грунтовые основания естественного сложения с трудом поддаются уплотнению катками. Для этого необходимы специализированные машины, с повышенной энергией удара. Такими машинами являются трамбовки ударного действия.

Разработанная конструкция представляет собой трамбуемое устройство 1, которое присоединяется к базовой машине 4 (рис. 1), а именно к гусеничному трактору 5-го тягового класса, при помощи тяговой рамы 2. Подъем и опускания трамбовки происходит за счёт гидрооборудования 3.

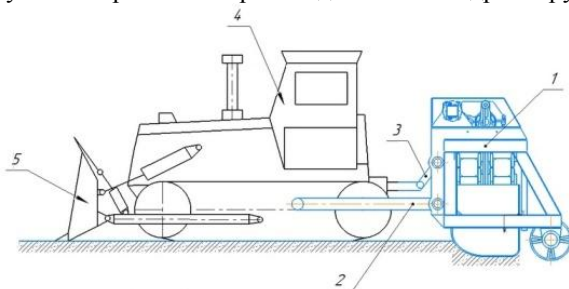


Рис. 1. Базовая машина, соединенная с устройством для уплотнения грунта

С помощью программы КОМПАС–3D, была спроектирована трамбовка, конструкция которой представлена на рис.2. Она состоит из рабочего органа с двумя уплотняющими плитами 1, прицепного устройства 2, опорного катка 3, гидропривода 4, рамы 5, кривошипно-шатунного привода 6, ускорителей удара 7, цилиндрический редуктор 8.

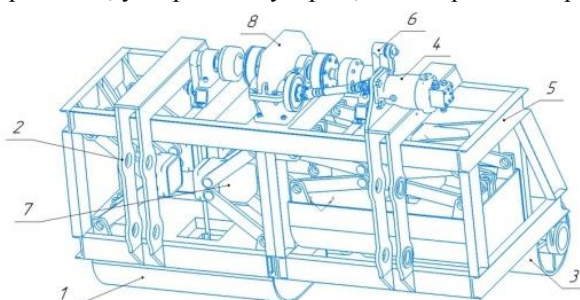


Рис. 2. Трамбовка

Работает трамбовка следующим образом. При опущенном бульдозерном отвале и транспортном положении рабочего органа базовая ма-

шина обеспечивает послойное разравнивание грунта. Затем отвал поднимается и с помощью гидроцилиндра трамбовка приводится в рабочее состояние. При подаче рабочей жидкости к гидромотору приводятся в действие кривошипы, которые работают в противофазе и обеспечивают поочередной подъем и опускание уплотняющих плит. Использование ускорителей обеспечивает значительное увеличение скорости удара плит о грунт. При движении трактора с рабочей скоростью циклично работающие плиты обеспечивают уплотнение грунта. Однако рабочее оборудование подобного типа изучено недостаточно.

Исследование процесса уплотнения грунта ударными нагрузками ставит своей целью определение взаимосвязи между параметрами импульсного нагружения и развивающимися в результате его остаточными деформациями.

Было установлено [1,2], что одной из основных характеристик, определяющих удар плит по грунту, является удельный импульс удара:

$$i = \frac{M * V}{F} = \frac{V * q}{g}, \quad (1)$$

где M - масса плиты, при взаимодействии с грунтом, кг; V - скорость удара, м/с; q - статическое давление плиты, Па; F - площадь основания плиты, м²; g - ускорение силы тяжести, м/с².

Масса M , с которой плита взаимодействует с грунтом, будет равна приведенной массе m_{np} .

$$M = m_{np}.$$

Движение системы "трамбовка-грунт" описывается формулой

$$i = \frac{m_{np} * V}{F}. \quad (2)$$

Величина приведенной массы грунта определена на основании предположения о пропорциональности её массы плиты и усилия в ускорителе и определяется по формуле

$$m_{np} = m \cdot g + P, \quad (3)$$

где P – усилие в ускорителе удара; m – масса плиты, кг.

Усилие в ускорителе удара находится по формуле

$$P = C \cdot \Delta x, \quad (4)$$

где C – жесткость пружины, Н/м; Δx - размах колебаний, м.

Грунт рассматривается как инерционная вязко-упругопластичная среда, деформационная модель которой может быть представлена системой уравнений:

$$\sigma = E_0 * \varepsilon + \mu * \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (5)$$

при $\varepsilon \leq \varepsilon_s$ (нагружение и разгрузка);

$$\sigma = E_0 * \varepsilon_s + E_1(\varepsilon - \varepsilon_s)^p, \quad (6)$$

при $\varepsilon \leq \varepsilon_s, d\varepsilon/dt > 0$ (нагружение);

$$\sigma = \sigma_m - E_2(\varepsilon_m - \varepsilon), \quad (7)$$

при $\varepsilon_m > \varepsilon_s, d\varepsilon/dt < 0$ (разгрузка);

$$\varepsilon_s = \varepsilon_* + \varphi \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right), \quad (8)$$

при $d\varepsilon/dt > 0$ (нагружение),

где E_0, E_1, E_2 - соответственно, модуль упругости, пластичности и разгрузки, причем $E_2 \geq E_0 > E_1$; μ - коэффициент вязкости грунта; σ_m, ε_m - максимальные напряжения и деформации; ε_* - константа, соответствующая статическому пределу упругости грунта; φ - неубывающая функция динамического предела сжатия от скорости деформации при нагружении.

При анализе развития контактных напряжений удара плитой выделяют амплитудное значение напряжений, которое может быть определено из выражения

$$\sigma_0 = \frac{a * i}{\tau}, \quad (9)$$

где a - эмпирический коэффициент, учитывающий несовпадение окончания удара с моментом времени развития максимальных напряжений [3], $a=0,51$; τ - время удара (время достижения максимальной деформации при ударе), с.

Ударные нагрузки, прикладываемые к поверхности грунта, вызывают в уплотняемом полупространстве сложные волновые процессы (рис. 3). При этом скорость распространения волны нагрузки (кривая 1) выше, чем скорость волны разгрузки (кривая 2). В связи с этим, глубина проработки будет зависеть от интенсивности нагружения (величина импульса удара i) и можно получить кривую 3, которая характеризует максимальную глубину проработки грунта.

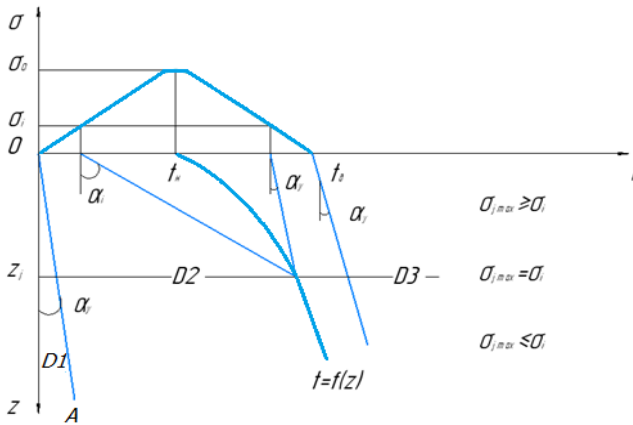


Рисунок 3 - Распространение волн напряжения в грунтовом полупространстве при трамбовании

Таким образом, математическая модель должна учитывать как напряжения (формула (9)), так и деформации, как на поверхности, так и на глубине (формула (7) и (8)). Решая эту систему, возможно оптимизировать параметры рабочего оборудования для уплотнения грунтов естественного сложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хархута Н.Я. Прочность, устойчивость и уплотнение грунтов земляного полотна автомобильных дорог / Н.Я. Хархута, Ю.М. Васильев. М.: Транспорт, 1975, 288 с.
2. Костельов М.П. Экспериментальное исследование соударения жесткого штампа с уплотняемым грунтом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л, 1968. 40 с.
3. StroiArchiv [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.pnevmoteh.ru/pnevmotrambovka-tpv-5a-m> (Дата и время обращения: 01.03.2019. 16:10).

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПУСТИМОГО УРОВНЯ ЛОКАЛЬНОЙ ВИБРАЦИИ ВИБРАЦИОННОЙ МАШИНЫ

Т.А. Денисова, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – **И.С. Тюремнов**, канд. техн. наук,
доцент

Ярославский государственный технический университет

В статье приведена методика измерения локальной вибрации до и после введения СанПиН 2.2.4.3359-16. Рассмотрено применение методики измерения вибрации на примере пола кабины вибрационного катка.

Ключевые слова: *вибрация локальная, методика измерения, каток вибрационный.*

DETERMINING ASPECTS OF THE PERMISSIBLE LEVEL OF VIBRATING MACHINES LOKAL VIBRATION

T.A. Denisova, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – **I.S. Tyuremnov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The article presents a method for measuring local vibration before and after the introduction of SanPiN 2.2.4.3359-16. The application of the vibration measurement technique is considered on the example of the cabin floor of a vibration roller.

Keywords: *local vibration, measurement technique, vibration roller.*

Вибрация – движение механической системы (точки механической системы), при котором происходят периодические или случайные колебания характеризующей его величины относительно положения равновесия [1].

Различают два вида вибрации: общая и локальная. В статье мы рассмотрим подробнее локальную вибрацию и методику ее измерения.

Локальная вибрация – вибрация, передающаяся через руки, ступни ног сидящего человека и на предплечья, контактирующие с вибрирующими рабочими поверхностями [2].

Повышенная локальная вибрация может приводить к нарушениям потоков крови в периферических сосудах рук, неврологических и локомоторных функций кисти и всей руки («синдром локальной вибрации») [2]. Поэтому важно при проектировании и эксплуатации механизмов и машин, передающих вибрацию, обеспечивать защиту оператора от вредного воздействия локальной вибрации.

Рассмотрим, как определялся уровень локальной вибрации до введения в действия ГОСТ 31192.1-2004 и СанПиН 2.2.4.3359-16.

Основным параметром при оценке вредного воздействия вибрации являлось значение эквивалентного скорректированного виброускорения, определяемое в нормируемом диапазоне частот (для локальной вибрации в виде октавных полос со среднегеометрическими частотами: 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0; 31,5; 63,0; 125,0; 250,0; 500,0; 1000,0 Гц [3]), м/с^2 , вычисляемого по формуле

$$a_{\text{ЭКВ}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \tilde{a}_i^2 \cdot t_i}{T}},$$

где \tilde{a}_i – скорректированное по частоте значение виброускорения, м/с^2 ; t_i – время действия вибрации, ч; T – длительность воздействия вибрации, ч; n – число октавных полос в нормируемом частотном диапазоне.

Скорректированное по частоте значение виброускорения измерялось с помощью корректирующих фильтров или вычислялось по формуле [3]:

$$\tilde{a}_i = \sqrt{\sum_{i=1}^n (a_i \cdot K_i)^2},$$

где a_i – среднее квадратичное значение виброускорения в i -той частотной полосе, м/с^2 ; K_i – весовые коэффициенты i -той частотной полосы соответственно для абсолютных значений, определяемые для локальных вибраций по стандартным значениям для каждой октавной полосы.

Затем значения значение эквивалентного скорректированного виброускорения сравнивалось с предельно допустимыми значениями по октавным частотам. Допускалась погрешность измерения 10 %.

В настоящее время в соответствии с СанПиН 2.2.4.3359-16, основным (главным) параметром при оценке вредного воздействия вибрации также является эквивалентное скорректированное виброускорение за рабочую смену, которое определяется по формуле

$$a_{w,8h} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n a_{w,T_i}^2 \cdot T_i}{T_0}},$$

где T_0 - нормативная продолжительность рабочей смены, ч (8 ч); T_i - продолжительность i -го интервала воздействия вибрации, ч (принимается за 8 ч); a_{w,T_i} - эквивалентное (среднеквадратичное) значение скорректированного виброускорения, измеренное на i -том интервале воздействия вибрации, м/с² [2].

По СанПиН 2.2.4.3359-16 эквивалентное скорректированное виброускорение за рабочую смену не должно превышать 2 м/с².

Вместо октавных полос в настоящее время используются функция частотной коррекции для локальной вибрации W_h , в соответствии с рекомендациями СанПиН 2.2.4.3359-16.

В ходе проведенных летом 2018 года экспериментальных исследований на вибрационном катке ДМ-617 осуществлялось определение уровня вибраций пола кабины катка при работе на грунте и щебне.

Для измерения вертикальных ускорений пола кабины вибрационного катка использовался высокочувствительный пьезоэлектрический акселерометр со встроенной электроникой, который был установлен в районе ступней ног оператора катка. Регистрация данных акселерометра осуществлялась при помощи анализатора спектра ZET 017-U8 производства компании ZETLAB. Результаты измерений отображались в реальном времени на экране ноутбука и записывались на жесткий диск для последующей обработки.

В процессе обработки показаний акселерометра пола кабины катка с использованием программного обеспечения ZETLAB сигнал акселерометра сначала поступал на инструмент «Фильтрация сигнала», где реализовывалась функция частотной коррекции W_h и на выходе получалось значение скорректированного виброускорения (КВУ).

Затем сигнал, содержащий значения скорректированного виброускорения, обрабатывался в инструменте «Формула», в котором рассчитывалось среднеквадратичное значение скорректированного виброускорения (СКЗК).

Результаты фильтрации сигнала (КВУ) и расчеты значения СКЗК отображались в инструменте «Многоканальный осциллограф» (рис.1). При обработке результатов использовались значения СКЗК и КВУ, полученные со временем интегрирования 1 секунда (в соответствии с СанПиН 2.2.4.3359-16). Также результат фильтрации сигнала (КВУ) отображался в инструменте «Многоканальный самописец».

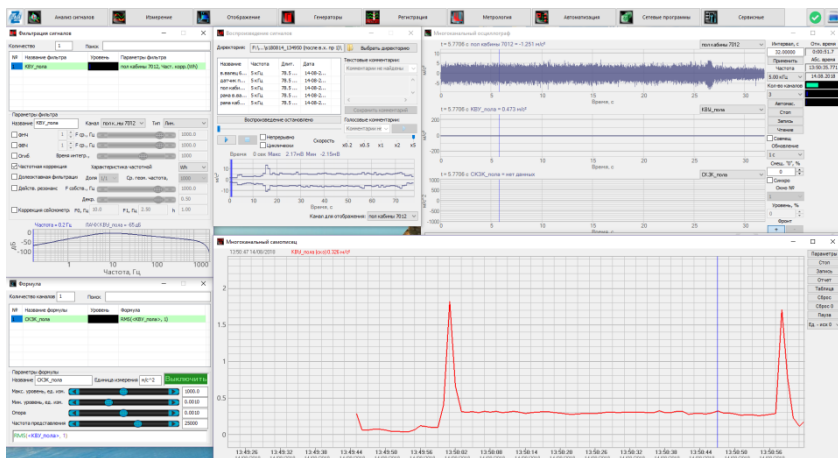


Рис.1. Обработка показаний акселерометра пола кабины катка при расчете параметров вибробезопасности

Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы: при введении ГОСТ 31192.1-2004 и СанПиН 2.2.4.3359-16 упростилась процедура оценки воздействия локальной вибрации на оператора машины, но при этом возросли требования к аппаратным и программным возможностям оборудования, используемого для обработки результатов измерения, что требует использования более сложного и дорогостоящего оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р ИСО 2041-2012. Вибрация, удар и контроль технического состояния. Термины и определения. Введ. 2013-12-01. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2014.
2. СанПиН 2.2.4.3359-16. Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах. Взамен 2.2.4.1191-03; Введ. 2017-01-01.
3. Методика измерения вибрации для аттестации рабочих мест [Электронный ресурс]: СТО ГАЗПРОМ РД 1.14-133-2005. Режим доступа: <http://aquagroup.ru/normdocs/3669#i247775>. (Дата и время обращения: 16.03.2019 г. 16:38).

О ПРОБЛЕМАХ СОЗДАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО «ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО» КАТКА

С.Н. Иванов, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – **И.С. Тюремнов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается направление совершенствования современных вибрационных катков. Интеллектуальный каток отличается от традиционных вибрационных катков наличием системы непрерывного контроля уплотнения материала в процессе работы вибровозбудителя с возможностью независимого регулирования частоты и вынуждающего усилия, а также системы автоматического управления работой вибровозбудителя и всех подсистем катка.

Ключевые слова: грунт, уплотнение, вибрация, каток вибрационный, уплотнение интеллектуальное, каток интеллектуальный, строительство дорожное

THE PROBLEMS OF THE DOMESTIC "INTELLECTUAL" ROLLER CREATING

S.N. Ivanov, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – **I.S. Tyuremnov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The direction of improvement of modern vibratory rollers is considered. An intelligent compactor differs from traditional vibratory rollers in the presence of a system of continuous monitoring of material compaction during the operation of an exciter with the possibility of independent control of frequency and driving force, as well as the automatic control system of the exciter and all subsystems of the roller.

Keywords: soil, compaction, vibration, vibratory roller, intelligent compaction, intellectual compaction, road construction.

От уровня транспортно-эксплуатационного состояния и развития транспортной сети, обеспечивающего связь между регионами и населенными пунктами, а также с международным транспортным сообщением, во многом зависит выполнение задач достижения уверенного экономиче-

ского роста страны, развитие предпринимательской деятельности и повышения качества жизни населения. В результате этого в современном мире предъявляются высокие требования к строительству, содержанию и ремонту дорог. Для повышения качества этих составляющих улучшаются и непрерывно совершенствуются технологии, техника, материалы и процессы.

Среди основных видов техники, используемых в дорожном строительстве, особую роль занимает вибрационный каток. Его задачей является выполнение работ по послойному уплотнению дорожно-строительных материалов. Уплотнение относится к одной из основных операций, так как многие материалы доставляются на строительные площадки в разрыхленном виде. Для того чтобы материал должным образом выполнял свою роль и не разрушался преждевременно, следует повысить его прочностные характеристики и придать ему деформационную устойчивость. От качества уплотнения зависит не только текущее состояние дорожного покрытия, но и общий срок службы дороги.

Современные вибрационные катки, в основном, имеют схожую конструкцию, содержащую один или два вибровальца, силовую установку и кабину оператора, смонтированную на шарнирно-сочлененной раме.

Тенденции развития вибрационных катков направлены на: совершенствование эргономических и экологических показателей; повышение безопасности при эксплуатации; повышение функциональных возможностей; улучшение таких показателей как надежность, ремонтпригодность и безотказность; «интеллектуализация»; повышение уплотняющей способности. Улучшение данных показателей повышает качество уплотнения и может значительно расширить границы применения данной техники [1].

«Интеллектуализация» катков позволяет исключить разного рода ошибки, связанные с некорректным выбором режима работы катка и нарушением технологии процесса уплотнения, что значительно улучшает производительность машин, а также качество уплотнения. «Интеллектуализация» катков состоит в возможности адаптации параметров вибровозбудителя во время работы, на основе полученной достоверной и своевременной информации о текущей плотности материала под вальцом. Также реализуется система адаптивного управления двигателем, автоматизация контроля состояния, самодиагностики, сбора, хранения и передачи данных о реальных показателях машины, ее узлов и систем. Таким образом, вышеперечисленные возможности позволяют существенно повысить не только качество уплотнения, но и повысить общую производительность работы, а также улучшить экономические и экологические показатели работы [1]. Ведущие мировые производители вибрационных катков выпускают так называемые «интеллектуальные катки», способные автома-

тически самонастраивать параметры воздействия на уплотняемый материал [2].

В настоящее время отечественные производители не готовы к производству машин, имеющих вышеперечисленные возможности. Это, в том числе, обусловлено отсутствием конструкции вибровозбудителя с возможностью независимого регулирования вынуждающего усилия и частоты колебаний в широких пределах. При использовании дебалансных возбудителей увеличение частоты вращения сопровождается увеличением вынуждающего усилия, а необходима конструкция, способная реализовывать различные значения вынуждающего усилия при фиксированной частоте. Также существует проблема отсутствия отечественных надежных и информативных систем оперативного контроля состояния материала в процессе уплотнения. Отсутствие алгоритмов оптимизации параметров воздействия виброкатка на уплотняемый материал в зависимости от изменяющихся в процессе уплотнения свойств также усложняет поставленную задачу. В настоящее время на кафедре СДМ ЯГТУ проводятся исследования по разработке отечественной системы непрерывного контроля, что возможно позволит решить одну из поставленных проблем.

В современных вибрационных катках наибольшее распространение получили вибровозбудители круговых (ненаправленных) колебаний. Они достаточно просты по конструкции и надежны, позволяют изменять в процессе работы частоту вращения и, в некоторых случаях, эксцентриситет дебаланса (при реверсировании вращения). При этом частота колебаний изменяется ступенчато или бесступенчато за счет изменения рабочего объема гидронасоса. Для регулирования вынуждающего усилия в широких пределах и без изменения направления вращения дебалансов, в зарубежных «интеллектуальных» катках используются вибровозбудители, содержащие два соосно установленных дебаланса. При этом регулирование результирующего вынуждающего усилия при заданной частоте осуществляется изменением угла разведения дебалансов (рис. 1).

Так на вибрационных катках DYNAPAC применяется конструкция, изображенная на рис. 1.



Рис. 1. Конструкция вибровозбудителя DYNAPAC[4]

На вибрационных катках AMMANN вибровозбудитель выполнен по схеме вал – труба (рис. 2). Конструкции вибровозбудителей современных вибрационных катков позволяют получать при фиксированной частоте несколько значений вынуждающего усилия. Например, катки фирмы CATERPILLAR имеют возможность реализации 4-5 значениями амплитуды при каждом из 2-3 значений частоты колебаний [5].

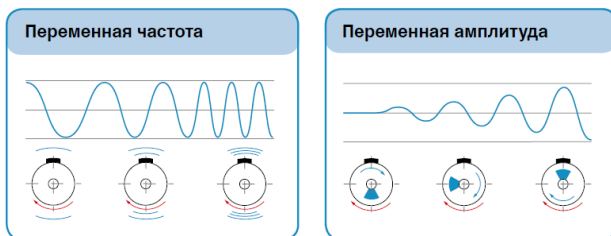


Рис. 2. Конструкция вибровозбудителя AMMANN [6]

Для разработки отечественного многорежимного катка был проведен обзор иностранных и отечественных патентов. На основании этого были рассмотрены предлагаемые конструкции, которые способны решать поставленную задачу. За основу была принята конструкция (рис. 3), которая описывается в патенте №WO2013135215A1[3]. Она позволяет регулировать бесступенчато вынуждающее усилие и частоту, за счет разведения дебалансов. Дополнив данную конструкцию описанными выше системами автоматизации, появляется возможность получения первого отечественного многорежимного катка с «интеллектуальным» уплотнением.

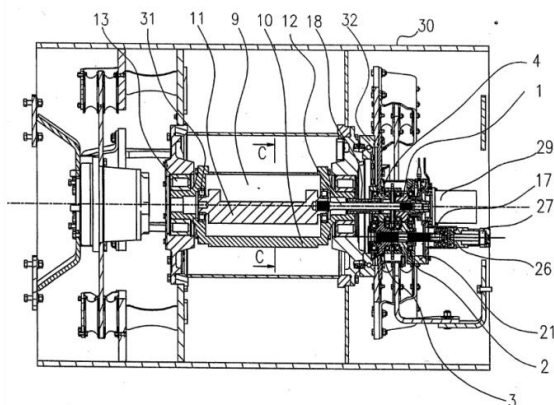


Рис. 3. Вибровалец [3]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тюремнов И.С.* Современное состояние и конструктивные особенности вибрационных катков // Мир дорог. 2009. №42 (сентябрь). С. 64-69.
2. *Тюремнов И.С.* О перспективах создания отечественного «умного» катка // Сб. материалов междунар. науч.-техн. конф. «ИНТЕРСТРОЙМЕХ-2006» 19-22 сентября 2006 г. М.: МГСУ, 2006. С. 245-247.
3. Пат. WO2013135215A1 Чехия, МПК Е 01 С 19/28. Vibration system for earth compacting machine and earth compacting machine equipped with such a vibration system / Rada Zdeněk. опубл. 19.09.2013.
4. Dynapac soil compactors [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://dynapac.com/en/products/compaction/dynapac-ca1500pd1> (Дата обращения: 13.03.2019).
5. *Костельов М.П.* «Умные» виброкатки для дорожников!?. // Дорожная техника. 2006. С. 30-44.
6. Compaction technology. Ammann technology portfolio [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ammann-group.com/en/technology/road-construction> (Дата обращения: 13.03.2019).

ОБЗОР РЫНКА МИНИ-КРАНОВ ДЛЯ ЛЕГКОВЫХ АВТОМОБИЛЕЙ

А.А. Игнатьичев, Ю.Г. Попов

Научный руководитель – **Ю.Г. Попов**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются существующие конструкции мини-кранов и предпосылки их развития в России

Ключевые слова: средства малой механизации, мини-кран, автомобиль.

MOTO-CARS MINI-CRANES MARKET REVIEW

A.A. Ignatichiev, Y.G. Popov

Scientific Supervisor – **Y.G. Popov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The existing designs of mini-cranes and prerequisites of their development in Russia are considered.

Keywords: small-scale mechanization, mini-crane, car.

Средства малой механизации (СММ) – это разнообразное вспомогательное оборудование, предназначенное для уменьшения доли ручного труда и механизации отдельных операций и процессов. Применительно к грузоподъемному оборудованию это механизмы и устройства, предназначенные для облегчения погрузочно-разгрузочных работ, обычно выполняемых вручную, в пунктах с небольшим грузооборотом.

В данной статье хотелось бы сделать акцент на СММ в виде мини-кранов, устанавливаемых на личные автомобили, в том числе легковые. Крупными иностранными производителями подобного оборудования являются фирмы: «Comege» (Франция) и «Air Technical Industries» (США), занимающиеся производством различного грузоподъемного оборудования, в том числе различных малогабаритных кранов. Фирма «Raven» [1] (Белоруссия) занимается производством мини-кранов устанавливаемых на прицепы легковых автомобилей. «Ezy-lift» [2] (США) занимается конструированием и изготовлением порталных кранов для

автомобилей с кузовом типа «пикап». Отдельно следует упомянуть фирму «Hurt» (Чехия), которая производит мини-краны для погрузки в автомобиль колясок для людей с ограниченными возможностями. Данные краны устанавливаются в багажник внедорожников и легковых автомобилей с кузовом универсал (рис. 1). В качестве примера российской фирмы, производящей достаточно необычный консольный кран для пикапа, хотелось бы упомянуть «Fastlift» [3] (рис. 2). Но в целом, в нашей стране такого рода оборудование представлено слабо и производителей очень мало.



Рис. 1. Мини-кран фирмы «Hurt»



Рис. 2. Мини-кран фирмы «Fastlift»

Таким образом, существует достаточно большая незанятая ниша, благодаря чему производство данных кранов является перспективной отраслью. Причём для изготовления подобных кранов, не нужна большая номенклатура оборудования, а следовательно, нет необходимости в большом штате рабочего персонала и в помещениях с огромными площадями, т.е. затраты, необходимые для входа на данный рынок сравнительно невелики.

Быстрее всего сейчас развиваются мини-краны с ручным управлением, максимально простые по конструкции. По данным Google Patent за последние 5 лет было запатентовано более 3000 различных конструкций, многие из которых пригодны для «гаражного» производства.

Наиболее типичными являются представленные ниже конструкции.

Складной кран для пикапа (рис. 3) [4]

Данный кран крепится на прицепном устройстве пикапа. В США для таких конструкций введен специальный термин «Hitch-Crane». Сложенный кран можно достать из кузова пикапа и установить на место фаркопа. Устройство содержит мачту и стрелу квадратного сечения. Кран имеет ручную лебёдку, установленную на мачте. Как правило, в конструкции также предусматривается выносная опора, предотвращающая раскачивание подвески автомобиля при подъеме и перемещении груза.

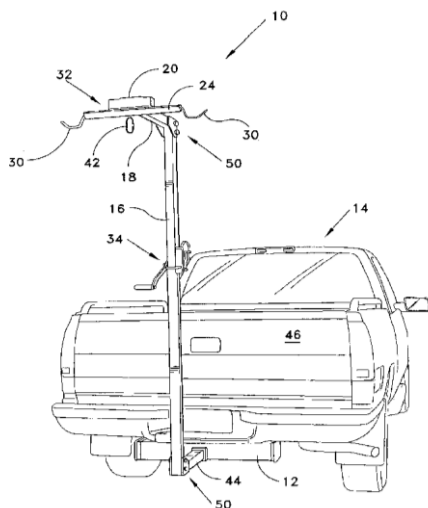


Рис. 3. Схемы к патенту «Складной кран для пикапа»

Портативная подъемная система (рис. 4) [5]

Металлоконструкция данного крана состоит из колонны, стрелы и раскоса. У крана предусмотрено складывание всей конструкции, имеется механизм поворота и ручная лебедка. Кран может устанавливаться как на грузовой платформе автомобиля, так и на собственной платформе, устанавливаемой, в т.ч. в багажнике легкового автомобиля.

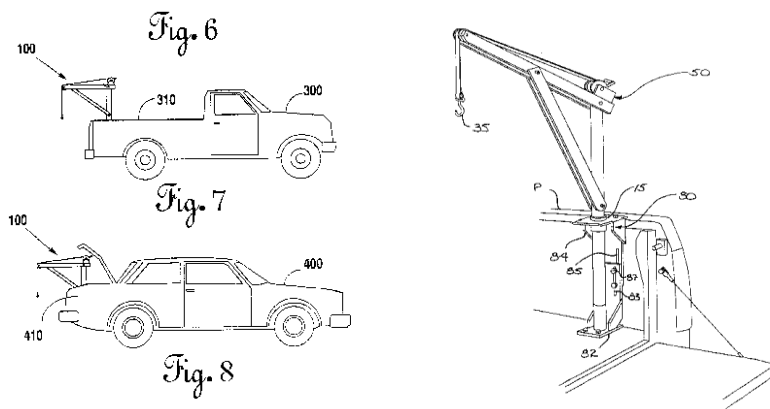


Рис. 4. Схемы к патенту «Портативная подъемная система»

В настоящее время пикапы, внедорожники и малотоннажные грузовики активно используются для перевозки грузов, вес и габариты

которых не позволяют осуществить погрузку-разгрузку силами одного водителя. Это обуславливает рост интереса к разнообразным мини-кранам и грузоподъемным устройствам монтирующимся в кузове или на силовой раме автомобиля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Официальный сайт компании PAVEN [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://raven.by> (Дата обращения: 15.03.2019)
2. Официальный сайт компании EZY-LIFT [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ezylift.com/> (Дата обращения: 15.03.2019)
3. Официальный сайт компании FASTLIFT [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://fastliftcrane.ru/> (Дата обращения: 15.03.2019)
4. Пат. 6705821 В2 US, МПК В 60 Р 1/5471. Складной кран для пикапа / Лоуренс Бембас. опубл. 16.03.2004.
5. Пат. 6499610 В2 US, МПК В 66 С 23/44. Портативная подъемная система / Майкл Шпицберген. опубл. 31.12.2002.

УКРЕПЛЕНИЕ ОТКОСОВ ДОРОГ ПОСЕВОМ ТРАВ

А.К. Косенко, В.А. Николаев

Научный руководитель – **В.А. Николаев**, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

Рассмотрены схемы подачи семян для укрепления откосов при строительстве автомобильных дорог агрегатом непрерывного действия. Произведены расчеты основных параметров установки для подачи семян.

Ключевые слова: кюветы строящихся автомобильных дорог, укрепление откосов посевом трав, схемы подачи семян, расход семян, расход воздуха, размеры бункера, вентилятор.

REINFORCING OF THE RAMPS BY GRASS SOWING

A.K. Kosenko, V.A. Nikolaev

Scientific Supervisor – **V.A. Nikolaev**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

Seed supply schemes to strength the ramps during the construction of roads with the help of a unit of continuous action are considered. The calculations of the main parameters of the seed installation are supplied.

Keywords: *cuvettes of roads under construction, cuvettes of roads under construction, seed supply schemes, seed consumption, air consumption, bunker dimensions, fan.*

В Российской Федерации в связи с большой пространственной разобщенностью существует проблема совершенствования и расширения дорожной сети. В процессе строительства автомобильных дорог используют, преимущественно, технические средства циклического действия. В связи с этим качество вновь строящихся дорог не всегда высокое. В частности, некачественно производят укрепление откосов кюветов автомобильных дорог посевом трав. В связи с отсутствием нужного оборудования посев трав обычно производят ручным способом без достаточной заделки семян в грунт. Из-за разрыва во времени между формированием откосов и посевом трав семена попадают на засохший грунт и почти не

дают всходов. В результате получается очаговый травяной покров, так как всходы дают только семена, попавшие на влажные участки. Таким образом, после пуска дороги в эксплуатацию, в грунте, не засеянном травяным покровом, распространяются сорные травы и кустарниково-древесная растительность. Это приводит к ухудшению стока воды в кюветы, а также портит дорогу с эстетической точки зрения.

Для решения проблемы качественного посева семян необходимо высеивающее устройство непрерывного типа, которое бы размещало семена во влажный грунт равномерно на нужную глубину. Для этого целесообразно использовать пневматическое высеивающее устройство, где семена на грунт подаёт поток воздуха.

Рассмотрим три варианта такого высеивающего устройства. На рис. 1, *а* показана схема подачи семян, когда вентилятор установлен на базовой машине. На рис. 1, *б*, когда вентилятор около бункера. На рис. 1, *в* имеется распределитель и индивидуальный подвод семян.

Недостатком конструкции «*а*» является наличие дополнительного гидравлического сопротивления в нагнетательном трубопроводе. Основным недостатком конструкций «*б*» и «*в*» является сложность привода вентилятора. Также конструкцию «*в*» усложняет наличие распределителя семян, однако он позволяет более точно распределить семена на грунте.

Для решения поставленной задачи наиболее подходит конструкция «*а*», как более простая и не требующая специального обслуживания она также обеспечивает удовлетворительное распределение семян.

Выбранная конструкция работает так. Вентилятор нагнетает воздух в нагнетательный трубопровод, воздух подхватывает семена трав, которые подают из бункера дозирующее устройство. Затем семена под напором воздуха поступают в подающий трубопровод и распределяются через сопла на грунт.

Травы, высеиваемые в откос, должны обладать следующими качествами:

- сильная корневая система для противодействия распространения сорных растений;
- быть многолетними;
- рост трав в период вегетации должен быть умеренным;
- не должны портить эстетический вид дороги.

Ни один вид трав в полной мере не удовлетворяет этим требованиям, поэтому целесообразно использовать смесь трав, включающую: тимфеевку луговую (20 %), райграс многолетний (10 %), райграс однолетний (20 %), ежа сборная/кострец (20 %), кострец/овсяница тростниковая (30 %).

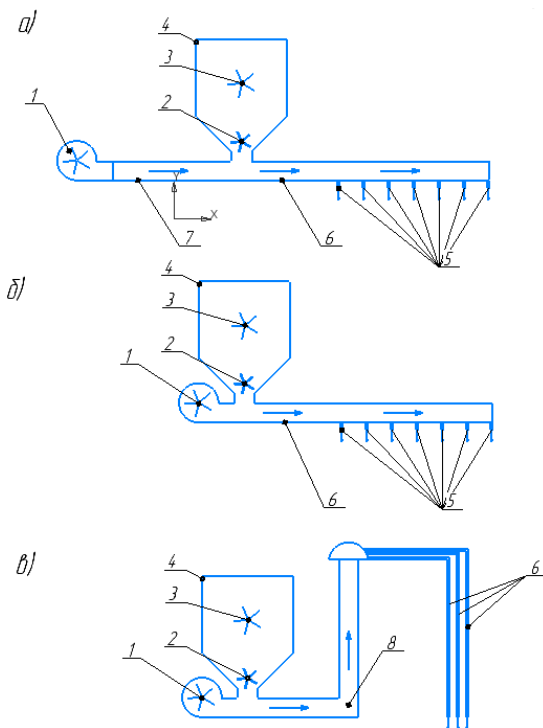


Рис. 1. Схемы подачи семян:

- а* – с установкой вентилятора на базовой машине;
б – с установкой вентилятора у бункера;
в – с распределителем и индивидуальном подводе семян;
 1 – вентилятор; 2 – дозирующее устройство; 3 – ворошилка;
 4 – бункер; 5 – сопло; 6 – подающий трубопровод;
 7 – нагнетательный трубопровод; 8 – распределитель

Для подачи семян необходимо, чтобы скорость потока воздуха на выходе из сопел превышала скорость витания семян, однако это превышение должно быть небольшим. Если скорость потока воздуха будет слишком большой, то семена трав после вылета из сопел, отразившись от грунта, могут неравномерно распределиться по поверхности или вовсе покинуть зону посева. Кроме того, чем больше скорость потока воздуха, тем больше гидравлические потери в трубопроводах, следовательно, будут присутствовать нерациональные расходы энергии.

Скорость витания тимopheевки луговой от 1,8 до 6,0 м/с, ежи сборной от 0,8 до 6,0 м/с, остальных трав также не превышает 6,0 м/с, поэтому примем скорость потока воздуха на выходе из сопел $v = 6,0$ м/с.

Произведем расчет основных параметров агрегата.
Диаметр подающего трубопровода рассчитываем по формуле

$$D = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{Q}{v}}, \quad (1)$$

где Q – требуемый расход воздуха, м³/с;
 v – рабочая скорость, м/с.

Расход воздуха рассчитываем по формуле

$$Q = \frac{G \cdot (1,2 \cdot \mu)}{\rho}, \quad (2)$$

где G – требуемый расход семян, кг/с;
 $\mu = 1$, концентрация материала в аэросмеси [1];
 $\rho = 1,24$ кг/м³, плотность воздуха [1].

Расход семян определяется по формуле

$$G = m_c^{1M^2} \cdot S, \quad (3)$$

где S – площадь засеиваемой поверхности, м²;

$m_c^{1M^2} = 0,05$ кг, масса семян, высеваемая на 1 м².

Площадь засеиваемой поверхности рассчитываем по следующей формуле:

$$S = v_m \cdot b, \quad (4)$$

где $v_m = 0,085$ м/с, скорость агрегата;

$b = 3,35$ м, ширина полосы посева.

Отсюда площадь засеиваемой поверхности по формуле (4):

$$S = 0,085 \cdot 3,35 = 0,285 \text{ м}^2.$$

Расход семян по формуле (3):

$$G = 0,05 \cdot 0,285 = 0,01425 \text{ кг/с.}$$

Расход воздуха определяем по формуле (2):

$$Q = \frac{0,01425 \cdot (1,2 \cdot 1)}{1,24} = 0,01379 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Диаметр подающего трубопровода и нагнетательного трубопровода по формуле (1):

$$D = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{0,01379}{6}} = 0,054 \text{ м.}$$

Принимаем диаметр подающего и нагнетательного трубопроводов $D = 50$ мм по ГОСТ 3262-75.

Расчетный объем бункера, необходимый для работы в течение одной восьмичасовой смены:

$$V_{см} = \frac{G \cdot 3600 \cdot 8}{\rho_c}, \quad (5)$$

где $\rho_c = 300 \text{ кг/м}^3$, средняя объемная масса семян [1].

По формуле (5) расход семян за одну смену

$$V_{см} = \frac{0,01425 \cdot 3600 \cdot 8}{300} = 1,368 \text{ м}^3.$$

Объем бункера должен превышать расчетный объем, поэтому принимаем $V = 1,5 \text{ м}^3$. Исходя из объема бункера, определяем его размеры (рис. 2).

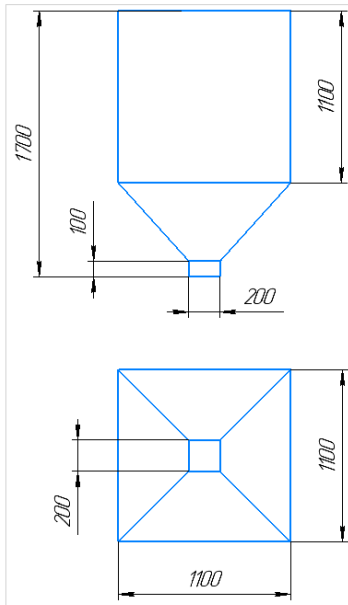


Рис. 2. Бункер

Вывод

Для посева трав с целью укрепления откосов автомобильных дорог целесообразно использовать предлагаемую установку, смонтированную на агрегат непрерывного действия.

На основании расчета приняли диаметр подающего трубопровода и диаметр нагнетательного трубопровода $D = 50$ мм. Исходя из расхода воздуха, выбираем вентилятор радиальный Ebmrapst RLS170/0013-3030LN, потребляемая мощность 0,046 кВт, угловая скорость крыльчатки 261,67 рад/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малис А.Я.* Пневматический транспорт для сыпучих материалов / А.Я. Малис, М.Г. Касторных. М.: Агропромиздат, 1985. 344 с.
2. *Спиваковский А.О.* Транспортирующие машины: Учеб. пособие для машиностроительных вузов / А.О. Спиваковский, В.К. Дьячков. М.: Машиностроение, 1983. 478 с.
3. ГОСТ 3262-75. Трубы стальные водогазопроводные. Технические условия. Введ. 1977-01-01. М.: Стандартинформ, 2007. 8 с.

ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА УСКОРЕНИЙ ВИБРАЦИОННОГО ВАЛЬЦА ДЛЯ РАСЧЁТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТЕПЕНИ УПЛОТНЕНИЯ ГРУНТА

А.С. Краюшкин, А.С. Морев

Научный руководитель – **А.С. Морев**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В данной статье приведено обоснование выбора основных параметров спектра ускорений вибровальца вибрационного катка для дальнейшего использования алгоритма с заданными параметрами при разработке отечественной системы непрерывного контроля уплотнения грунта.

***Ключевые слова:** грунт, уплотнение, контроль уплотнения, вибрационный каток, вибровалец, спектр ускорений, показатель уплотнения.*

JUSTIFICATION OF THE PARAMETERS OF THE ACCELERATION SPECTRUM OF THE VIBRATING ROLL FOR INDICATORS OF COMPACTION DEGREE CALCULATION

A.S. Krayushkin, A.S. Morev

Scientific Supervisor - **A.S. Morev**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

This article presents the rationale for the selection of the basic parameters of the acceleration spectrum of a vibrating roller vibrator to further use the algorithm with the specified parameters when developing a domestic system for continuous monitoring of soil compaction.

***Keywords:** soil, compaction, compaction control, vibratory roller, vibrating roller, acceleration spectrum, compaction indicator.*

При строительстве дорожных оснований, уплотнение грунта играет важнейшую роль. От качества работ по уплотнению зависит способность конструкции сохранять прочность в течение всего срока службы. В современном мире всё больше растёт спрос на вибрационные катки.

При вибрационном уплотнении достигаются более высокая плотность и больший глубинный эффект, чем при статическом уплотнении, а заданное уплотнение достигается за меньшее число проходов. Однако при работе вибрационного катка грунт уплотняется неравномерно – степень уплотнения изменяется в зависимости от глубины.

Раньше, для борьбы с недоуплотнением боролись при помощи процедур замера грунта, которые занимали по времени до двух суток, а полученные результаты значений коэффициентов уплотнения носили точечный характер.

Установленные уже на современные катки электронные системы контроля уплотнения в корне меняют эту ситуацию. Они в реальном времени снабжают операторов данными о степени уплотнения. Такая система может предупредить о наличии под землей скрытых объектов (камни, булыжники, пустоты, переувлажнённые области) способных повлиять на качество уплотнения. Оценка состояния уплотняемого грунта в процессе работы вибрационных катков за рубежом получила название «непрерывный контроль уплотнения» [1]. В конструкторской документации качество уплотнения выражается в величине плотности. Однако для электронных систем непрерывного контроля плотность в качестве параметра непригодна, так как ее невозможно непрерывно измерять электронными методами.

На вибрационных катках ведущих мировых производителей (Bomag, Caterpillar, Sakai) устанавливаются системы контроля, работа которых основана на анализе спектра ускорений вибрационного вальца («Compaction meter value» (далее CMV); «Resonance meter value» (далее RMV); «Compaction control value» (далее CCV) [2]; «Control value» (далее CV) [3]).

$$CMV = C \cdot A_{2f} / A_f ,$$

где A_f - амплитуда гармоники спектра вертикальных ускорений вибрационного вальца на частоте изменения вынуждающего усилия f (номинальная частота колебаний вальца вибрационного катка) (рис. 1), m/c^2 ; A_{2f} - амплитуда гармоники спектра вертикальных ускорений вибрационного вальца на частоте $2f$ (амплитуда второй гармоники спектра вертикального ускорения вибрационного вальца), m/c^2 ; C – коэффициент калибровки (чаще всего равный 300).

$$RMV = BV = C \cdot A_{0,5f} / A_f ,$$

где $A_{0,5f}$ – амплитуда субгармоники спектра вертикального ускорения вибрационного вальца вибрационного катка на частоте $0,5f$, m/c^2 .

$$CCV = \left(A_{0,5f} + A_{1,5f} + A_{2f} + A_{2,5f} + A_{3f} / A_{0,5f} + A_f \right) \cdot 100\%,$$

где $A_{1,5f}$ - амплитуда субгармоники спектра вертикального ускорения вибрационного вальца на частоте $1,5f$, м/с²; $A_{2,5f}$ - амплитуда субгармоники спектра вертикального ускорения вибрационного вальца на частоте $2,5f$, м/с²; A_{3f} - амплитуда гармоники спектра вертикального ускорения вибрационного вальца на частоте $3f$, м/с².

$$CV = \left(\frac{K_{0,5f} \cdot A_{0,5f} + K_{1,5f} \cdot A_{1,5f} + K_{2f} \cdot A_{2f} + K_{2,5f} \cdot A_{2,5f} + K_{3f} \cdot A_{3f}}{K_{0,5f} \cdot A_{0,5f} + K_f \cdot A_f} \right) \cdot K,$$

где K – общий тарировочный коэффициент; $K_{0,5f}$, K_f , $K_{1,5f}$, K_{2f} , $K_{2,5f}$, K_{3f} – коэффициенты значимости амплитуд гармоник спектра ускорения вибрационного вальца на частотах: $0,5f$; f ; $1,5f$; $2f$; $2,5f$ и $3f$ соответственно.

Для расчёта вышеуказанных показателей необходимо составить спектр ускорений вибровальца катка, на основании данных, полученных с акселерометра, установленного на раму вибровальца и регистрирующего ускорение вальца.

Для составления спектра ускорений необходимо задавать большое количество параметров спектра, таких как частота дискретизации, тип усреднения, частотное разрешение, вид окна и тип преобразования.

Для достижения максимального быстродействия и точности работы систем контроля уплотнения грунта, основанных на расчёте вышеуказанных показателей уплотнения грунта, возникает необходимость обоснования настроек спектра.

Различие вида спектра в основном связано с видом окон и типом обработки сигнала.

В настоящее время существует множество весовых функций, которые несут лишь одну функцию - снижение уровня боковых лепестков, а именно визуально улучшать частотный спектр на разрыве границ окна. Различие между всеми весовыми функциями подробно описано в источнике [4]. Авторы отмечают, что из всех существующих видов окон наиболее оптимальными являются окна Хемминга и окно Блэкмана.

Что касается типа обработки сигнала, здесь необходимо сделать выбор между дискретным или быстрым преобразованием.

Дискретное преобразование Фурье (далее, ДПФ) – это главный орган анализа, который широко используется в области цифровой обработки сигналов. Существуют прямое и обратное преобразования Фурье. Прямое дискретное преобразование Фурье преобразует сигнал из временной области в частотную и служит для анализа частотного спектра сигнала. Обратное преобразование работает ровно противоположно: по частотному спектру сигнала восстанавливает сигнал во временной области.

ти. Для вычисления одного спектрального отсчета требуется N операций комплексного умножения и сложения. Таким образом, вычислительная сложность алгоритма дискретного преобразования Фурье является квадратичной, другими словами требуется N^2 операций комплексного умножения и сложения [5].

Быстрое преобразование Фурье (далее, БПФ) представляет собой реализацию ДПФ, которая дает похожие результаты, что и ДПФ, но она более эффективна и намного быстрее, что часто значительно сокращает время вычислений. Это всего лишь вычислительный алгоритм, используемый для быстрого и эффективного вычисления ДПФ. В основе алгоритма заложено разбиение заданной последовательности отсчетов дискретного сигнала на несколько промежуточных последовательностей. Следует отметить, что алгоритм БПФ точнее стандартного ДПФ, т.к. при сокращении операций снижаются суммарные ошибки округления.

Таким образом, для реализации программного алгоритма вычисления показателя уплотнения «compactionvalue», на расчёте которого будет основана работа отечественной системы непрерывного контроля уплотнения грунта, оптимален выбор следующих параметров спектра: Быстрое преобразование Фурье с оконным сглаживанием Хемминга для более четкого выделения гармоник на спектре с наименьшими затратами вычислительных ресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Особенность уплотнения грунтов вибрационными катками [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://os1.ru/article/4397-osobennosti-uplotneniya-gruntov-vibratsionnymi-katkami/> (дата обращения 10.03.2019)
2. *Mooney M.A.* Vibratory Roller Integrated Measurement of Earthwork Compaction: An Overview / M. Mooney, D. Adam // Seventh International Symposium on Field Measurements in Geomechanics, 2004. P. 1-12.
3. *Морев А.С.* Обоснование показателя уплотнения для системы непрерывного контроля уплотнения грунта вибрационными катками: дис. ... канд. техн. наук: 05.05.04. Ярославль, 2017. 184 с.
4. *Smith S.* Цифровая обработка сигналов: практическое руководство для инженеров и научных работников: пер. с англ. М.: Издат. дом «Додэка XXI», 2011.
5. *Khillar S.* Difference Between FFT and DFT [Электронный ресурс]: <http://www.differencebetween.net/technology/difference-between-fft-and-dft/> (дата обращения 10.03.2019).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ НАВЕСНЫХ ДОРОЖНЫХ ФРЕЗ НА МИНИПОГРУЗЧИК

Н.Э. Лысаков, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – **Д.В. Фурманов**, канд. техн. наук

Ярославский государственный технический университет

Произведен обзор существующих машин для фрезерования дорожного полотна, выявлены их достоинства и недостатки, предложено решение по созданию новой машины отечественного производства, удовлетворяющей рынок навесных дорожных фрез.

***Ключевые слова:** асфальтобетон, фреза дорожная, мини погрузчик, резецдержатель, фрезерный зуб.*

HINGED PAVEMENT PROFILER SKID STEER DESIGN FEATURES

N.E. Lysakov, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – **D.V. Furmanov**, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

A review of existing machines for milling of the roadbed was made, their advantages and disadvantages were revealed, a solution for the creation of new domestic cars that meet the market for curtain road milling machines was proposed.

***Keywords:** asphalt concrete, road cutter, mini loader, tool holder, milling tooth.*

Любой ремонт дорожного полотна не обходится без работ, связанных с удалением асфальтобетонного покрытия. Для повышения качества и скорости ремонта дорог с каждым годом создаются новые технологии и механизмы, позволяющие увеличить производительность работ, модернизируются существующие конструкции машин. Навесная дорожная фреза используется, в основном, из-за компактности и невозможности применения самоходных дорожных фрез.

Рассматривая модели навесных дорожных фрез, можно увидеть недостаток доступных по цене машин, связано это с тем, что у проектировщиков не хватает данных для более корректной разработки данных

машин и, кроме того, появляются новые марки асфальтобетонов, удаление которых требует применение более совершенной техники.

Одним из достоинств навесных дорожных фрез, является самонивелирование - способность моментально позиционировать фрезу к покрытию, не подгоняя ее длительными манипуляциями рукоятью носителя. Как только фреза будет опускаться, она уже находится в рабочем положении и будет плотно прилегать к покрытию вне зависимости от угла наклона крепежной плиты погрузчика.

В работе [1] авторы в процессе разработки механизма регулировки глубины фрезерования совместили регулирование подъема салазок 130 как совместно, так и по отдельности (рис. 1).

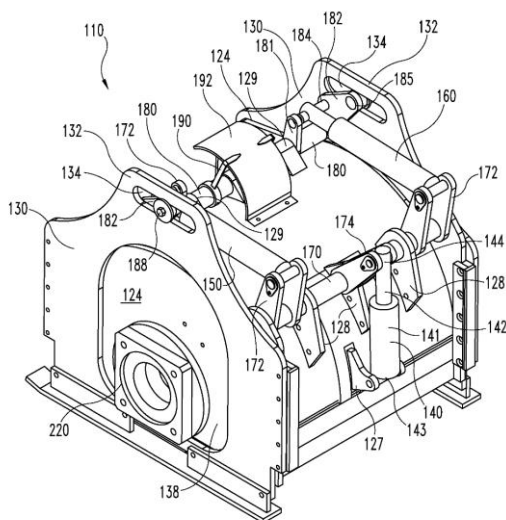


Рис. 1. Конструкция дорожной фрезы с возможностью регулирования глубины фрезерования и самонивелирования [1]

Гидроцилиндр 140 отвечает за синхронное поднятие салазок, а гидроцилиндры 160 и 150 отвечают за поднятия отдельно установленной салазки. Данная конструкция позволяет быстро изменять глубину фрезерования и мгновенно ее корректировать при появлении на покрытии каких-либо неровностей.

В работе [2] повышена функциональность фрезерного оборудования путем добавления механизма поперечного смещения и наклона фрезерного барабана относительно вертикальной оси. Решение позволяет быстро смещать в поперечном направлении рабочий орган фрезы, установленной на дополнительной раме.

Рассмотрим механизм продольного перемещения и наклона фрезерного барабана (рис. 2). На раму 45 закреплен корпус 86 фрезерного барабана через направляющие 100 и 102. Поперечное перемещение происходит за счет гидроцилиндра 104. Наклон фрезерного барабана относительно вертикальной оси производится вручную, путем поворота барабана на определенный угол и его фиксации через отверстия в корпусе 10 и 16.

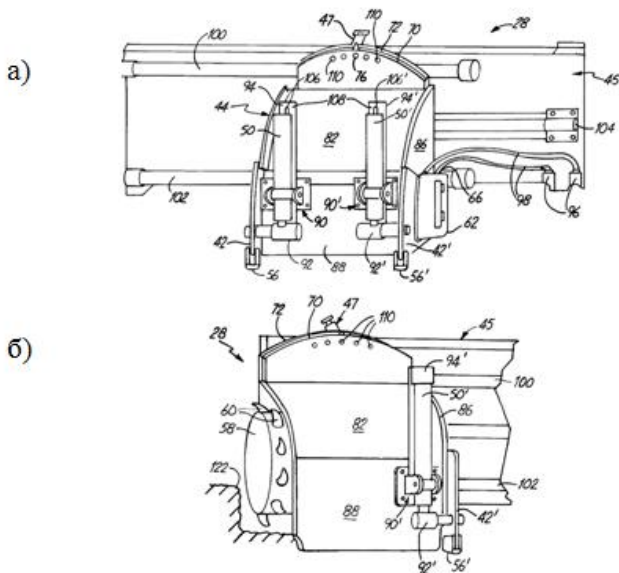


Рис. 2. Схема механизма продольного перемещения и наклона фрезерного барабана [2]:

а - продольное перемещение; *б* - фрезерование прибордюрной территории

Главными достоинствами изобретения является гидравлический привод описанных выше функций, что позволяет оператору быстро регулировать параметры фрезерования.

Еще одним плюсом является то, что при фрезеровании покрытия прибордюрной территории, имеется возможность снять боковую салазку, так как крепление фрезерного барабана на гидромотор осуществлено консольно. Данная особенность фрезерного оборудования представлена на рис. 2.

Другим возможным решением [3] является навесная дорожная фреза для асфальтобетона, которая устанавливается на экскаватор. Фрезерное оборудование включает в себя оголовок-переходник 10 под различные типы экскаваторов, рамную часть *T*, кожух *F* и опорные салазки

F_a с возможностью регулирования глубины фрезерования (рис. 3), гидромотор и фрезерный барабан. В свою очередь изменение глубины фрезерования происходит путем поворота сектора (эксцентрика) H , который крепится на ось E . Опорные салазки удерживаются на раме с помощью прижимов.

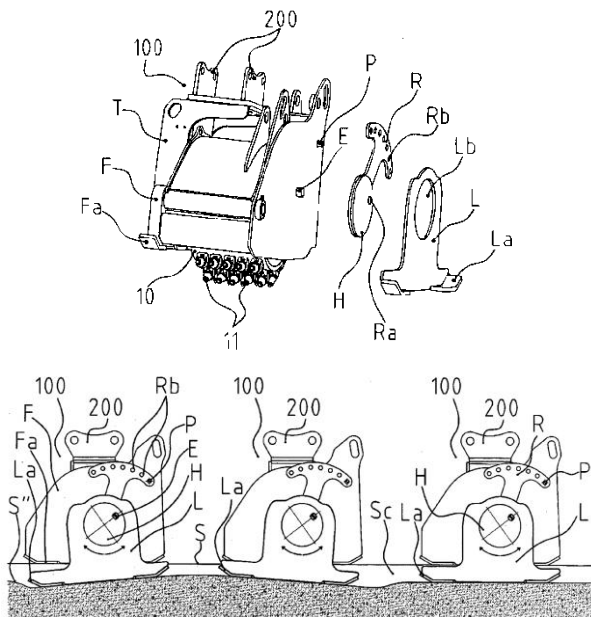


Рис. 3. Изменение глубины фрезерования с помощью эксцентрика [3]

Данное оборудование имеет возможность самонивелирования глубины фрезерования в процессе работы. Из-за того, что салазки свободно скользят по диску сектора, на неровностях поверхности не происходит изменения глубины фрезерования. Процесс нивелирования более детально показан на рис. 3.

Учитывая приведенные работы, в которых конструктивно решены противоречивые требования по одновременному самонивелированию и возможности регулирования параметров процесса фрезерования, можно сформулировать следующие задачи проектирования нового оборудования:

1. Оптимальный расход материала и повышение энергоэффективности новых машин
2. Обеспечить эксплуатационную технологичность оборудования путем использования максимально простой конструкции;
3. Обеспечить возможность самонивелирования фрезы;

4. Обеспечить возможность поперечного перемещения фрезы относительно оси движения погрузчика;

5. Обеспечить возможность регулирования глубины фрезерования.

Все указанные задачи благополучно решены в проекте дорожной фрезы, разработанной студентами на кафедре «Строительные и дорожные машины» Ярославского государственного технического университета. Оборудование представляет собой фрезерное оборудование, которое может устанавливаться на минипогрузчик как с механизмом поперечного смещения, так и непосредственно на отвал.

Конструкция представляет собой фрезерное оборудование, которое может устанавливаться на минипогрузчик как с механизмом поперечного смещения, так и непосредственно на отвал.

Составные элементы дорожной фрезы представлены на рис. 4. Основное конструкторское решение, принятое в ходе разработки – отказ от подшипниковых опор фрезерного барабана. Результатом этого решения повысилась простота и долговечность конструкции, удобство монтажа и технического обслуживания.

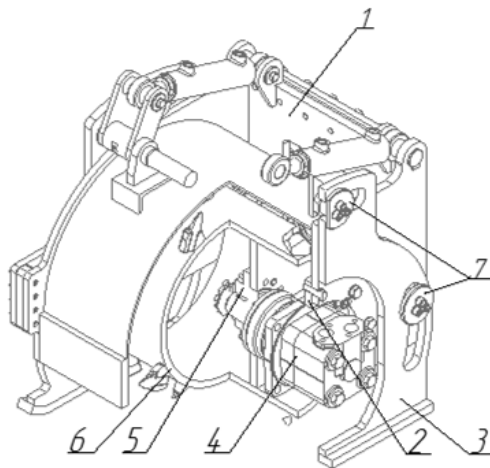


Рис. 4. Фреза дорожная навесная ФДН-420:

1 – рама поперечного сдвига, 2 – салазки, 3 – гидроцилиндр подъема (опускания) салазок, 4 – рычаг подъема (опускания), 5 – рама, 6 – фрезерный барабан в сборе,

7 – ступица, 8 – гидромотор, 9 – плита переходная, 10 – шайба прижимная,

11 – гидроцилиндр поперечного смещения

Рассматривая процесс фрезерования, также необходимо отметить, что передача крутящего момента от вала гидромотора к фрезерному ба-

рабану происходит напрямую без дополнительных передач, что позволяет использовать практически всю мощность, передаваемую от гидромотора.

Проведя анализ существующих конструкций, можно отметить, что в обоих случаях стоимость основных элементов (гидромотор, резцедержатели, резцы) невысокая и затрат, связанных с покупкой новых запчастей в случае поломки, в данной разработке никак не избежать. Также стоит сказать и то, что замена резцов происходит по мере их износа. Для данных элементов, в случае их поломки, необходимо лишь приподнять рабочее оборудование и извлечь резцы специальным съемником и поставить новые, что, безусловно, удобно в условиях удаленной работы. Установка механизма продольного смещения фрезы относительно мини-погрузчика и заменой подъемных винтов гидроцилиндрами позволила дистанционно из кабины управлять процессом фрезерования асфальтобетонных покрытий, а также производить фрезерование прибордюрных участков.

Таким образом, можно утверждать, что данное оборудование сможет конкурировать с зарубежными аналогами, что в дальнейшем позволит укреплять свои позиции на отечественном рынке навесных дорожных фрез.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4704045A US, МПК Е 01 С 23/127. Устройство и способ измельчения асфальта / Канашевский А.Г., Шутман М.И, Журавский С.Л. опубл. 30.12.2002
2. Пат. 2495367В1 ЕР, МПК Е 01 С 23/088. Устройство для обработки и измельчения горизонтальных, вертикальных или наклонных поверхностей дорожного полотна / Канашевский А.Г., Шутман М.И, Журавский С.Л. опубл. 30.12.2002.
3. Пат. 0143003А2 ЕР, МПК Е 01 С 23/0933. Машина для резки асфальтобетона / Канашевский А.Г., Шутман М.И, Журавский С.Л. опубл. 30.12.200.

УДК 629.3.065.25

АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ ПОДЪЕМНИКОВ ЛЕГКОВЫХ АВТОМОБИЛЕЙ ДЛЯ ГАРАЖЕЙ И АВТОСЕРВИСОВ

С.А. Махов, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – **И.С. Тюремнов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются различные конструкции автомобильных подъемников. Исходя из анализа, выделяются подъемники, наиболее применяемые для легковых автомобилей в гаражах или автосервисах.

***Ключевые слова:** оборудование грузоподъемное, подъемник автомобильный, обзор конструкций, классификация*

THE ELEVATING MACHINES FOR GARAGES AND SERVICE STATIONS STRUCTURAL ANALYSIS

A.S. Makhov, I.S. Tyuremnov

Scientific supervisor – **I.S. Tyuremnov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

Various designs of car lifts are considered. Based on the analysis, there are lifts, the most used for cars in garages or garages.

***Keywords:** lifting equipment, automobile lift, review of designs, classification.*

В настоящее время автомобильный подъемник является одним из основных видов оборудования в любом гараже или автосервисе. Но для решения различных задач созданы и используются различные виды автомобильных подъемников. Они используются с целью подъема на заданную высоту и поддержания автомашин в таком положении в течение длительного срока времени на станциях техобслуживания, шиномонтажных предприятиях и др. Благодаря подъемной площадке можно полностью вывесить всю ходовую часть автомашины и производить обслуживание сразу всех колесных узлов одновременно. Однако некоторые подъемники требуют регулярных проверок и обслуживания и имеют ряд других особенностей использования.

При выборе автоподъёмника должны учитываться следующие аспекты:

- максимальная грузоподъемность;
- требуемые размеры площадки, выделенной для монтажа устройства;
- характеристика системы электропитания (при наличии);
- технические параметры подъёмного оборудования;
- тип привода.

Подъёмники служат для осуществления ремонтных работ, а также для проведения плановых осмотров. Большинство автоподъёмников представляют собой металлоконструкцию, выполненную из системы опор и механизма привода. При создании подъёмников используют две основные компоновочные схемы (рис. 1) [2]:

• *Столечные подъёмники* – опорная система представляет собой сочетание вертикальных колонн количеством от одной до четырех, выдвижных лап, закрепленных при помощи шарниров, и механизма подъёма или привода. Данный вид подъёмников работает следующим способом: автомобиль заезжает на платформу, выдвижные лапы подводятся под усилители кузова или пороги, затем производится подъём автомобиля;



а – Стоечного типа



б – Ножничного типа

Рис. 1. Основные типы подъёмников [3-4]

• *Ножничные подъёмники* - состоят из пары горизонтальных планок, закрепленных внизу шарнирами. Принцип действия следующий: автомобиль заезжает на площадку подъёмника, планки поднимаются за счет сближения концов одного из двух соединенных посередине элементов с помощью пневмо- или гидроцилиндров. По типу привода, на котором работают автомобильные подъёмники, выделяют следующие группы:

- *Электромеханический привод*, характеризующийся сравнительно невысокой стоимостью и простотой конструкции. Рабочий механизм выполнен в виде пары винт-гайка, требующей периодического обслуживания (смазки).

- *Гидравлический привод*, характеризующийся меньшим энергопотреблением, плавностью и бесшумностью работы, достаточно большой скоростью подъёма и опускания и большим ресурсом. Также, подъемники с таким типом привода обладают способностью опускания при аварийном отключении электроэнергии, простотой и небольшой стоимостью обслуживания, а также высоким уровнем безопасности.

- *Пневматический привод*. Позволяет уменьшить время поднятия автомобиля. Однако требуется дополнительное обслуживание и регулярные проверки системы.

Классификация автомобильных подъемников по конструкции:

- *Одностоечный подъемник* – содержит всего лишь одну несущую стойку (рис. 2, а). Главным преимуществом таких подъемников являются небольшие габаритные размеры. Такие механизмы могут быть как стационарными, так и передвижными. Подъем автомобиля происходит с одной стороны за порог или усилитель кузова, либо за колеса. Данный вид подъемников обладает наименьшей грузоподъемностью и относительно небольшой устойчивостью.

- *Двухстоечный подъемник* – содержит две стойки, каждая из которых оборудована специальными «лапами» - кронштейнами для подъема (см. рис. 1, а). Подхват автомашины в таких подъемниках производится за поддомкратные площадки. Лапы подъемника закреплены таким образом, что могут поворачиваться на 180°, вследствие чего, происходит быстрая установка автомобиля, как с короткой, так и с длинной базой. Подъемники широко используются для общесервисных, шиномонтажных и сварочных работ.

- *Четырехстоечный подъемник* – представляет собой четыре стойки и расположенную на них площадку для автомобилей (рис. 2, б). В площадку вмонтирована гидравлическая система привода, в результате чего подъемник работает бесшумно. Такие подъемники чаще всего используются для ремонта грузовой техники и в местах контроля и регулировки установки колес (сход - развал).

- *Ножничный подъемник* – данный подъемник (см. рис. 1, б) можно установить таким образом, чтобы в нижней позиции он не занимал пространство гаража или автосервиса. Для этого нужно небольшое углубление в полу, в которое могла бы поместиться сама конструкция подъемника. Такие подъемники, как правило, оснащаются гидравлическими приводами, которые обладают бесшумностью и долговечностью работы.



а – Одностоечный

б – Четырехстоечный

Рис. 2. Типы конструкций подъемников [5-6]

На основании анализа конструкций, обзора преимуществ и недостатков, можно сделать вывод, что наиболее целесообразно применять двухстоечные подъемники с электрогидравлическим приводом. Они обладают высокой грузоподъемностью, надежностью конструкции, плавностью хода, безопасностью и долговечностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайсон А.А.* Подъемно-транспортные машины. М.: Изд-во «Машиностроение», 1989. С. 348-364.
2. Обзор 11 лучших автоподъемников [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://stogear.pro/oborudovanie/11-vidov-avtopodemnikov.html> (дата обращения 18.03.19).
3. Подъемник двухстоечный Т4 АЕ&Т с нижней синхронизацией [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ks-avto.ru/magazin/product/pod-yemnik-dvukhstoyechnyy-t4-ae-t-s-nizhney-sinkhronizatsiyey-220v> (дата обращения 18.03.19).
4. Подъемники для шиномонтажа [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://rtd-ekb.ru/service/4> (дата обращения 18.03.19).
5. Подъемник электромеханический, передвижной [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://bonus-tnvd.ru/katalog/podemnoe/pp-1.htm> (дата обращения 18.03.19).
6. Подъемник 4-стоечный электрогидравлический [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://shopssr.ru/shop/podemniki/podemnik-4-h-stochnyj-elektrogidravlicheskiy-na-4-5-tonny-s-p-obraz-platformoj-shod-razval-380v> (дата обращения 18.03.19).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАГРУЗОК НА РАБОЧИЕ ОРГАНЫ БЕТНОЛОМА

Н.Р. Поздняков, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – **Д.В. Фурманов**, канд. техн. наук

Ярославский государственный технический университет

В статье описываются проблемы проектирования различных моделей оборудования для разрушения железобетонных изделий, в частности для среза оголовков железобетонных свай. Представлены испытания опытного образца оборудования для разрушения и утилизации железобетонных изделий. Получены графики зависимости сил резания для различных условий работы оборудования.

Ключевые слова: разрушение железобетонных изделий, бетонолом, сила резания, оголовок железобетонной сваи.

EXPERIMENTAL DETERMINATION IMPACTS ON WORKING ORGANS OF CONCRETE BREAKER

N.R. Pozdniakov, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – **D.V. Furmanov**, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

The article describes the problems of designing various models of equipment for the destruction of reinforced concrete products, in particular for cutting the heads of reinforced concrete piles. The tests of the prototype equipment for the destruction and recycling of concrete reinforced products are presented. The graphs of the dependence of cutting forces for various operating conditions of the equipment are made.

Keywords: destruction of reinforced concrete product, concrete breaker, cutting force, reinforced concrete pile cap.

Самым распространенным строительным материалом является – железобетон. Со временем, любое построенное сооружение устаревает, или приходит в негодность, в результате нарушений строительной технологии. Такие сооружения необходимо утилизировать доступным и не-

дорогим способом, а оборудование, применяемое для этого, должно быть сконструировано оптимально.

На сегодняшний день выпускают самое разное оборудование для разрушения и утилизации железобетонных изделий. Таким оборудованием является: гидромолоты, гидронежницы, различные фрезы, бетоноломы и т.д. Однако, особенно для машин статического действия, далеко не всегда удается определить необходимые силы резания, форму резца и другие параметры, влияющие на процесс разрушения элемента железобетонного изделия. С этой целью, для задач проектирования нового оборудования особенно важно определять эти нагрузки уже на существующих машинах. Это позволит рационально использовать металлоконструкцию оборудования, материалы и снизить стоимость машин. В рамках настоящей работы, на примере использования бетонолома при срезании оголовков свай, проведено такое исследование.

Обязательным этапом возведения свайного фундамента является срезание оголовка сваи фундамента под проектную отметку. При этом необходимо соблюдать ряд требований:

- требуется сохранение силовых (вертикальных) арматурных стержней, которые, впоследствии, представляют собой часть общего армирования ростверка;

- необходимо обеспечить качественное удаление бетона без продольных растрескивания и разрушения основания тела сваи;

- срезание оголовка железобетонной сваи должно осуществляться по заданной проектной отметке, часто являющейся уровнем грунта или отсыпки;

Для всех этих требований, необходимо оборудование, которое могло бы обеспечить выполнение всех выше перечисленных условий.

Предварительная оценка существующих машин для срезания оголовков свай показывает, что подавляющее большинство этих машин являются, по сути, копиями друг друга. Вместе с тем опыт эксплуатации и наблюдения за работой оборудования показали, что оно работает неоптимальным образом. Для создания более эффективных машин, очевидно, требуется более тщательное изучение рабочего процесса, создание на основе этого математической модели и, далее, методики расчета.

Поэтому в рамках настоящей работы было проведено экспериментальное исследование процесса хрупкого разрушения железобетона, а также запись и анализ данных, на примере использования бетонолома при удалении оголовка железобетонной сваи.

Оборудование выполнено в виде сварной рамы коробчатого сечения, с одной стороны которой крепиться гидроцилиндр с подвижным зубом, а с противоположной – устанавливается консоль которая может

иметь два положения в зависимости от толщины срезаемой сваи. На консоли установлен неподвижный зуб (рис. 1, а).

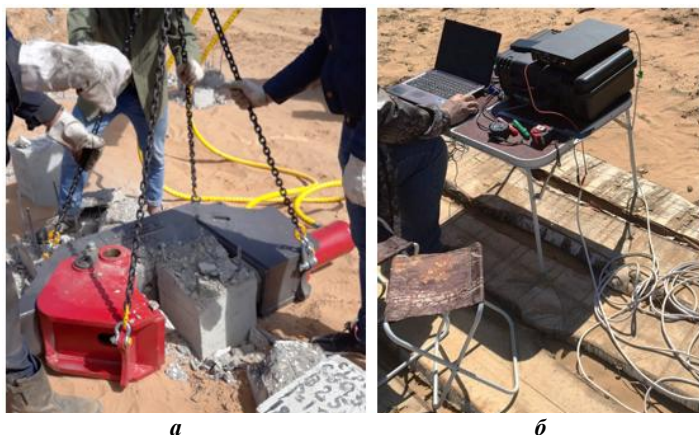


Рис. 1. Процесс срезание оголовка сваи:
а – конструкция бетонолома; *б* – замер результатов

Эксперимент проводился весной 2018 года, специалистами научной группы Ярославского государственного технического университета, в Заволжском районе города Ярославля, на территории новой застройки. На объекте было представлено поле с забитыми сваями сечением 300x300 мм [1]. Сваи были забиты на различную глубину, а высота варьировалась от 20 до 120 см. На каждой свае была нанесена технологическая отметка с шагом в 15 см от уровня грунта.

Оборудование использовалось в качестве навесного и агрегатировалось с экскаватором-погрузчиком, массой 7 тонн. Устройство для срубки оголовков было подвешено с помощью цепных строп и закреплено на крюковой подвески рукояти. Работа гидросистемы оборудования осуществлялась от гидравлических линий гидроцилиндра поворота ковша экскаватора. Также был установлен датчик давления PIEZUSAPZ 2422G-M-4001-D-10-D-201-W-00подключенный к анализатору спектра. Все соединения проверялись на герметичность.

Процесс срезания оголовка сваи заключается в следующем:

- экскаватор подъезжал к группе срезаемых свай;
- управлением стрелы и рукояти оборудование подводилось к удаляемому оголовку;
- устройство надевалось сверху на срезаемый оголовок или подводиться сбоку;

- срубка осуществлялась небольшими кусками по 10-15 сантиметров, отделяя куски от общего массива сваи и основных арматурных стержней;

- как только режущие элементы оборудования достигали нужной отметки среза, производилось срывание бетонного основания с арматуры;

- далее производилось перемещение удаленных кусков бетона в зону разгрузки.

Замер результатов производился с помощью анализатора спектра ZET 017-U8 в реальном времени при частоте дискретизации 5000 Гц, и записывался на ПК для дальнейшей обработки данных (рис. 1, б).

По результатам эксперимента был получен среднестатистический график давления на разных этапах срезания оголовков свай (рис. 2).

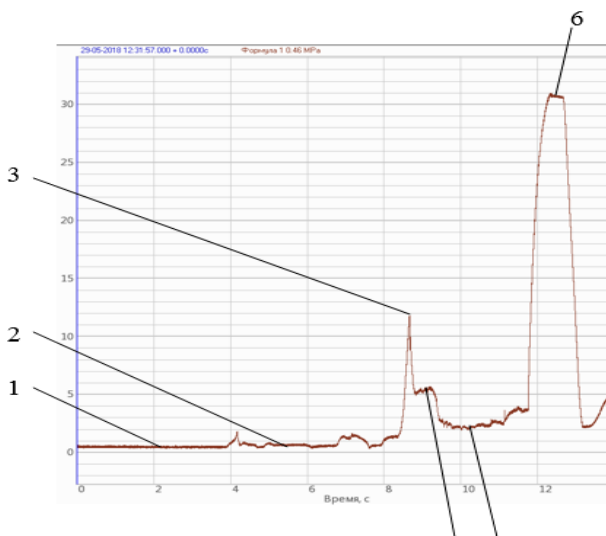


Рис. 2. График изменения давления в поршневой полости гидроцилиндра:

- 1 – Зона давлений при выключеном золотнике распределителя;
- 2 – Зона давления при выдвигании зубьев;
- 3 – Зона внедрения зубьев и формирования магистральной трещины;
- 4 – Отделение бетонного основания от арматуры;
- 5 – Срыв оголовка сваи;
- 6 – Полное выдвигание штока, срабатывание предохранительного клапана

На графике, который отражает работу гидроцилиндра бетнолома, хорошо прослеживаются шесть зон:

1 – стационарная зона, в которой золотник подачи рабочей жидкости заперт и давление не меняется;

2 – зона выдвигания штока гидроцилиндра подвода зуба к свае;

3 – пиковая зона, соответствующая максимальному давлению при разрушении железобетонного элемента и формировании магистральных трещин;

4 – зона последующего отделения куска железобетона от арматуры;

5 – зона последующего выдвигания штока гидроцилиндра;

6 – упор поршня гидроцилиндра в крайнее положение, срабатывание предохранительного клапана при максимальном давлении в гидросистеме;

Как показывает график, пиковое давление при работе бетонолома на много ниже максимального. Этим обуславливается недогрузка гидросистемы и более высокая металлоемкость и, соответственно, стоимость оборудования.

По полученным результатам испытания можно сделать следующие выводы:

- проведено успешное испытание рабочего оборудования, показав свою работоспособность с наилучшей стороны.

- необходимое давление, которое требуется для разрушения оголовка железобетонной сваи, втрое меньше чем давление, которое было заложено при проектировании оборудования.

- полученные данные позволят привести к увеличению эффективности работы рабочего органа, и снизить капитальные затраты при проектировании различного оборудования связанного с разрушением железобетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ19804-2012. Сваи железобетонные заводского изготовления. Общие технические условия.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НАЛЕДИ И УПЛОТНЁННОГО СНЕГА С ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ

А.Е. Спиридонов, Д.И. Трошин

Научный руководитель – **Д.И. Трошин**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается актуальная проблема очистки улиц от льда и уплотнённого снега путём применения фрезерного оборудования, установленного на мини-погрузчике.

Ключевые слова: оборудование, фреза, лёд, мини-погрузчик.

ICE MOUND AND SNOWCRETE ROAD SURFACE DISPOSABLE EQUIPMENT

A.E. Spiridonov, D.I. Troshin

Scientific Supervisor – **D.I. Troshin**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The actual problem of streets from ice and compacted snow cleaning by using a mill mounted a mini-loader equipment is considered.

Keywords: equipment, mill, ice, mini loader.

В большинстве регионов Российской Федерации зимний период является чрезвычайно проблемным для содержания городских автомобильных дорог и тротуаров в соответствии с требованиями безопасного и бесперебойного движения автотранспорта и пешеходов. В тоже время наблюдается постоянное увеличение автомобильного транспорта на дорогах, в связи с чем вопросы, связанные с очисткой дорог и тротуаров от снежно-ледяных образований являются актуальными на сегодняшний день.

При резких перепадах температуры окружающей среды (от заморозков до оттепели), сопровождающихся значительными осадками, городские дорожные службы, как правило, не обеспечивают своевременную и качественную уборку снега. Это приводит к накоплению снеж-

ных отложений (шириной до 0,5–1,5 м и высотой до 0,15–0,25 м), которые достаточно быстро уплотняются транспортом и пешеходами, что приводит к образованию снежно-ледяных образований на дорогах и тротуарах.

Исследования таких снежно-ледяных образований на улицах нашего города показали, что их структура неоднородна (рисунок 1) и, почти всегда, имеют примеси в виде песка и других включений. Наличие примесей сказывается на прочностных свойствах таких образований, в связи с чем их удаление становится технически сложной задачей, при этом лёд прочно смерзается с асфальтобетоном и становится практически неотделим. Применение для этих целей ударных механизмов (например, гидромолота) приводит к разрушению не только льда, но и асфальтобетона, что, естественно, не допустимо.



Рис. 1. Структура снежно-ледяных образований

Наиболее целесообразной конструкцией рабочего органа, которая позволит решить поставленную задачу, является фреза, оснащённая специальными режущими элементами. Однако, известные попытки создания и применения таких фрез пока не дали положительных результатов. Основная причина – несоответствие режущих элементов необходимым требованиям, а именно: резание льда и плотного снега без разрезания асфальтобетона покрытия дороги; простая конструкция резца и способа его крепления; невысокая стоимость изготовления; небольшой расход энергии; надёжность конструкции.

Необходимо отметить, что на сегодняшний день для очистки автодорог в зимний период широкое применение нашли плужные и шнекороторные снегоочистители, которые способны справиться лишь со свежесвыпавшим снегом. Для очистки пешеходной и жилой зоны широко применяется ручной труд, что связано с отсутствием средств малой механизации, предназначенной для этих целей.

Ввиду этого было принято решение о разработке оборудования, способного очищать дороги и тротуары достаточно эффективно и быстро, при этом не нанося вред окружающей среде или дорожному покрытию. Для этой задачи было проанализировано множество различных способов очистки дорог от всевозможных видов наледи на дорогах и тротуарах. В результате чего было рассчитано и спроектировано фрезерное оборудование для удаления снежно-ледяных образований (рис. 2).

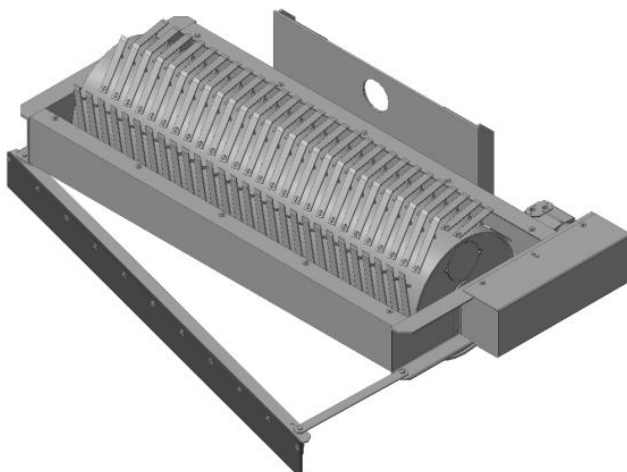


Рис. 2. Фрезерное оборудование

Данное оборудование имеет ряд конструктивных особенностей и преимуществ перед другими машинами для удаления снежно-ледяных образований. Из конструктивных особенностей наиболее значимым является конструкция рабочего органа, а именно ножей, расположенных на барабане. Они спроектированы так, чтобы при работе не повреждать дорожную поверхность, но при этом эффективно удалять слой льда и уплотнённого снега. Такая конструкция рабочего органа позволяет работать базовой машине (например, мини-погрузчику) на высоких скоростях движения, что существенно повышает производительность.

В соответствии с разработанной схемой действия сил на режущий элемент (рис. 3) усилие, необходимое для разрушения льда можно определить по формуле

$$W_{\text{раз}} = \cos\alpha \cdot F_{\text{сдв}} + \sin\alpha \cdot F_{\text{сж}},$$

где $F_{\text{сдв}}$ – сдвигающая нагрузка, направленная вдоль площади сдвига, кН; $F_{\text{сж}}$ – сжимающая нагрузка, перпендикулярна площади образца, кН; α – угол встречи ножа и льда, градус.

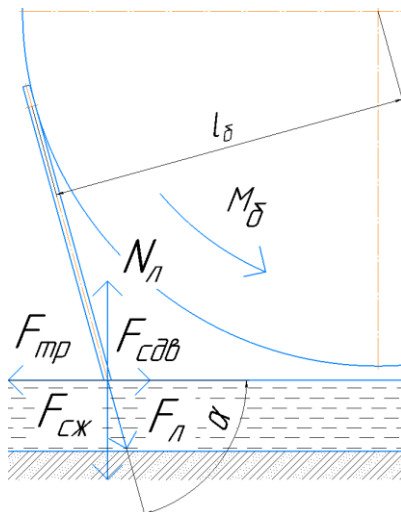


Рис. 3. Схема сил, действующих на режущий элемент

Соответствующие силы определяем исходя из предела прочности льда на сдвиг (срез) и сжатие (раздавливание):

$$F_{сдв} = \sigma_{сдв} S_{сдв}; \quad F_{сж} = \sigma_{сж} S_{сж},$$

где $S_{сдв}$ – площадь сечения сдвига, m^2 ; $S_{сж}$ – площадь поперечного сечения образца, перпендикулярная направлению нагрузки, m^2 ; $\sigma_{сдв}$ – сопротивление льда сдвигу, МПа; $\sigma_{сж}$ – сопротивление льда сжатию, МПа.

Таким образом, используя спроектированное оборудование, можно добиться качественного содержания автомобильных дорог и пешеходной зоны в зимний период. Универсальность оборудования позволяет применять его не только в городских условиях, но и на автомагистралях. Данное оборудование поможет сократить затраты ресурсов на очистку улиц, а также затраты человеко-часов, так как для очистки наледи до сих пор использую ручную труд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абергауз В.Д.* Режущие органы машин фрезерного типа для разработки горных пород и грунтов. М.: Машиностроение, 1965. 280 с.
2. *Зеленин А.Н.* Основы разрушения грунтов механическим способом. М.: Машиностроение, 1968. 376 с.
3. *Алимов Д.Д.* Опыт использования баровых машин для резания льда / Д.Д. Алимов, И.Г. Басов, Ф.Ф. Зелингер // Строительные и дорожные машины. 1969. №2. С. 11.

ПРОБЛЕМА ОБОСНОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ НАВЕСНЫХ ЭКСКАВАТОРНЫХ ВИБРОПЛИТ

А.А. Станкова, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – **И.С. Тюремнов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается проблема обоснования технологических возможностей навесных экскаваторных виброплит при работе в заданных условиях, а также назначения режимов работы.

Ключевые слова: виброплита навесная, экскаватор, уплотнение, виброуплотнение.

PROBLEM OF JUSTIFICATION OF PROCESSING CAPABILITIES OF HINGED EXCAVATING VIBROPLATES

A.A. Stankova, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – **I.S. Tyuremnov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The problem of substantiating the technological capabilities of mounted excavator vibrating plates when working in specified conditions, as well as the assignment of operating modes is considered.

Keywords: mounted plate, excavator, compaction, vibration compaction.

Всем известно, что качественное выполнение дорожных работ невозможно без предварительного выравнивания и уплотнения грунта.

Уплотнение грунта заключается во взаимном перемещении его частиц, результатом которого является возрастание числа контактов частиц между собой вследствие их перераспределения под воздействием приложенных механических усилий.

При подготовке траншей для трубопроводов, уплотнении откосов насыпей и выемок, уплотнении пазух фундаментов, вокруг колодцев и в других «узких местах» на помощь приходят гидравлические навесные

экскаваторные виброплиты (далее сокращенно – НВП), которые устанавливаются как на гусеничные экскаваторы, так и на экскаваторы-погрузчики. Огромным плюсом навесных виброплит является возможность их использования в условиях стесненного пространства, на наклонных поверхностях, в труднодоступных и удаленных зонах в радиусе копания рабочего оборудования экскаватора [1].

Перед строителями встают задачи обоснованного выбора модели виброплиты для проведения целого спектра строительных, ремонтных и ландшафтных работ, в процессе которых есть необходимость уплотнения грунта (щебня, песка и пр.), а также технологические режимы применения (определяемой продолжительностью уплотнения), которые зависят от вида грунта, толщины уплотняемого слоя, влажности и исходного и требуемого коэффициента уплотнения грунта.

Анализ информации, предоставляемой производителями НВП, показал, что производителями предлагается информация только о технических характеристиках НВП. Технологические возможности НВП характеризуются только объемом трамбования. При этом параметром «объем трамбования», без указания формы фигуры, занимаемым уплотненным грунтом (призма, конус, сфера и т.д.) и без указания распределения плотности грунта внутри данной фигуры, невозможно определить глубину распространения зоны с требуемым коэффициентом уплотнения, а следовательно, и оценить технологические возможности НВП.

Производители предлагают очень ограниченный набор рекомендаций по выбору НВП. Единственные обнаруженные рекомендации, предлагаемые компанией «Традиция-К» утверждают, что глубина уплотняемого грунта зависит от минимального размера основания НВП и удельного импульса удара [3]:

$$h_0 = 1,2B_{\min} \frac{w}{w_0} (1 - e^{-3,7 \frac{i}{i_p}}), \quad (1)$$

где i и i_p - удельный импульс удара НВП и предельный импульс удара, МПА·с; B_{\min} - минимальный размер основания виброплиты в плане, м.

При этом минимальный поперечный размер основания НВП B_{\min} должен быть не менее $0,8h_0$ (h_0 - глубина активной зоны, которая численно равна той оптимальной толщине слоя, на уплотнение которого рассчитывается уплотняющая машина). Поперечный размер B_{\min} не должен быть и излишне большим. При $B_{\min} \geq 1,5h_0$ из-за влияния более жесткого основания слоя эффективность уплотнения снижается [3].

По исследованиям и практическим данным, чем менее связный грунт, тем больше его глубина уплотнения [1].

Также компанией «Традиция-К» предоставляется информация о рекомендованных значениях удельных импульсах удара для уплотнения насыпных грунтов до коэффициента уплотнения 0,95 (табл. 1) [2].

Таблица 1. Удельные импульсы удара для насыпных грунтов [2]

Вид грунта	Коэффициент уплотнения	Удельных импульсах удара, МПа·с
Песчаный	0,95	0,05-0,07
Суглинистый	0,95	0,07-0,12
Тяжелосуглинистый	0,95	0,12-0,2
Глинистый	0,95	0,2-0,27

Однако при определении значения удельного импульса удара имеются трудности с нахождением скорости работы органа – V по формуле [3]:

$$i = \frac{m \cdot V}{F}, \quad (2)$$

где i – удельный импульс удара, МПа·с; m – масса рабочего органа (суммарная масса трамбовки и часть массы, передаваемой от экскаватора), кг; V – скорость в момент удара, м/с; F – площадь основания НВП, м².

Формула (1) может служить для выбора оптимальной толщины уплотняемого слоя грунта в случае, если требуемый коэффициент уплотнения не превышает 0,95.

Однако определение удельного импульса удара затрудняется тем, что при вибрационном уплотнении участвует не только «статическая», но и «динамическая» составляющая массы, которая постоянно изменяется в течение одного цикла работы НВП. Скорость удара, под которой понимается скорость рабочего органа в момент касания грунта, зависит от частоты колебаний, вынуждающего усилия, массы рабочего органа НВП, количества и характеристик амортизаторов, а также свойств грунта. Поскольку в процессе работы вибротрамбовки происходит периодический отрыв её от грунта, то и скорость в момент контакта будет зависеть от выше перечисленных факторов. Вышеприведенные соображения делают расчет значения удельного импульса удара весьма затруднительным, что не позволяет использовать зависимости (1) и (2) для практических расчетов.

Таким образом, анализ рекомендаций производителей НВП не позволяет осуществить обоснованный выбор модели НВП и времени уплотнения для обеспечения требуемого коэффициента уплотнения в слое грунта заданной толщины. Для решения этой задачи целесообразно разработать методику расчета, которая позволит дать рекомендации по выбору навесных виброплит и спрогнозировать результаты уплотнения

грунта в конкретных условиях НВП с заданными характеристиками. В силу многообразия моделей НВП и условий производства работы данную методику целесообразно реализовать в виде программного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вибротрамбовки. Применение, принцип работы, выбор. ООО Компания Традиция–К [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.tradicia-k.ru/articles/vibrotrambovki-primenenie-princip-raboty-vybor/> (дата обращения 18.03.19)
2. Вибротрамбовки. Применение, принцип работы, выбор [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.tradicia-k.ru/articles/vibrotrambovki-primenenie-princip-raboty-vybor/>(дата обращения 18.03.19)
3. *Хархута Н.Я.* Дорожные машины. Теория, конструкция, расчет / Н.Я. Хархута, М.И. Капустин, В.П. Семенов. Л.: Машиностроение, 1976. 472 с.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРАЦИОННОГО КАТКА

М.С. Иващенко, И.С. Тюремнов

Научный руководитель – **И.С. Тюремнов**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Для обеспечения ровности покрытия при работе вибрационного катка необходимо минимизировать время прохождения резонанса при выключении и включении вибровозбудителя. Один из вариантов решения данной задачи - включать и выключать вращение вибровала при нулевом вынуждающем усилии. С этой целью была разработана конструкция вальца, позволяющая регулировать вынуждающее усилие независимо от частоты вращения, а так же проходить зону резонанса. Так же были проведены необходимые прочностные расчёты.

Ключевые слова: каток вибрационный, валец, вибрация, проектирование, расчёт.

THE VIBRATING ROLLER MODERNIZATION

M.S. Ivashchenko, I.S. Tyuremnov

Scientific Supervisor – **I.S. Tyuremnov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

To ensure the evenness of the coating when the vibratory roller is in operation, it is necessary to minimize the time it takes for the resonance to pass when the vibration exciter is turned off and on. One of the solutions to this problem is to accelerate the vibrating at zero centrifugal force. The design of the drum which allows adjusting the driving force regardless of the rotational speed, as well as passing through the resonance zone was developed. Also the necessary strength calculations were carried out.

Keywords: vibrating roller, roll, design, calculation.

При выполнении дорожно-строительных работ важную роль играет уплотнение грунта или другой среды. От этой операции зависит прочность и устойчивость всей будущей дорожной конструкции. При уплотнении грунта, асфальтобетона вибрационным катком важно при разгоне и остановке вибровозбудителя за как можно меньшее время "пройти" зону резонанса, в которой частота колебаний вибровозбудителя совпадает с частотой колебаний амортизаторов вальца, что непосредственно влияет на ровность поверхности уплотняемой среды.

При использовании вибровозбудителя круговых колебаний данная задача может быть решена следующим образом: при разгоне вибровозбудителя дебалансные массы разводятся на 180° так, чтобы вынуждающее усилие было равно нулю. После достижения вибровозбудителем рабочей частоты дебалансы сводятся на необходимый угол в зависимости от требуемого вынуждающего усилия.

Такая конструкция вальца позволяет решать и другие задачи — управлять вынуждающим усилием и частотой вибровозбудителя независимо друг от друга, что является важным элементом в создании отечественного интеллектуального катка [1-2].

Система интеллектуального уплотнения — это вибрационная машина, которая непрерывно измеряет и регистрирует жёсткость материала, одновременно и автоматически корректируя усилие уплотнения на основе этих измерений, расходуя больше энергии на мягких участках и меньше (или не расходуя вообще) в твёрдых зонах [3-4].

В ходе патентного анализа была найдена конструкция вальца, позволяющая выполнять требуемые функции. Данная конструкция отражена в патенте 20110158745A1 US [5] (рис. 1).

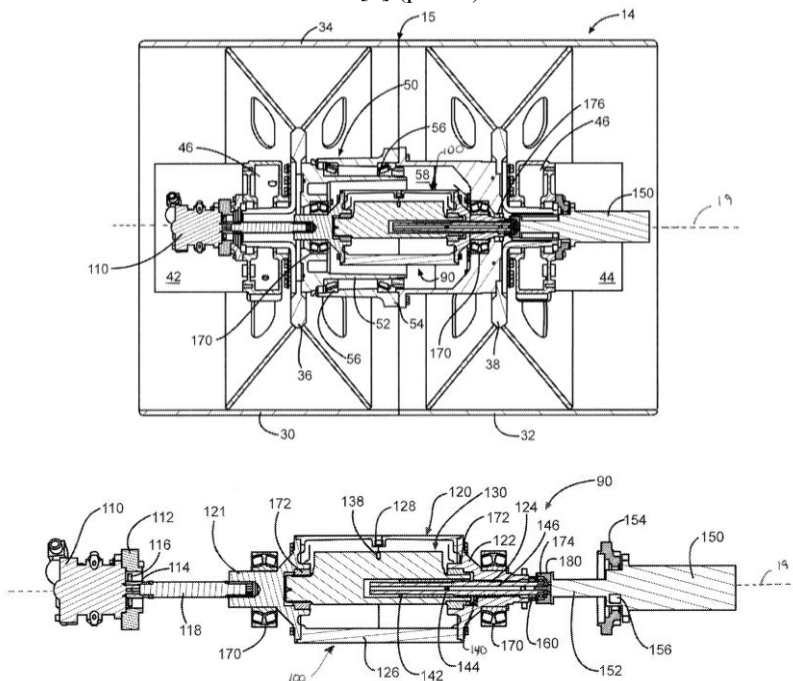


Рис. 1. Вибровозбудитель по патенту 20110158745A1 US [5]

Вал 144 соединён шлицами с внутренним дебалансным валом 130, а также по резьбе, имеющей большой угол подъёма, с деталью 122. Осуществляя линейное перемещение вала 144, внутренний дебалансный вал можно вращать относительно внешнего.

На основе этой конструкции спроектирован валец для катка DM-614 с вынуждающим усилием 300 кН и частотой 30 Гц (рис. 2, 3).

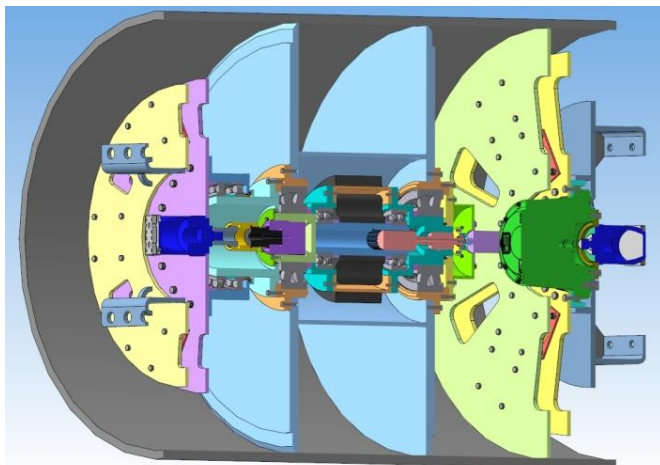


Рис. 2. Валец для катка DM-614

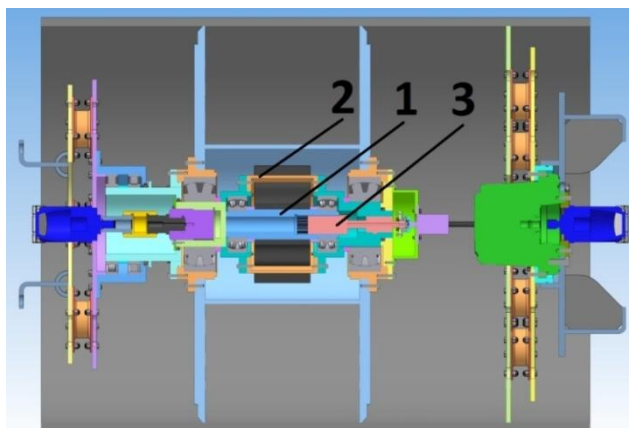


Рис. 3. Валец для катка DM-614:

1 – внутренний дебалансный вал; 2 – внешний дебалансный вал;
3 – регулировочный вал

Данная конструкция позволяет плавно регулировать вынуждающее усилие вибровозбудителя во время его работы, что существенно повышает качество уплотнения. В ходе проектирования вальца проведён статистический анализ характеристик существующих вибрационных катков, рассчитаны подшипники вибровозбудителя, вибрационные валы, дебалансы, шлицевое и винтовое соединения вибровозбудителя, а так же гидроцилиндр регулирования угла разведения дебалансов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тюремнов И.С.* Интеллектуальные» катки – «интеллектуальное» уплотнение / И.С. Тюремнов, Е.К. Чабуткин, Р.Д. Окулов // Строительные и дорожные машины. 2008. № 8. С. 2-7.
2. *Тюремнов И.С.* О перспективах создания отечественного «умного» катка // Сб. материалов междунар. науч.-техн. конф. «ИНТЕРСТРОЙМЕХ-2006». 19-22 сентября 2006 г. М.: МГСУ, 2006. С. 245-247.
3. *Тюремнов И.С.* Современное состояние и конструктивные особенности вибрационных катков // Мир дорог. 2009. №42 (сентябрь). С. 64-69.
4. *Тюремнов И.С.* Обзор систем непрерывного контроля уплотнения грунта для вибрационных катков. Ч. 3. Особенности функционирования и «интеллектуальное уплотнение» / Вестник ТОГУ. 2016. № 2(41). С. 115-122.
5. Пат. 20110158745A1 US [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/US20110158745A1/> (Дата обращения: 24.12.2018)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ФРЕЗЕРОВАНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА

В.С. Чижов, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – **Д.В. Фурманов**, канд. техн. наук

Ярославский государственный технический университет

Определены факторы и их влияние на режим работы машины при разрушении асфальтобетонных покрытий. Приведен анализ существующих работ по моделированию процессов резания асфальтобетонов, выявлены их достоинства и недостатки. Предложена математическая модель процесса фрезерования асфальтобетона единичным режущим элементом.

Ключевые слова: дорожная фреза, математическая модель, усилие резания, толщина стружки, угол дуги контакта.

MATHEMATICAL MODEL OF THE ASPHALT CONCRETE MILLING PROCESS

V.S. Chizhov, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – **D.V. Furmanov**, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

The factors and their influence on the mode of operation of the machine in the destruction of asphalt concrete coatings are observed. The analysis of existing works on modeling of asphalt concrete cutting processes is given, their advantages and disadvantages are revealed. A mathematical model of asphalt concrete milling process with a single cutting element is proposed.

Keywords: road cutter, mathematical model, cutting force, chip thickness, contact arc angle.

К группе машин для разрушения асфальтобетонных покрытий относятся машины для фрезерования предварительно разогретых покрытий (горячее фрезерование) и без предварительного разогрева (холодное фрезерование). Рабочий орган является основным оборудованием фрезерной

машины, на который приходится большая часть мощности двигателя базовой машины. Общим для всех фрезерных машин является поперечное, по отношению к продольной оси базовой машины, расположение рабочего органа, который представляет собой цилиндр с закрепленными на нем режущими элементами.

В процессе фрезерования асфальтобетона возникают различные силы резания, которые зависят от многих факторов, таких как температура фрезеруемого материала, толщина срезаемой стружки, скорость резания и расположение режущих элементов фрезерного барабана. Поэтому для проектирования рабочего органа дорожной фрезы возникает необходимость в теоретическом и экспериментальном исследовании процесса резания, а также в создании математической модели процесса фрезерования асфальтобетона. Данные исследования позволяют повысить производительность и уменьшить энергозатраты в процессе работы.

Известен ряд работ, направленных на изучение и анализ взаимодействия рабочих органов дорожных фрез с асфальтобетонным покрытием автомобильных дорог. В работе [1] представлена математическая модель рабочего процесса при разрушении асфальтобетона, которая основана на теоретическом обосновании параметров резания и упрощенной пространственной расчетной схеме. В результате С. Д. Игнатовым, Н. С. Шерстневым было получено уравнение полной силы сопротивления резанию разрабатываемой среды:

$$F = m \cdot \sum_1^m \left(\frac{q \cdot d \cdot Z \cdot V_n \cdot \frac{\alpha_i}{2\pi} \cdot \sin \alpha_i}{V_{рез}} \cdot \cos \beta \right), \quad (1)$$

где m – количество секторов с одинаковым расположением зубьев,

q – удельное сопротивление резанию, Н/мм²;

d – диаметр зуба;

Z – вертикальная координата рабочего органа;

V_n – поступательная скорость машины, м/с;

α_i – угловая координата i -го зуба, рад;

$V_{рез}$ – скорость резания, м/с;

β – угол атаки зуба, рад.

Недостатком данной формулы является то, что она не может учесть множество различных условий при фрезеровании, а именно механических свойств асфальтобетона, температуры материала и износа режущих элементов.

Подобные аналитические исследования представлены в работах [2, 3], в которых рассматриваются методики повышения эффективности машин, а именно математическое моделирование систем управления рабочим органом.

В работе М. П. Бараташвили [4] приведена методика расчета рабочих параметров дорожной фрезы на основе результатов экспериментальных исследований. Эксперименты проводились путем резания единичным резцом образцов асфальтобетона, предварительно нагретых до определенной температуры (от 50 до 65 °С), на базе строгального станка. Недостатком данной работы является то, что резание производилось резцами с разными углами заточки, а в настоящее время в качестве режущего элемента используется сменный твердосплавной резец.

В своей работе [5], аналогично предыдущей, В. Ф. Кулепов проводил экспериментальные исследования по резанию образцов асфальтобетона на базе фрезерного станка. Были определены факторы, влияющие на изменение нагрузок на режущем элементе, а также определены показатели сопротивляемости среды резанию. Основным недостатком так же, как и в работе [4] является тип используемых резцов. Преимуществом этой работы является то, что на фрезерном станке наиболее полно моделируется процесс резания асфальтобетона.

В связи с несоответствием условий указанных экспериментальных исследований с существующими режущими элементами, режимами работы и марок асфальтобетонов, для построения точных математических моделей и составления методики расчета параметров фрезерных машин, необходимо проведение дополнительных экспериментов и построение, на основе этого, новых теоретических моделей.

Режущий элемент любого фрезерного рабочего органа в процессе взаимодействия с материалом имеет подобные кинематические параметры и траекторию движения. Резец одновременно совершает вращательное и поступательное движение. В результате построения геометрической модели выведены основные зависимости процесса фрезерования (для единичного режущего элемента) на основе кинематической схемы (рис. 1) и определена траектория движения резца.

При продольной подаче фрезы резец проходит расстояние $A-A'$ в начале траектории резания и $B-B'$ в конце с одновременным вращением вокруг оси фрезерного барабана.

За определенный угол, угол взаимодействия φ_B режущего элемента с материалом, резец описывает траекторию $A-B$ ($A'-B'$), при этом толщина стружки является переменной и представляет собой фигуру $AA'B'B'$ (заштрихована) в виде запятой.

Основным параметром, определяемым в процессе фрезерования, является сила сопротивления резанию, которая зависит от толщины срезаемой стружки δ и удельного сопротивления резанию K_p . Толщина срезаемой стружки зависит от скорости подачи резца за один оборот S_0 и угла взаимодействия резца с материалом φ_B .

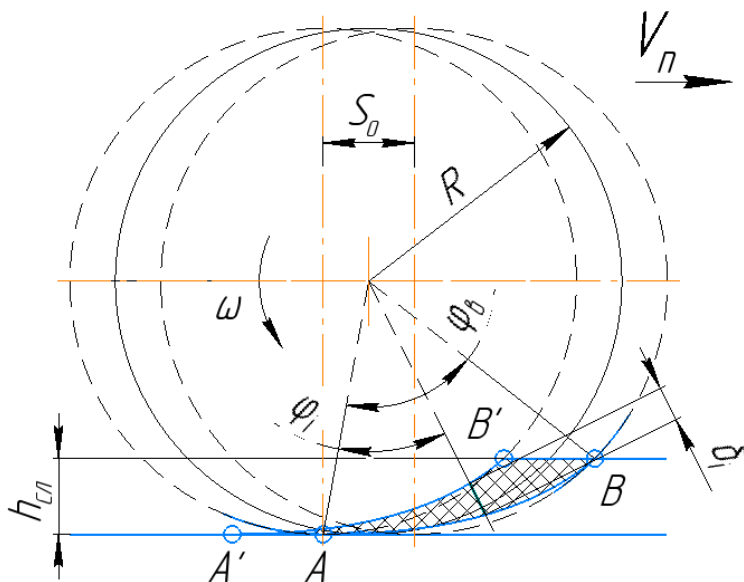


Рис. 1. Схема для определения параметров фрезерования

Подача резца за оборот:

$$S_0 = \frac{V_n}{V_0} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R, \quad (2)$$

где V_n – поступательная скорость машины;

V_0 – окружная скорость фрезерного барабана;

R – радиус вершин зубьев.

Угол взаимодействия резца с материалом:

$$\varphi_B = \arccos \frac{R - h_{cl}}{R} + \arcsin \frac{S_0}{2 \cdot R}, \quad (3)$$

где h_{cl} – толщина слоя фрезеруемого материала.

Толщина срезаемой стружки в момент времени зависит от угла поворота фрезерного барабана φ

$$\delta_i(\varphi) = S_0 \cdot \sin \varphi, \quad (4)$$

Причем угол φ лежит в области, соответствующей толщине срезаемой стружки. При выходе резца из зоны резания $\delta_i(\varphi) = 0$.

Сила резания, в зависимости от толщины срезаемой стружки, от марки и температуры асфальтобетона, типа резца и скорости резания может принимать различные значения. Учитывая сложный характер про-

цессов, возникающих в зоне резания, наибольшей достоверности будут соответствовать экспериментально полученные результаты. Такие результаты получены при помощи маятникового стенда. Пример полученного графика для одного из типов асфальтобетона показан на рис. 2. Для данного графика получено уравнение регрессии в виде

$$F_p = 900,3827 * h^{0,4524} * t^{-0,0758}. \quad (5)$$

Коэффициент достоверности полученных значений равен $R^2 = 0,7583$, что позволяет использовать эти данные в практических целях.

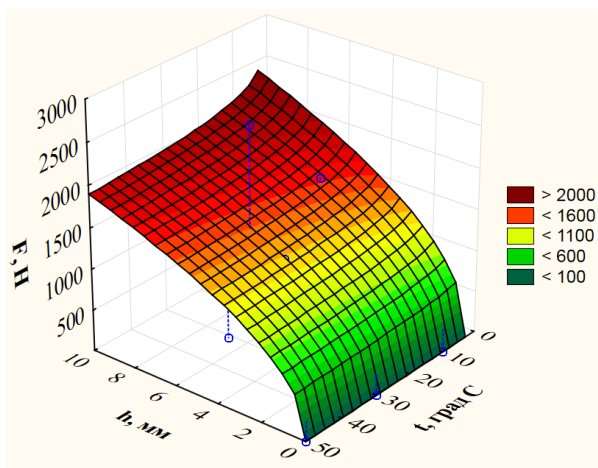


Рис. 2. График зависимости сил резания от толщины срезаемой стружки и температуры асфальтобетона марки ЦМА-20

В целом, сила резания будет зависеть не только от температуры и марки асфальтобетона, а также от толщины срезаемой стружки, но и от степени блокирования резания, которая характеризуется коэффициентом перекрытия K_n :

$$F_p = f(\delta_i, t, K_n). \quad (6)$$

Таким образом, зависимости (4) - (6) позволяют определить геометрическую функцию силы резания от угла поворота фрезерного барабана. Для того, чтобы получить достаточный крутящий момент на фрезерном барабане требуется найти сумму функционального ряда, в котором имеется конечное количество слагаемых n , равное количеству резцов:

$$M = \sum_1^n F_{pi}(\varphi_i, t, K_n). \quad (7)$$

Решение уравнения (7) позволит не только определить функцию крутящего момента от угла поворота фрезерного барабана, но и выявить рациональные способы размещения резцов на барабане, их количество, а также максимально сократить динамические нагрузки на рабочий орган.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатов С.Д.* Математическая модель рабочего процесса дорожной фрезы при разрушении асфальтобетона / С. Д. Игнатов, Н. С. Шерстнев // Вестник СибАДИ. 2015. Вып. 4 (44).
2. *Волков Г.Н.* Повышение эффективности машин для ремонта автодорог на основе новых методов фрезерования дорожных покрытий / Г.Н. Волков, Л.В. Янковский; Пермский нац. исслед. политехн. ун-т. Пермь: ПНИПУ, 2004. С. 21-34.
3. *Кокорин А.В.* Математическая модель процесса управления рабочим органом дорожной фрезы / А.В. Кокорин, Р.Ю. Сухарев // Вестник Воронеж. гос. техн. ун-та. Воронеж: ВГТУ, 2009. С. 147-149.
4. *Бараташвили М.П.* Определение рациональных параметров и режимов работы рабочего органа машины для разрушения поверхностных слоев асфальтобетонного покрытия: дис. ... канд. техн. наук / Бараташвили Мераб Павлович, 1988. 202 с.
5. *Кулепов В.Ф.* Исследование процесса резания асфальтобетонных покрытий дискофрезерными машинами: дис. ... канд. техн. наук. Горький, 1984. 272 с.

ПОДХОДЫ К КЛАССИФИКАЦИИ МАШИН УДАРНОГО ДЕЙСТВИЯ

Р.А. Чухарев, Е.К. Чабуткин

Научный руководитель – **Е.К. Чабуткин**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

В работе приведен анализ схем работы машин, контактные давления которых превышают пределы прочности уплотняемого материала. Представлена классификация машин ударного действия, полученная на основе сопоставления скорости изменения напряженного состояния грунта и продолжительности действия нагрузки.

***Ключевые слова:** уплотнение грунта, трамбовки, давления контактные, предел прочности, классификация.*

IMPACT MACHINES CLASSIFICATION APPROACHES

R.A. Chukharev, E.K. Chabutkin

Scientific Supervisor – **E.K. Chabutkin**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper presents an analysis of working schemes of machines which contact pressures exceed the strength limits of the material is being compacted. A classification of percussion machines, obtained on the basis of a comparison of the rate of change of the stress state of the soil and the duration of the load, is presented.

***Keywords:** soil compaction, tamping, contact pressure, tensile strength, classification.*

При проведении строительных работ часто возникает необходимость уплотнения грунта, гравийно-щебеночных покрытий и дорожно-строительных материалов [1].

В зависимости от характера уплотняемого материала и объемов выполняемых работ применяются различные уплотняющие машины и механизмы. Наименее тяжело подаются механизации работы, связанные с уплотнением грунта в находящегося в естественном состоянии и грунты, содержащие большое количество строительного мусора. Для выполне-

ния этих работ требуется специальные уплотняющие машины с повышенной энергией удара (взрывтрамбовки, трамбовки ударного действия и т.д.).

Само по себе уплотнение является весьма сложным процессом, с множеством взаимосвязанных факторов, так или иначе оказывающих влияние на конечный результат. При этом задача выбора такой комбинации параметров уплотняющей машины, при которой процесс уплотнения конкретного участка с определенными условиями будет максимально эффективным, является столь же важной, сколь и сложной.

Работа всех уплотняющих машин связана с приложением к поверхности уплотняемого материала повторяющихся циклических нагрузок. При этом деформация материала зависит от величины нагрузки, определяемой контактными давлениями σ_0 , скорости изменения напряженного состояния и продолжительности действия нагрузки, а следовательно, и от числа повторностей ее приложения.

По принципу воздействия на уплотняемую среду эти машины разделяются на три основных группы: машины статического действия (катки), машины вибрационного действия (виброплиты, вибротрамбовки и т.д.) и машины ударного действия.

Если первые две группы машин работают при контактных давлениях, не превышающих предел прочности уплотняемого материала, то трамбующие машины ударного действия применяют в основном для уплотнения грунтов естественного сложения или грунтов, содержащих полости или мусор. В этом случае контактные давления превышают пределы прочности материала, что приводит к разрушению структуры грунта и образованию уплотненного ядра на значительной глубине. С последующими ударами происходит уплотнение слоев грунта все ближе к поверхности. Схема формирования плотной и прочной структуры дисперсного материала осуществляется способом: «снизу-вверх» и показана на рис. 1.

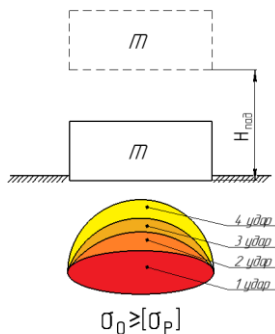


Рис. 1. Схема формирования уплотненного ядра в теле дисперсного материала

По этой схеме уплотнения, контактные давления σ_0 превышают пределы прочности материала σ_p . При этом внутри слоя материала создается уплотненное ядро, от которого, при повторных приложениях нагрузки начинает формироваться плотная и прочная структура с нарастанием плотности от ядра к поверхности.

Применение такого способа целесообразно при уплотнении материалов с уже устоявшейся структурой, например, грунтов естественного сложения или грунтов слоями большой толщины с неоднородной структурой (включения строительного мусора, насыпные грунты в весенний период с большим количеством промерзших комьев и т.д.). По этой схеме работают все трамбуемые машины, большая часть вибрационных трамбовок, кулачковые и решетчатые катки.

На деформацию оказывает влияние и фактор времени. Поэтому, она находится в зависимости от продолжительности действия нагрузки, а также от скорости изменения напряженного состояния уплотняемого материала. Для различных машин эти параметры могут изменяться в широких пределах. По этим двум факторам можно выделить три группы машин (рис. 2).

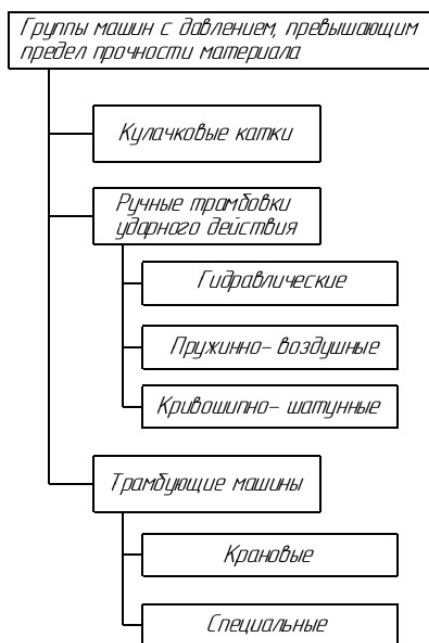


Рис. 2. Классификация машин с давлением, превышающим предел прочности уплотняемого материала

В первую группу входят кулачковые катки – с продолжительным действием нагрузки и низкой скоростью изменения напряженного состояния; Вторую группу составляют трамбовки ударного действия – со средней скоростью изменения напряженного состояния и продолжительным действием нагрузки; Третью группу составляют трамбуемые машины – с высокой скоростью изменения напряженного состояния и не продолжительным действием нагрузки.

Следует также отметить, что разные группы машин сильно отличаются числом повторности приложения нагрузок. Если в трамбовках число повторностей довольно высокое за счет циклической схемы работы, то в трамбуемых машинах число повторностей значительно ниже. Число проходов или повторностей приложения нагрузки, которое необходимо произвести для достижения требуемой плотности, находится в зависимости от толщины уплотняемого слоя. При излишне больших толщинах слоев требуемые плотности не достигаются. При слишком малых толщинах слоев снижается производительность машин и возрастает стоимость работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чабуткин Е.К.* Применение вибрационных катков для уплотнения дорожно-строительных материалов / Е.К. Чабуткин, А.Ю. Прусов, Ю.Г. Попов. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. 200 с.

ПОДЪЁМНИК ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ С КРАНОВЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ

И.М. Камнев, Ю.Г. Попов

Научный руководитель - **Ю.Г. Попов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается базовая машина, потенциал которой не раскрыт полностью. Существует метод модернизации с целью повышения области работы данного типа техники и экономии денежных средств.

Ключевые слова: автогидроподъёмник, крановое оборудование, строительная техника.

HYDRAULIC LIFT WITH CRANAGE EQUIPMENT

I.M. Kamnev, Y.G. Popov

Scientific Supervisor – **Y.G. Popov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The base machine potential is not fully disclosed. There is a method of modernization in order to increase the scope of this type of equipment and save money.

Keywords: autohydro-elevator, crane equipment, construction equipment.

Гидравлический подъемник - это грузоподъемные машины для вертикального или наклонного перемещения грузов и людей с одного уровня на другой в люльках и рабочих площадках, установленных на рабочем оборудовании в виде шарнирно сочлененных колен (у подъемников) или телескопической мачты (у вышек) [1].

Однако это узконаправленные модели, у которых не полностью раскрыт весь их потенциал, зато примеры данного типа техники из Японии и Китая имеют намного больший функционал. Это связано с интеграцией кранового оборудования с гидравлическим подъемником и комбинирование стрелы крана с рабочей платформой подъемников.

Начнём с подъемников. Они классифицируются по способу применения в них кранового оборудования.

1) С установленной на оголовке стрелы крюковой подвески (рис. 1). Суть заключается в том, что на нижнем колене подъёмника жёстко закрепляется крановое оборудование, и за счёт лебёдки и системы канатов, данная машина может выполнять простейшие действия по поднятию небольших грузов на относительно небольшую высоту (по сравнению с максимальным вылетом всего подъёмника).



Рис. 1. Подъёмник с крюковой подвеской

2) С телескопом, интегрированным в нижнее колесо (рис. 2). Данный механизм является уже более сложным, по сравнению с предыдущим, из-за необходимости дополнительного гидропривода для выдвижения телескопа. Зато данная машина уже может с лёгкостью поднимать грузы на большую высоту, нежели её предшественник



Рис. 2. Подъёмник с крановым оборудованием

Далее приступим к рассмотрению стреловых кранов с рабочей платформой. Они так же делятся по типу комбинирования:

1) С установленной на оголовке стрелы рабочей платформы (рис. 3). При таком способе соединения так называемая «люлька» крепится непосредственно на конце стрелы. Такая конструкция имеет чуть меньшую грузоподъёмность из-за того, что рабочая платформа вынесена перед крюковой подвеской



Рис. 3. Кран-манипулятор с рабочей платформой

2) С рабочей платформой, установленной на дополнительном рычаге основной стрелы крана. Данная комбинированная машина удобна тем, что, практически не теряя основных технических характеристик, она ещё имеет рабочую платформу, которая в меньшей степени влияет на грузоподъёмность основного рабочего органа (рис. 4).



Рис. 4. Кран с рабочей платформой, установленной на рычаге основной стрелы

Если сравнить стандартные модели вышек (кранов) с комбинированными, можно сделать вывод, что китайские и японские аналоги более практичны в использовании. К примеру, для каких-либо монтажных работ необходимо иметь автовышку (средняя стоимость новых на базе ГАЗ ценой 2-4 млн рублей в зависимости от высоты подъёма), но, если нужно поднять груз, который либо не помещается в рабочую платформу, либо его вес превышает максимальную грузоподъёмность, необходимо вызвать ещё и кран (стоимость от 6 млн рублей и выше в зависимости от высоты вылета и грузоподъёмности). Несложно догадаться, что обе машины могут стоить в сумме свыше 10-15 млн, а также стоит учесть их обслуживание. Намного целесообразнее и экономнее иметь комбинированную машину, которая может выполнять несколько функций и стоимость которой будет ненамного выше обычного крана или подъёмника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гудков Ю.И.* Автомобильные подъемники и вышки / Ю.И. Гудков, Н.П. Сытник. Изд-во «Основа», 2004. 208 с.

ЭВОЛЮЦИЯ ЗАЖИМНЫХ ГРУЗОЗАХВАТНЫХ УСТРОЙСТВ

А.Н. Шабанов, А.Ю. Прусов

Научный руководитель – **А.Ю. Прусов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается актуальность и сфера применения грузозахватных приспособлений, модернизация конструкций зажимных эксцентриковых грузозахватных устройств в течение 100 лет.

Ключевые слова: *грузозахватное устройство, эксцентрик, зажимной захват.*

LIFTING AIDS EVOLUTION

A.N. Shabanov, A.Y. Prusov

Scientific Supervisor - **A.Y. Prusov**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The relevance and scope of load-lifting devices, modernization of clamping eccentric load-lifting devices for 100 years is considered.

Keywords: *lifting device, eccentric, clamping grip.*

В целях сокращения трудозатрат люди с давних лет начали создавать грузоподъемные устройства. Одним из важнейших элементов любого подобного устройства является грузозахватное оборудование, предназначенное для обвязки груза. Однако достаточно удобных и эффективных грузозахватных приспособлений не существовало. Этому стали уделять внимание лишь в начале XX века. Одним из самых распространенных грузозахватных приспособлений являются захваты зажимного или рычажного типа. Разновидностью их значатся также эксцентриковые устройства.

Эксцентриковые захваты используют как концевые элементы стропов, траверс и других грузозахватных устройств. Они состоят из фигурной струбцины и прижимного рычага с эксцентриковой зажимной губкой, связанных между собой осью и дополнительной рычажной системой. Подобные захваты задействованы на производствах, использующих крупногабаритные листовые материалы.

Одним из самых распространенных материалов на производстве является листовая металл. Такой груз с большими размерами неудобен для подъема и транспортировки на короткие расстояния без помощи специальных устройств. Поэтому нашли применение простые, надежные, достаточно дешевые и удобные захваты различных конструкций, которые способны перемещать грузы как в вертикальном, так и в горизонтальном положениях. Недостатком использования эксцентриковых грузозахватных устройств является контактная нагрузка, поэтому их применение ограничивается транспортированием грузов с твердой поверхностью.

Удержание груза захватом происходит из-за возникающих сил трения. Создаваемое усилие прижима прямо пропорционально массе поднимаемой детали, поэтому их относят к самозажимающим захватам.

Для подъема длинномерных грузов применяют траверсы с навешенными на них несколькими эксцентриковыми грузозахватными устройствами. Выполняют грузозахватные устройства как самозатягивающимися, так и с дополнительным поджатием, путем воздействия на эксцентрик гибкой тяги или при помощи четырехзвенной рычажной системы.

Методом исследования развития грузозахватных устройств стал патентный обзор, в котором описаны конструкции захватов начиная с 1918 года. С помощью данного метода можно заметить поэтапное усовершенствование грузозахватных приспособлений и модернизацию грузоподъемных операций.

В процессе исследования наблюдается развитие конструкций удерживающих устройств, а именно: повышение прочностных характеристик эксцентрика или удерживающей губки; снижение веса захвата за счет усовершенствования элементов. Помимо этого увеличивается диапазон размеров и масс поднимаемых грузов. Листы металла, которые захватывает устройство, на данный момент уже могут иметь массу до 12 т и толщину до 80 мм.

В тексте далее будут представлены некоторые характерные конструкции патентов в хронологическом порядке.

На рис. 1 показан вертикальный эксцентриковый захват двустороннего действия, созданный в США, в начале 20-го века и предназначен для подъема листа в вертикальном положении. Его особенность заключается в наличии двух эксцентриков, поджимающих груз.

На рис. 2 (патенту США) изображен горизонтальный эксцентриковый захват одностороннего действия. Такое грузозахватное устройство обычно используют в количестве нескольких штук. Отличается особо высокой грузоподъемностью и возможностью захвата листов большой толщины.

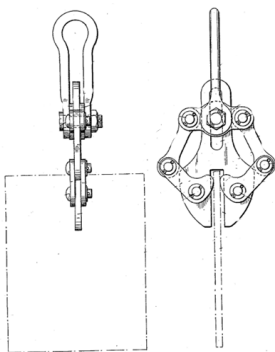


Рис. 1. Вертикальный эксцентриковый захват двустороннего действия. 1918 год

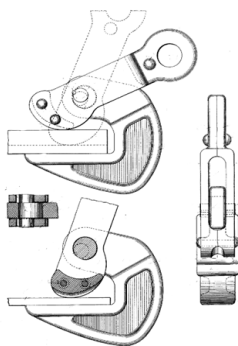


Рис. 2. Горизонтальный эксцентриковый захват одностороннего действия. 1920 год

Вертикальный эксцентриковый захват одностороннего действия представлен на рис. 3. В этом захвате, который был создан в США, впервые появляется нерегулируемая прижимная губка. А сквозное отверстие целевого типа в корпусе позволяет поджимать грузы разной толщины.

Рис. 4 показывает так же суть патента США с односторонним эксцентриковым захватом, который может работать как в вертикальном, так и в горизонтальном положении. Это нововведение послужило толчком для развития универсальных эксцентриковых захватов.

На рис. 5 можно наблюдать эксцентриковый захват двустороннего действия, которые запатентован в США. Он также работает в вертикальной и горизонтальной плоскости за счет рычажной системы. Имеет простую и облегченную конструкцию.

Односторонний эксцентриковый захват зажимного действия (патент США), который работает исключительно в горизонтальном положении и в количестве нескольких штук соединенных траверсой. Данный патент США подразумевает повышенную грузоподъемность при облегченном грузозахватном устройстве (рис. 6).

Патентом США является односторонний эксцентриковый захват зажимного действия, который применяется для подъема груза в вертикальном положении, изображен на рис. 7. Такой захват имеет усложненную конструкцию за счет регулируемой губки и прижимных пружин. Недостаток - недолговечность пружины.

На рис. 8 так же изображен патент США - односторонний эксцентриковый захват зажимного действия, но действует он только в горизонтальном положении в количестве нескольких штук соединенных траверсой. Обладает высокой грузоподъемностью и возможностью подъема грузов повышенной толщины.

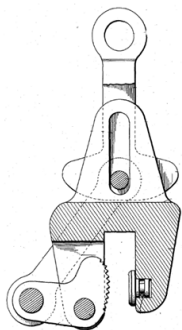


Рис. 3. Вертикальный эксцентриковый захват одностороннего действия. 1945 год

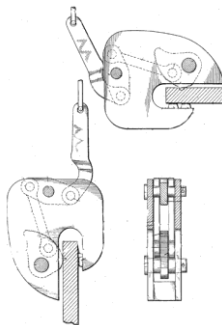


Рис. 4. Односторонний эксцентриковый захват. 1946 год

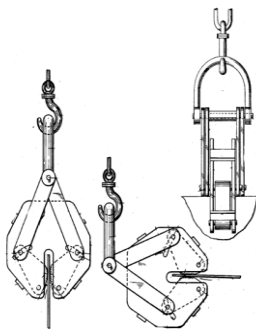


Рис. 5. Эксцентриковый захват двустороннего действия. 1951 год

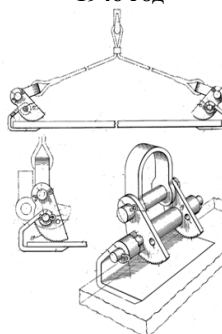


Рис. 6. Односторонний эксцентриковый захват зажимного действия. 1953 год

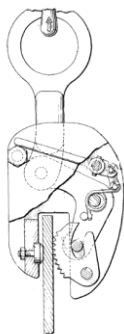


Рис. 7. Односторонний эксцентриковый захват зажимного действия. 1972 год

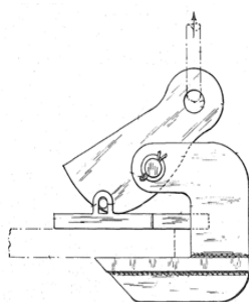


Рис. 8. Односторонний эксцентриковый захват зажимного действия. 1974 год

Исходя из проведенного патентного исследования, можно сделать вывод о том, что авторы патентов, в силу высокой необходимости, пытались создать максимально эффективные и простые в использовании конструкции, отвечающие всем потребностям производителей. Пути модернизации захватов зажимного действия следующие:

- увеличение грузоподъемности;
- снижение собственной массы;
- увеличение толщины поднимаемых грузов;
- обеспечение надежности конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленный каталог / ООО «ПромСнабКомплект».
2. *Прусов А.Ю.* Очерк развития грузозахватных приспособлений для удержания грузов при перемещении / А.Ю. Прусов, Н.И. Ивашков // Подъемно-транспортное дело. 2017. № 6(91). С. 18-21.
3. *Александров М.П.* Грузоподъемные машины: Учебник для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана – Высшая школа, 2000. 552 с.
4. Подъемно-транспортная техника: словарь справочник: в 2 т./ Л.Н. Горбунова, Н.И. Ивашков, А.А. Короткий [и др.]. Красноярск: ИПК СФУ, Т.1. 2007. 578 с.; Т.2. 2008. 598 с.
5. *Кириллин В.А.* Страницы истории науки и техники. М.: Наука, 1986. 514 с.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ГРУЗОЗАХВАТНОГО ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ ВИЛОЧНОГО ПОГРУЗЧИКА

Д.А. Шорохов, А.Ю. Прусов

Научный руководитель – **А.Ю. Прусов**, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается модернизация конструкции грузозахватного приспособления для крупногабаритного груза – обода карьерного самосвала.

***Ключевые слова:** грузоподъемное приспособление, вилочный захват, крупногабаритный груз, модернизация, проектирование, расчёт.*

FORKLIFT HOISTING DEVICE MODERNIZATION

D.A. Shorohov, A.Y. Prusov

The research supervisor – **A.Yu. Prusov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

The modernization of the design of the forklift hoisting device for large-size cargo-the rim of the quarry dump is considered.

***Keywords:** Lifting device, fork-lift, large-size cargo, modernization, design, calculation.*

При выполнении погрузо-разгрузочных работ вилочными погрузчиками на складах предприятий применяют специальные грузозахватные приспособления (ГЗП), при помощи которых осуществляются подъём, опускание крупногабаритных грузов и штабелирование.

На текущий момент создано большое количество приспособлений для вилочных погрузчиков. Обзор этих конструкций позволил определить классификационные группы этих устройств и сформировать схему типовых отличий.

Для нужд промышленного предприятия г. Ярославль необходимо разработать грузозахватное приспособление для обода колеса карьерного самосвала (землевоза). Причём имеется базовая конструкция такого захвата, которую используют для установки покрышки на стенд для производ-

ства монтажа колеса с ободом (габариты обода колеса: диаметр 1444 мм, полная высота 645 мм, масса 1850кг).

Рама вилочного захвата для автопогрузчика изготовлена из сортового проката различного профиля (рис. 1) соединённого между собой сваркой: 1 - швеллер; 2 - квадратная труба; 3 - тавровая балка.

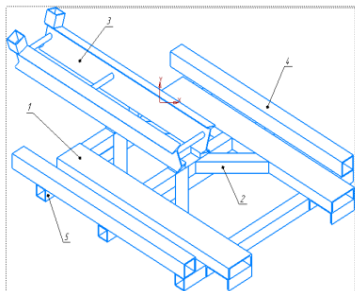


Рис. 1. Модернизируемая рама ГЗП

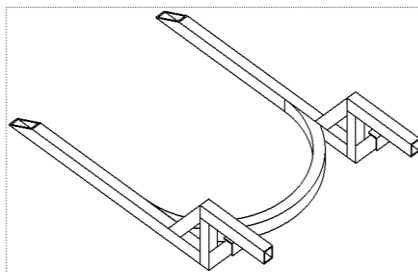


Рис. 2. Конструкция вил-подхватов для ГЗП

Принцип работы вилочного захвата следующий. Вилочный погрузчик подъезжает к приспособлению, «захватывает» (или наезжает на него) вилами в специальные пазы. Затем, опускает приспособление до самого пола, при этом отклоняет его на незначительный угол для удобства захвата покрышки. Далее поднимает её в вертикальное положение и перевозит на стенд, где находится обод колеса и затем начинается его монтаж с покрышкой. Обод колеса доставляется на стенд при помощи кран-балки. С целью уменьшения временных затрат и увеличения производительности операции по сборке колеса, предлагается создать на основе существующего захвата дополнительное грузозахватное приспособление, которое сможет поднимать обод колеса без дополнительного оборудования.

Решение поставленной проблемы заключается в доработке грузозахватного приспособления, которое условно разбито на две части.

Первое, сохранив действующую конструкцию захвата (рис. 2), были дополнительно установлены: три вспомогательные опорные квадратные трубы (80x80x6) длиной 1460 мм. Затем сверху устанавливается труба квадратного сечения (100x100x6), длиной 1500 мм. Конструкция сваривается между собой для дальнейшей модернизации и возможности установки дополнительных вилок для транспортировки обода.

Второе, изготовлены специальные вилы - захваты (рис. 3). Конструкция состоит из сортового проката (80x80x6) разной длины. К двум продольным балкам, подрезанных с одной стороны на угол 30° (сделано

для улучшенного захвата обода в лежачем положении), приваривается выгнутая дугой труба квадратного сечения для равномерной нагрузки. Так же устанавливаются раскосы с дополнительными упорами для жёсткости конструкции под углом 45° .

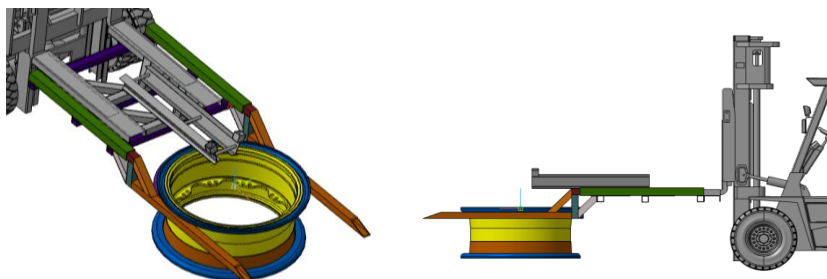


Рис. 3. Реализация всей конструкции в триде и принцип работы с вилочным погрузчиком

Достоинствами такого грузозахватного приспособления (см. рис.3) является его легкий монтаж и демонтаж на вилочный погрузчик; способность грузозахватного приспособления работать как с крышками, так и с тяжелым ободом; простота работы при выполнении задачи по сборке; безопасность грузоподъемной операции. Приспособление может складываться компактно, что экономит место в цеховом пространстве.

Принцип работы модернизируемого грузозахватывающего приспособления для вилочного погрузчика. Погрузчик подъезжает к приспособлению, вилами попадает в специальные подготовленные пазы, поднимает устройство. Далее движется к ободу колеса, которое лежит на поддонах (европаллетах), устанавливает ГЗП так, чтобы ему можно было захватить за выступы обод колеса. Когда весь обод находится на конструкции ГЗП (см. рис. 3), производится подъем на незначительную высоту. В целях безопасности транспортировки груза, оператор погрузчика отклоняет на не который угол всю конструкцию. Подъезжая к стенду, где производится монтаж обода колеса с крышкой, устанавливает обод колеса на своё место. Затем устанавливается крышка, при помощи погрузчика и грузозахватывающего приспособления. Оператор погрузчика опускает конструкцию на пол, при этом демонтирует только вилы-подхваты (см. рис. 2), другая часть конструкции остается на погрузчике (см. рис. 1). Далее подъезжает к крышке, опускает приспособление до самого пола, при этом отклоняет его на незначительный угол для удобства захвата. Поднимает крышку в вертикальное положение и перевозит на стенд, где лежит обод колеса, следует монтаж обода колеса с крышкой. Затем цикл повторяется.

В результате проектно-исследовательской работы спроектировано ГЗП для вилочного погрузчика, позволяющего увеличить безопасность, упростить работу, повысить производительность. Проанализированы типы и виды грузозахватных приспособлений для погрузчика с вилочным подхватом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DIN EN 292-1-1991. Безопасность машин и механизмов. Основные положения и общие принципы конструирования. Часть 1. Основная терминология, методология. Введ 01.11.1991. 25 с.
2. Экспресс-методы оценки технических параметров промышленного оборудования: монография / А.Е. Лебедев [и др.]; Яросл. гос. техн. ун-т. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. 171 с.
3. *Майзлах И.А.* Регрессионный анализ технических характеристик грузозахватных приспособлений / И.А. Майзлах, А.Ю. Прусов // Химия. Экология. Урбанистика. 2018. Т. 1. С. 446-449.
4. *Прусов А.Ю.* Стандартизация грузозахватных приспособлений, текущее состояние // Междунар. науч.-исслед. журн. 2018. № 1-1 (67). С. 128-131.

ОБЗОР ГРУЗОПОДЪЕМНЫХ СИСТЕМ ПОРТАЛЬНОГО ТИПА

М.Я. Назаров, А.Ю. Прусов

Научный руководитель – **А.Ю. Прусов**, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются особенности конструкции, основные характеристики и специфика использования гидравлических грузоподъемных систем портального типа. Освещается ситуация на международном рынке, выявляются пути дальнейшей модернизации.

Ключевые слова: портал, гидравлический, система, подъемник, такелаж, транспортировка.

REVIEW OF GANTRY TYPE LOADING SYSTEMS

M.Y. Nazarov, A.Y. Prusov

Scientific Supervisor – **A.Y. Prusov**, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor

Yaroslavl State Technical University

The paper examines design features, main characteristics and specific use of hydraulic gantry type loading systems. Also covers the situation on the international market, discovers the ways of future modernization.

Keywords: gantry, hydraulic, system, loader, tackle, transportation.

Во всех отраслях промышленности существует задача по подъему и транспортировке на малые дистанции крупногабаритных грузов большой массы. В настоящее время наиболее эффективным способом для проведения этих видов работ являются гидравлические системы портального типа. Они применяются в кораблестроении, авиастроении, уникальном строительстве, на промышленных предприятиях при проведении такелажных работ.

Первый патент гидравлического портального подъемника датирован 1967 годом. Конструкция имела малую грузоподъемность, а давление в гидравлической системе создавалось при помощи ручного насоса. Современный портальный подъемник (рис. 1) представляет собой систему из 2- или 4-телескопических гидравлических цилиндров 1, установленных на самоходные или несамоходные тележки 2, перемещающиеся по

рельсовому пути 3. Оголовки гидроцилиндров попарно соединены двутавровыми балками 4. На балках установлены подвижные тележки 5 с грузозахватным оборудованием. Управление системой производится при помощи установленных на тележки или выведенных дистанционно пультов управления 6.



Рис. 1. Гидравлическая порталная система Энерпас SL400

Системы чаще всего перемещаются по специализированному рельсовому полотну большой ширины с направляющей в центре рельса. Колесные опоры имеют соответствующие профилю направляющей углубления для предотвращения схода тележки с траектории движения и опрокидывания. Средняя скорость передвижения – 1,5 м/мин. Подвижные тележки с электромеханическим цепным приводом перемещаются по тавровым балкам, обеспечивая поперечное передвижения груза.

Обзор существующих конструкций порталных систем позволил выявить следующие основные параметры, характеризующие их функциональные возможности.

1. Грузоподъемность. Оценивается для каждой стойки в отдельности, для пары стоек и для всей системы в целом. Одна стойка имеет грузоподъемность от 15 до 450 тонн, система - от 60 до 1400 тонн. Выявлена зависимость: чем больше секций гидроцилиндра задействовано при подъеме груза, т.е. чем больше высота подъема, тем меньше грузоподъемность системы (рис. 2). Средняя скорость подъема – 15 см/мин. Максимальная грузоподъемность напрямую зависит от конструкции стоек.

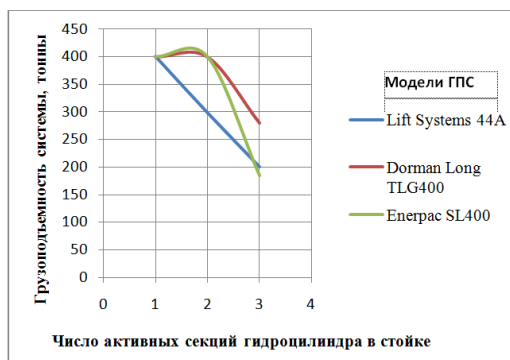


Рис. 2. График изменения грузоподъемности всей системы в зависимости от количества используемых секций стоек, тонны

2. Высота стоек. Рассчитывается от верхней грани рельсового полотна до плоскости рабочей площадки на вершине стойки. Минимальной называется высота стойки с отключенными гидроцилиндрами, максимальной – со всеми выдвинутыми секциями (табл. 1). Чаще всего встречаются системы с 2- и 3-секционными стойками. Вне рельсового полотна стойки перемещают при помощи вилочного погрузчика, для чего в их конструкции предусмотрены специальные отверстия.

Таблица 1. Технические характеристики стоек гидравлических порталных систем различных производителей

Модель ГПС	Максимальная высота стойки, мм.				Масса стойки, кг
	Базовая высота	1 секция	2 секции	3 секции	
LiftSystems 44A	3023	4794	6572	8350	3450
DormanLong LG400	3787	5787	7787	9287	8350
Enerpac SL400	3166	5224	7372	9140	4600
Энерпром Бабр 100-6-6	2800	4400	6600	-	2481

3. Тип конструкции стойки. Каждая стойка оснащена телескопическим гидравлическим цилиндром с штоковой опорой, электромеханическим приводом перемещения стойки и насосной станцией для создания давления рабочей жидкости.

Различают стойки с открытым штоком гидроцилиндра и с защитной металлоконструкцией башенного типа, т.е. гидроцилиндр заключен внутри выдвижной обоймы (рис. 3). Стойки башенного типа защищают гидроцилиндр внутри от внешнего воздействия, предотвращают перекося и смягчают боковые нагрузки. Системы, в которых используются стойки с открытым штоком гидравлического цилиндра, имеют грузоподъемность от 15 до 800 тонн, с защитной металлоконструкцией – от 500 до 1400

тонн. Встречаются стойки квадратного и октагонального сечения, которые оснащаются замковыми системами для предотвращения складывания внутрь самих себя.



Рис. 3. Типы конструкции стоек ГПС:
а – с открытым штоком гидроцилиндра; б – стреловой

Диапазон рабочих температур – от -25 до +40 градусов Цельсия.

Больше всего систем представлено на американском рынке, самыми крупными производителями являются Enerpac, Mammoet, J&R Engineering, Lift Systems и Dorman Long.

В России производством гидравлических порталных систем занимаются компании «Энерпром» и «Гидроласт», которые делают под заказ по требуемым заказчиком габаритам. Множество отечественных компаний предоставляет оборудование зарубежных марок в аренду.

Одновременно выполнялся патентный обзор существующего оборудования, позволивший выявить возможные пути модернизации:

- увеличение грузоподъемности;
- снижение массы;
- увеличение мобильности для расширения возможностей передвижения;
- автоматизирование, оснащение системами геопозиционирования.

На кафедре «Строительные и дорожные машины» ЯГТУ ведется исследовательская работа [5] по проектированию и созданию 3D-модели порталной системы на основе аналогов и прототипов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. LiftSystems Inc. [Электронный ресурс]: сайт компании-производителя. Режим доступа: <http://www.lift-systems.com/open-cylinder-hydraulic-gantry-systems.html>
2. Dorman Long [Электронный ресурс]: сайт компании-производителя. Режим доступа: https://dormanlongtechnology.com/en/Products/hydraulic_gantries.html
3. ENERPAC [Электронный ресурс]: сайт компании-производителя. Режим доступа: <https://www.enerpac.com/en-us/hydraulic-gantries/bare-cylinder-gantry/SL400>
4. Энерпром [Электронный ресурс]: сайт компании-производителя. Режим доступа: <https://www.enerprom.ru/prod/475>
5. Сайфиддинов Ж.Ж. [Электронный ресурс]: научная электронная библиотека. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=30637522>

УДК 625.855.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ РЕЗАНИЮ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

Е.А. Шохичев, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – **Д.В. Фурманов**, канд. техн. наук

Ярославский Государственный Технический Университет

Приведен анализ существующих работ по резанию асфальтобетонных, выявлены их достоинства и недостатки, предложено решение по методике экспериментальной оценки сопротивляемости резанию асфальтобетона. Выявлены зависимости силы резания от толщины стружки и температуры асфальтобетона.

***Ключевые слова:** асфальтобетон, фреза дорожная, сила резания, маятниковый стенд.*

ROAD ASPHALT CONCRETE CUTTABILITY EXPERIMENTAL EVALUATION

E.A. Shohichev, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – **D.V. Furmanov**, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

The analysis of existing works on cutting of asphalt concrete is given, their advantages and shortcomings are revealed, the decision based on a technique of an experimental assessment of resistance to cutting of asphalt concrete is offered. Dependences of cutting force on chip thickness and asphalt concrete temperature are revealed.

***Keywords:** asphalt concrete, road cutter, cutting force, pendulum stand.*

В настоящее время уровень механизации работ, связанных с ремонтом дорог и их содержанием остается низким. При этом одной из наиболее трудоемких операций является вскрытие и удаление участков дорожных покрытий, с которой приходится сталкиваться при ремонте дорог и прокладке подземных инженерных коммуникаций.

На рынке строительных и дорожных машин России чувствуется дефицит доступных по цене, отечественных фрезерных дорожных машин, выпуск которых ограничен, в первую очередь, отсутствием опыта проектирования и обоснования параметров этих машин.

Методики, удовлетворяющей потребность проектных организаций для создания фрезерных машин, в настоящее время не существует. Однако известен ряд работ, которые могут служить отправной точкой для выстраивания такой методики.

В работе [1] представлены, основанные на большом количестве экспериментальных исследований, методы проектирования режущих элементов рабочего оборудования для разработки мерзлых и талых грунтов. Учитывая схожесть процессов, методы, положенные А. Н. Зелениным в данной работе, могут быть использованы и для анализа сопротивляемости резанию дорожных асфальтобетонов. Подобные работы для исследования взаимодействия дискового режущего элемента с мерзлым грунтом отражены в публикации [2].

Непосредственно прочностными характеристиками дорожных асфальтобетонов занимались авторы работ [3, 4]. А на основе анализа эффективности этих машин [5] могут быть решены вопросы оптимизации и создания рациональных конструкций оборудования.

Исследование рабочего процесса, может быть построено на изучении работы единичного резца при совершении рабочего хода. С этой целью на кафедре «Строительные и дорожные машины» Ярославского государственного технического университета, в рамках выполнения научно-исследовательской работы, создан маятниковый стенд (рис. 1) и разработана экспериментальная методика резания асфальтобетонов.

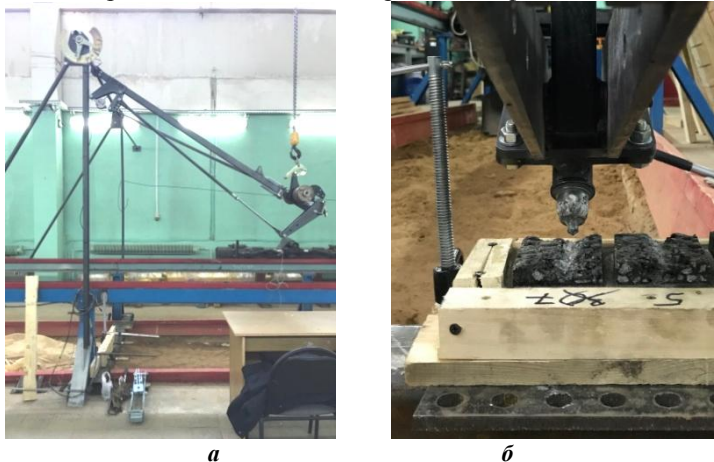


Рис. 1. Конструкция стенда:

а – общий вид; *б* – процесс резания асфальтобетона единичным резцом

Установка представляет собой две параллельные металлические стойки неподвижно закрепленные, ось, закрепленная через подшипники и свободно вращающаяся, перекладину для придания конструкции дополни-

тельной устойчивости и маятника, на который непосредственно устанавливается исследуемый режущий элемент, индикатор угла начального положения с возможностью фиксирования последующих отклонений.

Методика эксперимента заключается в следующем: маятник с помощью кран-балки отклоняется на определенный градус равный экспериментальной скорости, при помощи специального грузозахватного устройства, осуществляется сброс маятника с требуемой массой ударной части и, установленным на ней, режущим элементом. В процессе сбрасывания резец режет предварительно нагретый или охлажденный методами термостатирования в течение не менее двух часов до заданной температуры, образец асфальтобетона. При этом толщина срезаемой стружки задается регулировкой стенда. Индикатор отклонения угла отражает оставшуюся после разрушения энергию, и, по разнице начальной и конечной энергии определяется работа сил резания. Кроме того, в ходе эксперимента используются s-образный тензорезисторный датчик, позволяющий замерять и записывать мгновенные силы резания на режущем элементе. Показатели с датчика считываются и обрабатываются с помощью персонального компьютера, блока преобразователя аналоговых сигналов в цифровые и специализированного программного обеспечения ZETLAB.

В ходе эксперимента в качестве исследуемого образца выбран асфальтобетон марки Б-2 [6], предварительно закрепленный в деревянные формы, залитые эпоксидной смолой и разогретые до экспериментальной температуры в печи. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

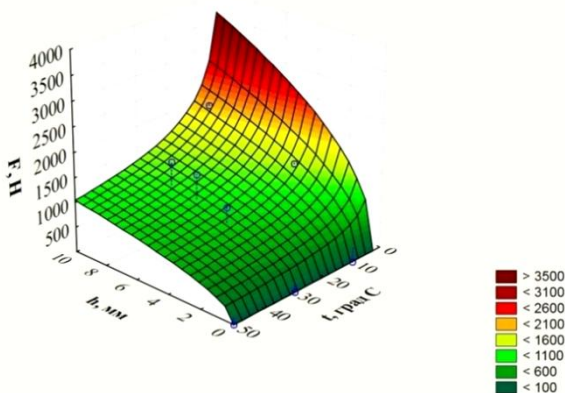


Рис. 2. График зависимости силы резания от толщины срезаемой стружки и температуры образца для асфальтобетона марки Б-2

Обработка результатов эксперимента позволила получить зависимость сил сопротивления резанию от толщины срезаемой стружки и температуры образца асфальтобетона в виде

$$F = 1971,0633 * h^{0,4464} * t^{-0,4249}.$$

Коэффициент достоверности $R^2 = 0,8035$, что является достаточным для практического использования данных результатов.

Таким образом, с помощью полученных результатов и построенного графика имеется возможность определения зависимости силы резания от толщины срезаемой стружки и температуры образца.

Развитие данной работы лежит в области исследований режущих свойств различных резцов для других марок и типов асфальтобетона. Кроме того, на основе данных исследований требуется построение математической модели и создание методик расчета фрезерного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машины для земляных работ. Учебное пособие для вузов / А.Н. Зеленин [и др.]. М.: Машиностроение, 1975.
2. Экспериментальные исследования резания мерзлых грунтов дисковым инструментом / Р. Б. Желудкевич, Ю. Н. Безбородов, Ю. Ф. Кайзер, В. А. Ганжа // Механика XXI века: материалы VIII Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. Братск, 2009. С. 44–46.
3. *Еремин В.Г.* Результаты исследования деформационно-прочностных свойств асфальтобетона методом вдавливания сферического штампа / В.Г. Еремин, А.В. Еремин, В.П. Волокитин // Науч. вестник Воронеж. гос. архит.-строит. ун-та. Сер. Дорожно-транспорт. стр-во. 2003. № 1.
4. *Фурманов Д.В.* Разработка асфальтобетона дисковым свободноповорачиваемым инструментом / Д.В. Фурманов, Е.В. Курилов // Механизация строительства. 2014. №8. С. 4–7.
5. *Кустарев Г.В.* Оценка эффективности дорожных машин как инструмент технического аудита / Г.В. Кустарев, К.П. Мандровский, Я.И. Тюрин // Механизация строительства. 2016. Т.77, № 5. С. 18-23.
6. ГОСТ 9128-2013. Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕЗАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТЕНДА МАЯТНИКОВОГО ТИПА

Р.А. Виноградов, Д.В. Фурманов

Научный руководитель – **Д.В. Фурманов**, канд. техн. наук

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается актуальность применения роторных кусторезов, их классификация и проблемы проектирования. Предложена методика проведения опытных испытаний для определения основных характеристик, описывающих процесс измельчения древесины, представлены результаты опытных исследований.

Ключевые слова: роторные кусторезы, процесс резания, измельчение древесины, сила резания, маятниковый стенд.

RESEARCH OF WOOD CUTTING PROCESS WITH APPLICATION OF A PENDULUM TYPE STAND

R.A. Vinogradov, D.V. Furmanov

Scientific Supervisor – **D.V. Furmanov**, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

The article presents the relevance of the use of rotary brush cutters, their classification and design problems. The proposed methodology for conducting experimental tests to determine the main characteristics describing the process of grinding wood, presents the results of experimental studies.

Keywords: rotary brush cutters, cutting process, wood chopping, cutting force, pendulum stand.

В последнее время для удаления мелкой кустарниковой растительности все чаще стали использовать роторные кусторезы. Их применение связано с введением федерального закона [1], запрещающего сжигание сорной древесины, низкими затратами по времени и высокой эффективностью. При этом существенно сокращаются трудозатраты.

В настоящее время европейские производители демонстрируют нам широкую номенклатуру такого рабочего оборудования. Такие компании, как ANWI, Berti, Denis Cimaf, Ferri, являются лидерами на рынке

навесного оборудования в области роторных кусторезов. Их оборудование пользуется большим спросом, поставляется в страны центральной и восточной Европы. Эффективность и простота в эксплуатации – главные преимущества, которые помогают кусторезам пользоваться большой популярностью на рынке.

Роторные кусторезы классифицируются по различным признакам. Например, по типу привода: от вала отбора мощности, от гидравлической системы трактора, от собственного дизеля. Если говорить о способе их установки, то они бывают: навесными и самоходными.

Разработка новых машин требует обоснования основных параметров, расчет нагрузок на элементы машин и определения энергетических характеристик. Изучая существующие роторные кусторезы, можно составить статистическую закономерность основных конструктивных и технологических параметров, связанных общими признаками. Однако, такой подход не позволяет создавать машины оптимальной конструкции и эффективно их использовать. Проектирование машин, с учетом этого подхода возможно только на основе копирования конструкции или ее отдельных элементов.

Так как роторный кусторез является машиной с фрезерным рабочим органом, методический интерес вызывают фрезерные машины, применяемые для разработки грунта и асфальтобетона [2-4]

Поэтому целесообразно детально исследовать процессы резания древесины рабочими органами различных типов и получить оптимальные наборы характеристик рабочих органов (материал, углы резания, скорость и т. д.) и рабочего процесса в целом.

Предварительный анализ конструкции существующих машин [5] показал, что передний угол заострения резцов находится в пределах от 40 до 45 градусов. Его величина является важной, так как существенно влияет на энергоэффективность процесса резания.

В рамках работы определялись и анализировались углы силы резания материала в зависимости от установленного передних углов режущего элемента. Работы проводились на маятниковом стенде, эффективность применения которого подтверждена в области исследования процессов разработки торфа [6].

Маятниковый стенд (рис. 1) представляет собой раму с подвижным маятником. На ударной части маятника установлен резец и инерционные элементы, позволяющие увеличивать или уменьшать энергию удара. Скорость удара устанавливается путем изменения высоты сбрасывания. Опытные образцы жестко устанавливались на балку. После удара маятник отклонялся на определенный угол, работа сил резания определялась по формуле:

$$A = m_{\text{пр}} \cdot g \cdot L_1 \cdot (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0); \quad (1)$$

где $m_{пр}$ – масса подвижной части маятника, приведенная к точке резания материала (приведенная масса); L_1 – длина маятника; α_0 и α_1 – начальный и конечный углы отклонения маятника соответственно.



Рис. 1. Маятниковый стенд

Далее, зная ширину образца материала, испытываемого на стенде, определим силу резания:

$$F = \frac{A}{s}, \quad (2)$$

где s – ширина опытного образца.

Совершенно очевидно, что сила резания будет зависеть не только от угла заострения, но и от ширины резца. Для перехода к универсальному показателю воспользуемся понятиями удельной работы и удельной силы резания, приведенных к единице ширины резца.

Для определения удельной силы резания необходимо отнести работу, затрачиваемую на резание к ширине режущей кромки:

$$F_{уд} = \frac{F}{b}, \quad (3)$$

где b – ширина режущей кромки испытываемого резца.

Таким образом, изменяя передний угол φ , были определены значения сил резания F . Сила резания определялась на образцах древесины (сосна естественной влажности) при расположении волокон перпендикулярно и параллельно плоскости резания. На графике отчетливо видно, что функция силы резания имеет ярко выраженный минимум, соответствующий значению переднего угла, равному 40 градусам (рис. 2).

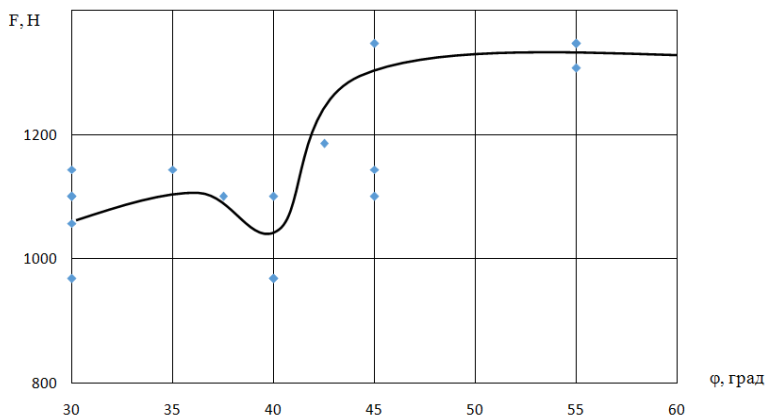


Рис. 2. График для определения сил резания

Совершенно естественно, что правая часть от точки оптимального переднего угла имеет резкий рост до угла около 45 градусов, после чего значение функции не меняется. Это обусловлено характером рабочего процесса резания, где основную роль в сопротивлении резанию оказывают силы внутреннего трения. Даже при незначительном уменьшении переднего угла резко уменьшаются силы резания. Подобные явления характерны для грунта [7] и для асфальтобетона [8].

Однако, снижение сил резания в области углов, около 40 градусов объяснить сложно. В качестве гипотезы, можно предположить, что такой угол обеспечивает особенную форму концентрации напряжений в локальных зонах хрупкого разрушения. Тем не менее, подтверждение или опровержение этой гипотезы лежит в области детального изучения сопротивления данного материала и не входит в задачи настоящего исследования.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- оценка сопротивляемости резанию древесины экспериментальным методом позволяет с высокой степенью достоверности определять силы резания и, на основе этого, строить методику расчета оборудования;

- маятниковый стенд является эффективной методической основой для изучения процессов резания древесины единичным резцом;
- определены силы резания при ударных испытаниях резцов с различными передними углами для образцов древесины с перпендикулярным и параллельным расположением волокон по отношению к плоскости резания;
- выявлено значение оптимального переднего угла режущего элемента, соответствующее 40 градусам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РРцвФедеральный закон «О пожарной безопасности» от 21.12.1994 N 69-ФЗ в редакции от 29.07.2018 г.
2. *Гаврилов Ю.М.* Землеройно-фрезерные машины: Учебное пособие. Ярославль: ЯГТУ, 1985. 80 с.
3. *Шаймарданов А.Н.* Математическая модель процесса фрезерования асфальтобетона / А.Н. Шаймарданов, В.Н. Кузнецова // Науч. тр. молодых ученых, аспирантов и студентов: межвуз. сб. / ФГБОУ ВПО «Сибирская гос. автомобильно-дорожная академия (СибАДИ)». Омск, 2013. С. 291-295.
4. *Агарков А.М.* Анализ устройств для фрезерования асфальтобетона / А.М. Агарков, А.А. Тихонов, Д.С. Прохоров // Инновационное развитие. 2016. № 5 (5). С. 7-8.
5. Фрезерный зуб для дробилной машины: пат. EP20010129855 Германия: МПК В 02 С 18/18; Gianfranco Pizzuto; патентообладатель FAEGROUP
6. *Самсонов Л.Н.* Фрезерование торфяной залежи. М.: Недра, 1985. 211 с.
7. *Зеленин А.Н.* Машины для земляных работ: Учебное пособие для вузов / А.Н. Зеленин, В.И. Баловнев, И.П. Керов. М.: Машиностроение, 1975. 422 с.
8. *Курилов Е.В.* Теоретические основы, опыт проектирования и эксплуатации дисковых ножей для разработки асфальтобетонных покрытий: Монография / Е.В. Курилов Д.В. Фурманов. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2017. 156 с.

УЧЕБНЫЙ СТЕНД НА БАЗЕ БЕНЗИНОВОГО ДВИГАТЕЛЯ ЗА3968М 8-КЛАПАННОГО ДВИГАТЕЛЯ

А.А. Афанасьев, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев

Научные руководители – **А.А. Соколов**, канд. техн. наук;
Д.В. Лебедев, ассистент

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается создание бюджетного учебного стенда, для проведения лабораторных работ по курсу конструкция и эксплуатационные свойства автомобилей в ЯГТУ. На базе 8-клапанного двигателя ЗА3968М.

***Ключевые слова:** учебный стенд, двигатель, ЗА3968М, карбюратор.*

ENGINE ZAZ968M FOR A 8-VALVE ENGINE TRAINING SIMULATOR

A.A. Afanasyev, A.V. Sokolov, D. V. Lebedev

Scientific Supervisors – **A.V. Sokolov**, Candidate of Technical Sciences,
D.V. Lebedev, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The article deals with the creation of a budget training simulator for laboratory work during the course "Design and Operational Properties of Automobiles" of YSTU. Based on 8-valve engine ZAZ968M.

***Keywords:** education stand, engine, ZAZ968M, carburetor.*

Отталкиваясь от учебных планов подготовки бакалавров и магистров по направлению «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов» рассчитывается определенный объем теоретического и практического обучения. В большую часть практического обучения входят занятия, проходящие в лабораториях с наглядным использованием узлов и агрегатов автомобильной техники. Для подобных целей было принято решение о создании стенда.

Данный стенд предназначен как для демонстрации работы бензинового двигателя, так и отработки выполнения операций ТО и ТР на ла-

бораторных и практических работах по дисциплине «Конструкция и эксплуатационные свойства автомобилей».

Учебный стенд выполнен на базе бензинового двигателя. Автомобиль, с которого был снят двигатель, – ЗАЗ-968м, год выпуска – 1991. Данный двигатель имел следующие технические характеристики: мощность двигателя 40 л/с. Модификация - 968Н, бензиновый, V-образная компоновка, 4 цилиндра, объём – 1,197 л. степень сжатия – 7,2, порядок работы 1-3-4-2, мощность 30,8 кВт (42 л.с.) при 4400 об/мин, крутящий момент 74,5 Н·м (7,6 кгс·м) при 3000 об/мин. Система охлаждения двигателя – воздушная, принудительная. Воздушный фильтр – с бумажным фильтрующим элементом или инерционно-масляный. Карбюратор – К-133. Внешний вид изготовленного стенда представлен на рис. 1.



Рис. 1. Учебный стенд

За основу взят двигатель ЗАЗ. Была доработана система выпуска и питания. Глушители собственного изготовления, топливный бак на стенде использовался от пускового двигателя ПД10. Установлена упрощенная система воздухоочистки, поскольку работа стенда планируется в помещении.

Специально для облегчения доступа к маховику демонтировано сцепление. Таким образом, лучше виден зубчатый венец маховика и можно проследить работу стартера на рис. 2.

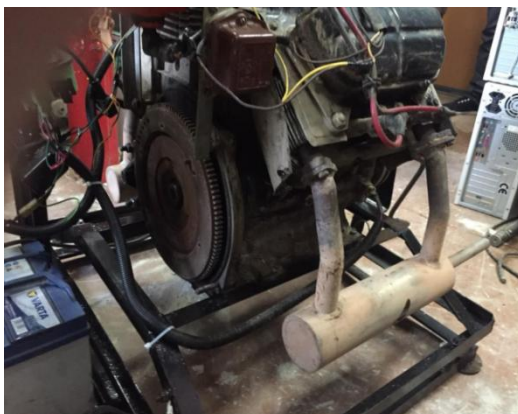


Рис. 2. Система выпуска и зубчатый венец маховика

Для управления двигателем смонтирована приборная панель, оборудовано место под аккумулятор. Подключён указатель температуры двигателя, лампа заряда, давления масла. Установлен АКБ VARTA 55ah. Двигатель запускается штатным образом поворотом ключа в пусковое положение (рис. 3). Управление дроссельной заслонкой механическое, ручное, взято от мотоблока Салют.



Рис. 3. Панель управления двигателем

Запуск двигателя возможен как электрическим стартером, так и ручным стартером. На раме смонтирован специальный кронштейн под его установку (рис. 4).



Рис. 4. Система ручного запуска

Рама для двигателя изготовлена из стального 25-го (25 мм) уголка. Для того чтобы двигатель ровно стоял на стенде, были установлены пружины от выпускных клапанов д245.9ЕЗ, которые используются в конструкции для гашения вибраций.

Основной проблемой было крепление двигателя к раме, так как на автомобиле он крепился на верхних подушках. Было принято решение сделать сквозные отверстия в блоке двигателя на отливках. После чего двигатель был привернут к раме болтами М10.

Стенд предназначен как для демонстрации работы бензинового двигателя, так и отработки выполнения операций ТО и ТР на лабораторных и практических работах по дисциплинам «Конструкция и эксплуатационные свойства автомобилей», «Техническая эксплуатация автомобилей», «Основы технологии производства и ремонта автомобилей» и другим по направлению 23.03.03 – «Эксплуатация транспортно технологических машин и комплексов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автомобиль ЗА3968М «Запорожец». 2-е изд., перераб. и доп. М.: Транспорт, 1988. 352 с.
2. Техническая эксплуатация автомобилей: Учебник для вузов / под ред. Г.В. Краморенко. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Транспорт, 1983. 488 с.

АНАЛИЗ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ АВТОТРАНСПОРТА

Р.М. Ашанин, В.В. Гуменный

Научный руководитель – **В.В. Гуменный**, доцент

Ярославское высшее военное училище ПВО

Рассматриваются способы повышения эффективности использования энергетических ресурсов при эксплуатации автомобильного транспорта

Ключевые слова: двигатель, топливо, энергетика, экология.

INCREASING THE ENERGY EFFICIENCY OF AUTOMOTIVE TRANSPORT ANALYSIS

R.M. Ashanin, V.V. Gumennyi

Scientific Supervisor – **V.V. Gumennyi**, Associate Professor

Yaroslavl Higher Military School of Air Defense

The ways to improve the efficiency of energy resources when using road transport are considered.

Keywords: engine, fuel, energy, ecology.

Транспортный сектор является крупнейшим в экономике потребителем энергии, потребляя более 17 % конечной энергии в России. Автомобильный транспорт в отдельности дает более 10 % общего объема энергопотребления в России, именно автомобильное топливо дает максимальный прирост энергопотребления в России (рис. 1).

Так же эффективное использование энергоресурсов снижает уровень загрязнения атмосферы при выпуске выхлопных газов и сохраняет природу Земли. В данной работе приведены методы повышения энергоэффективности при использовании автотранспорта, что позволяет выгодно использовать автотранспорт для экономики страны и сохранить природу.

Технологии впрыска топлива, подачи воздуха и усовершенствованного сжигания для бензиновых двигателей. В ответ на более жесткие требования к содержанию загрязняющих веществ в выхлопных газах почти во всех двигателях карбюратор был заменен инжекторными системами, обеспечивающими уменьшение выбросов CO₂.

Приросты потребления энергии по основным секторам экономики в 2000-2018 гг.

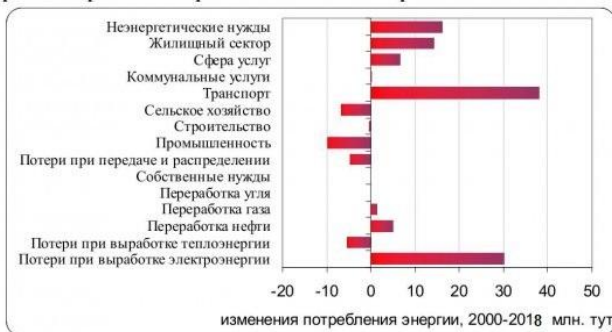


Рис. 1. Приросты потребления энергии по секторам экономики в 2000-2018 гг.

Путем лучшего управления подачей топлива в цилиндр. С точки зрения снижения потребления топлива и выбросов CO_2 очень эффективно использование систем прямого впрыска в комбинации с некоторыми разрабатываемыми технологиями сжигания, например сжиганием обедненной топливной смеси. Двигатель для сжигания обедненной топливной смеси спроектирован таким образом, чтобы работать при очень низком соотношении воздух-топливо в условиях низкой нагрузки. Если требуется небольшая мощность, в камеру сгорания вблизи от искры зажигания инжектируется меньшее количество топлива. Это снижает необходимость в использовании дросселя и ограничивает выброс азота. Дополнительный полезный эффект может быть получен путем использования усовершенствованной системы изменяемого управления клапанами (Variable Valve Control – VVC), позволяющей осуществлять лучшее управление (синхронизацию и длительность открытия) клапанами и отчасти освободиться от необходимости в дроссельных заслонках в бензиновых двигателях. Использование системы VVC может привести к увеличению экономии топлива на 10 %.

Бензиновые и дизельные двигатели могут использовать воздух атмосферного давления или сжатый воздух для увеличения мощности при заданном объеме двигателя. Увеличение давления воздуха, поступающего в цилиндры, может быть достигнуто с помощью турбинных компрессоров. Возможность использования сжатого воздуха имеет большое значение для уменьшения размеров транспортного средства и для большей экономичности расхода топлива.

Турбокомпрессоры регенерируют энергию горячих выхлопных газов, уходящих из камеры сгорания. Газообразные продукты сгорания направляются в турбину, которая приводит в движение компрессор для

увеличения давления впускаемого воздуха. Турбокомпрессоры существенно экономят потребление топлива, так как при их отсутствии энергия выхлопных газов была бы просто потеряна.

Турбокомпрессоры коммерчески доступны, они подходят в наибольшей степени для дизельных двигателей, так как они могут работать без системы дросселирования воздуха с высокой степенью сжатия. Некоторые современные дизельные двигатели имеют турбокомпрессоры с изменяемой геометрией турбины, при которой угол наклона лопаток изменяется в зависимости от нагрузки двигателя, что улучшает эффективность системы.

В автомобильной индустрии многие полагают, что уменьшение размеров двигателя при использовании турбокомпрессоров может привести к уменьшению рабочего объема цилиндров на 30 %. В табл. 1 приведены фактическое состояние и перспективы развития двигателей.

Таблица 1. Технологии транспорта с бензиновым и дизельным двигателем: состояние и перспективы

	2003-2015	2015-2030	2030-2050
Технологическая стадия	Традиционный двигатель, стехиометрическое сжигание, расширение использования изменяемого управления клапанами	Турбокомпрессорные двигатели с прямым впрыском, с изменяемым управлением клапанами, уменьшение размеров двигателя. Постепенное введение новых технологий сжигания с конверсией NOx в выхлопных газах	Уменьшенные турбокомпрессорные двигатели с прямым впрыском и изменяемым управлением клапанами, с усовершенствованными технологиями сжигания и с конверсией NOx в выхлопных газах
Цена среднегабаритного легкового автомобиля (тыс. долл.)	15,3 – 16,9	15,4 – 17	15,5 – 17,1
Экономия топлива (литров бензинового эквивалента/100 км)	5,4 – 9,7	5,1 – 9,1	4,7 – 8,4
Выбросы CO₂ в выхлопных газах (г/км)	130 – 234	122 – 219	114 – 204
Выбросы CO₂ «от скважины до колеса» (г/км)	151 – 270	141 – 253	131 – 235

Гибридные транспортные средства.

Термин «гибрид» означает любой транспорт, который может использовать комбинации различных видов энергоресурсов. В современном понимании он зачастую обозначает гибридно-электрический транспорт, в котором комбинируются обычный двигатель внутреннего сгорания (на бензине, дизельном или альтернативном топливе) и электромотор (ICE гибрид).

Приводы в гибридно-электрическом транспорте различаются способом передачи энергии на трансмиссию. В последовательной схеме двигатель приводит в движение генератор, а вырабатываемая последним электроэнергия питает электродвигатель, вращающий ведущие колеса, то

есть происходит ряд преобразований энергии – от механической, вырабатываемой двигателем в электрическую, вырабатываемую генератором, и опять в механическую. Генератор поддерживает выработку энергии, необходимой для движения транспорта и работы вспомогательных систем, а аккумулятор запасает избыточную энергию и отдает ее, когда это необходимо. Преимущество последовательной схемы гибридов перед чисто электрическим транспортом состоит в том, что они сохраняют зарядку аккумулятора и рассчитаны на большую длину пробега. Они не нуждаются в подзарядке от сети, а только в заправке топливом.

В гибридах с параллельной схемой ведущие колеса приводятся в движение и от двигателя внутреннего сгорания, и от электродвигателя (обратимой машины). Аккумулятор заряжается при переключении электродвигателя в режим генератора (например, при торможении), а запасенная батареей энергия питает обратимую машину, переключающуюся в режим электродвигателя, которая, в свою очередь, вращает ведущие колеса. Конструкция стартер/генератор переменного тока обеспечивает функцию регенеративного торможения. При типичном для городских условий цикле движения регенеративное торможение может увеличить экономию топлива на 10 %. Автомобили со схемой стартер/генератор переменного тока представлены на рынке, хотя они и не позиционируются как гибридные.

Гибридная система весьма чувствительна к стилю вождения водителя. Экономия топлива снижается при резком торможении и наборе скорости. При аккуратной езде гибриды могут уменьшить потребление топлива на 30-40 % в городских условиях. Очень перспективной выглядит технология подключаемых гибридов, предполагающая возможность зарядки аккумулятора от сети. Подключаемые гибриды имеют потенциал снижения потребления топлива на 75 % и, возможно, являются основой дальнейшей электрификации транспортной системы.

Транспортные средства, работающие на основе природного газа и сжиженного нефтяного газа. Сжатый природный газ (Compressed Natural Gas – КПГ) и сжиженный углеводородный газ (Liquified Petroleum Gas – СУГ) могут показывать хорошие рабочие характеристики и низкий уровень выброса загрязнителей в двигателях с искровым зажиганием. СУГ является альтернативным топливом, общим для транспортных средств с искровым зажиганием, и на протяжении многих лет широко применяется в США, Японии, Европе, а с недавних пор – в Австралии. Он также довольно широко используется в городских системах общественного транспорта, например, в Вене. КПГ двигатели установлены на 0,5 % транспорта в мире и не являются такими распространенными, как двигатели, работающие с СУГ. Они используются в Аргентине, Бразилии, Пакистане, Италии, Индии и США.

Энергия, генерируемая двигателем с искровым зажиганием, спрoктированным для сжигания бензина, но работающим на СУГ или КПП, меньше чем у обычного бензинового двигателя внутреннего сгорания из-за меньшего энергосодержания СУГ и природного газа. Однако если потребление топлива при использовании природного газа и СУГ больше, то выбросы CO_2 меньше благодаря более высокому отношению водорода/углерод в их молекулах по сравнению с бензином. Отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания на автомобилях, использующих газомоторное топливо, в несколько раз менее вредны, чем выхлопы двигателей, работающих на нефтяном топливе. Важным фактором для потребителя является снижение стоимости потребляемого топлива. В сравнении с бензином и дизельным топливом стоимость СУГ ниже на 30-50 %, КПП – на 60-70 %.

Фундаментальным вопросом применения КПП и СУГ остается газообразное состояние этих топлив, что ограничивает их распространение несколькими национальными рынками, на которых выше потребность в газообразных топливах. Другими важными препятствиями, в особенности применимыми к природному газу, является дорогостоящее и неудобное хранение, помимо высокой стоимости инфраструктуры поставки и заправки, в особенности по сравнению с жидкими топливами. Более того, существующая инфраструктура заправки во многих странах все еще носит скорее фрагментарный характер.

Технологии, не связанные с двигателем. Технологии двигателей внутреннего сгорания, такие как изменяемое управление клапанами, прямой впрыск топлива, усовершенствованное сжигание в двигателях уменьшенного размера, позволяют значительно снизить потребление топлива. Легкие материалы, эффективные шины и энергоэффективное бортовое оборудование также позволяют уменьшить расход топлива. При использовании всех технических возможностей двигателя, коробки передач и новых технологий к 2050 г. можно ценой относительно небольших затрат повысить эффективность использования топлива на автомобилях с бензиновым двигателем на 40 %.

Снижение веса транспортного средства. Чем легче автомобиль, тем меньше он потребляет топлива. Вес автомобиля может быть снижен или путем уменьшения общего размера, или путем замены материалов, из которых он изготовлен. Более легкие автомобили могут приводиться в движение более легкими двигателями с более легкой трансмиссией, что позволяет уменьшить массу рамы, подвески и тормозов. Технологии уменьшения веса уже широко применяются в современном производстве автомобилей, и они доказали свою эффективность. С учетом экономии топлива при уменьшении размера, увеличение стоимости производства

транспортного средства меньше, чем экономия топлива и расходы на улавливание CO₂.

Высокопрочная сталь может заменить более мягкие сорта стали и чугун во всех частях автомобиля, на которые приходится более 60 % веса автомобиля. Из нее могут изготавливаться рама, боковые брусья безопасности, некоторые элементы двигателя (клапаны, пружины клапанов, распределительный вал, соединительные тяги). Хотя высокопрочная сталь может стоить на 50 % дороже обычной стали, при прочих равных условиях ее нужно гораздо меньше. Ожидается увеличение использования алюминия, который до этого использовался в основном в элементах, изготавливаемых при помощи литья (колеса, элементы подвески, корпус трансмиссии и части двигателя). Его обработка методами прессования и штамповки позволяет изготавливать перегородки, брусья бампера, элементы каркаса, однако эта процедура требует больших капитальных затрат. Композитные материалы могут принести значительные успехи в экономии топлива, в связи с тем, что соотношение вес/сопротивление у композитных металлов намного ниже, чем у металлов. Тем не менее, сыграть определенную роль может сопротивление потребителей, так как поврежденные композитные материалы намного сложнее ремонтировать.

Энергосберегающие шины. Около 20 % потребляемого автомобилем топлива используется для преодоления сопротивления качению шин. Показатель сопротивления качению – функция от давления шин и технических характеристик материала, из которого произведена покрышка. Применение энергосберегающих шин, отличающихся слабым сопротивлением качения, это реальный способ сокращения потребления топлива на транспорте, которое для легкового автомобиля может составить 3-4 %. Производители покрышек достигли значительных успехов в снижении сопротивления качения. Покрышки с низким сопротивлением качения (на сегодняшний день этот показатель может отличаться до 2-х раз для разных шин) могут стоить дороже, однако покупатель может быстро реабилитировать разницу в цене благодаря снижению расходов на топливо. Дополнительное снижение потребления топлива на 1-2 % может быть достигнуто посредством аккуратного отслеживания давления в шинах, которое водители обычно поддерживают на более низком уровне, чем рекомендуют производители.

Для стимулирования использования «эко-шин» важны обучение водителей и проведение информационных кампаний. К покрышкам могут быть применены некоторые схемы маркировки, а также обязательные стандарты.

Аэродинамика транспортных средств. Аэродинамическое сопротивление, пропорциональное квадрату скорости движения транспорта, является главным фактором, определяющим требование к мощности при

высоких скоростях движения. Сопротивление воздуха зависит от размера транспорта и коэффициента аэродинамического сопротивления, на который влияют наклон лобового стекла, выступающие части и аэродинамические потери с внутренними воздушными потоками в транспортном средстве.

Многочисленные способы снижения аэродинамического сопротивления активно используются во многих транспортных средствах. Одной из наиболее широко применяющихся мер является сглаживание углов корпуса машины в задней части. Аэродинамику улучшают и другими конструктивными приемами, например, выравнивая днище или применяя обтекаемую форму зеркала.

В перспективе можно ожидать лишь незначительных усовершенствований аэродинамики легковых автомобилей, так как проблема аэродинамического сопротивления к настоящему времени очень основательно разработана, и ее значение в процессе повышения энергоэффективности стало намного меньше, чем раньше. Лишь новые модификации двигателей, например, с использованием топливных элементов, способны привести к радикальным решениям, которые смогут значительно уменьшить аэродинамическое сопротивление. Важным аспектом является и то, что для большинства владельцев легкового транспорта практические и функциональные факторы (комфортность салона) более важны, чем достижение дополнительного снижения аэродинамического сопротивления.

В общем случае на расход топлива автомобиля влияет много факторов. Проведя анализ эффективности использования энергетических ресурсов, можем сделать вывод о том, что комплексный подход к снижению расхода топлива позволяет значительно повысить КПД двигателя автомобиля и тем самым добиться максимальной экономической выгоды при пользовании автомобильным транспортом. Так же стоит отметить, что снижение потребления топлива уменьшает выброс вредных веществ в атмосферу и снижает их концентрацию в атмосфере, что положительно влияет на экологическую ситуацию в стране.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. <https://gisee.ru/articles/experience/55413>
2. https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=6666
3. <https://alecsiss.ru/ekonomichnost-elektromobilej-davajte-poschitaem>
4. <https://www.jv-technoton.com>

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ АВТОМОБИЛЯ ПО ОТБРОСУ ПЕШЕХОДА

М.Ф. Воронин, А.В. Соколов, В.В. Иродов

Научный руководитель – **А.В. Соколов**, канд. техн. наук

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматриваются методики определения скорости автомобиля по отбросу пешехода.

Ключевые слова: *определение скорости, отбрасывание пешехода, контакт транспортного средства и пешехода, повреждение тела пешехода.*

DEVELOPMENT OF A VEHICLE SPEED DETERMINATION TECHNIQUE BY PEDESTRIAN'S BODY SPEED IN CAR ACCIDENTS

M.F.Voronin, A.V. Sokolov, V.V. Irodov

Scientific Supervisor – **A.V. Sokolov**, Candidate of Technical Sciences

Yaroslavl State Technical University

The development of a vehicle speed determining by pedestrian's body speed in car accidents is considered.

Keywords: *speed determination, pedestrian dropping, vehicle and pedestrian contact, pedestrian body damage.*

Большое количество дорожно-транспортных происшествий (далее ДТП) связано со столкновением с каким-либо препятствием или наездом на пешехода. Согласно статистике ГИБДД [1] в 2017 году произошло 169 432 ДТП. Наезды на пешеходов составляют 30,6 % от общего количества ДТП. Основная масса таких ДТП происходит вне населенного пункта. Это связано с тем, что водители неправильно выбирают скорость, не учитывают дорожные условия, в частности, видимость.

Конечной целью расследования дел, связанных с наездами на пешеходов, является решение вопроса о возможности водителя ТС предотвратить происшествие, что позволяет установить наличие или отсутствие состава преступления в его действиях.

На величину отбрасывания пешехода заметно влияет форма передней части кузова, а также параметры тела пешехода (выражающие его массой и высотой центра масс над дорогой)[3].

При этом замечены следующие общие закономерности: величина отбрасывания детей больше, чем взрослых; величина отбрасывания больше при ударе трехобъемным кузовом, чем кузовом типа «фастбек».

Действия участников движения и их перемещения в экспертной практике принято рассматривать в общей взаимосвязи от первой фазы (момент возникновения опасности) до последней фазы (конечное расположение участников и объектов на месте происшествия), и произвольное исключение какого-либо объекта на каком-либо этапе расследования из общей схемы развития ДТП недопустимо (например, рассматривать вначале перемещение АТС, а затем перемещение пешехода и т. д.) [2]. Определение скорости наезда по данным [3] и [4] представлены на рис. 1.

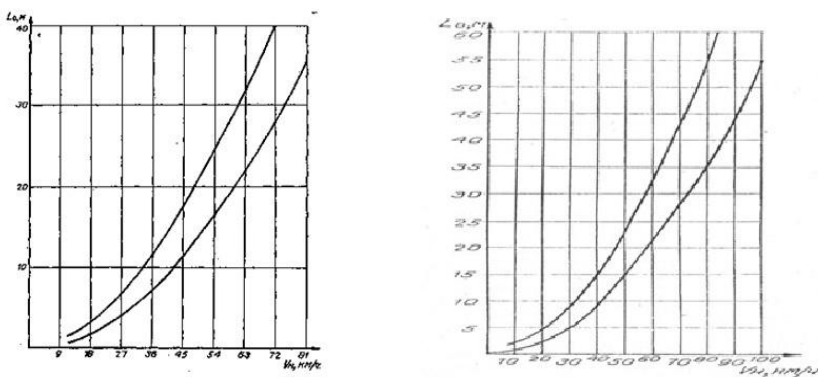


Рис. 1. Определение скорости наезда по данным [3] (слева) и по данным [4] (справа)

В экспертной практике место наезда определяется по следам скольжения обуви на поверхности дороги, следам шин, расположению участков рассеивания осколков стекол АТС, осыпей земли и т. д.

Расстояние L_0 , на которое пешеход отбрасывается при ударе передней торцевой частью автомобиля (далее а/м), складывается из L_a – перемещения в момент контакта с деталями а/м; X_k – длины полета в воздухе; $L_{ск}$ – расстояния, на которое перемещается пешеход по проезжей части при скольжении и переворачивании ($L_0 = L_a + X_k + L_{ск}$).

При скорости наезда свыше 40 км/ч расстояние X_k составляет около 60 % общего расстояния L_0 . В зависимости от скорости наезда расстояние $L_{ск}$ может отсутствовать. Расстояние L_0 растет с увеличением скорости а/м в момент наезда.

Графики зависимости скорости автомобиля от отброса пешехода по рис. 1 представлены на рис. 2-3.

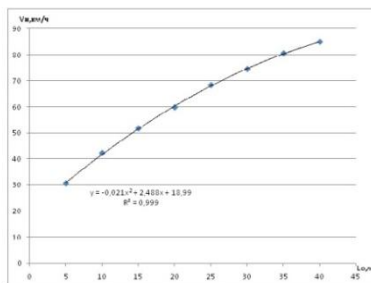
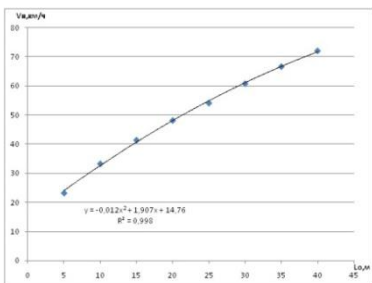


Рис. 2. График зависимости скорости автомобиля (V_n) (слева) и (V_n) (справа) от отброса пешехода (по данным [3])

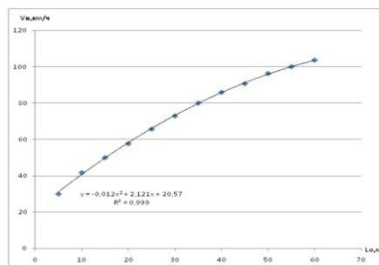
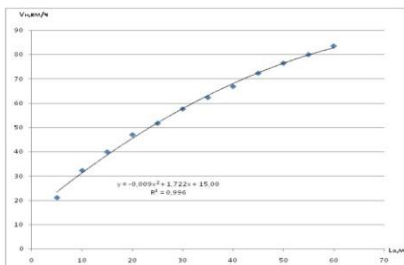


Рис. 3. График зависимости скорости автомобиля (V_n) (слева) и (V_n) (справа) от отброса пешехода (по данным [4])

В результате аппроксимирования скорость автомобиля от отброса пешехода составляет:

$$\text{ - по рис. 2: } V_{HЛ} = -0,012 \cdot L_0^2 + 1,907 \cdot L_0 + 14,76, \quad (1)$$

$$V_{HП} = -0,021 \cdot L_0^2 + 2,488 \cdot L_0 + 18,99; \quad (2)$$

$$\text{ - по рис. 3: } V_{HЛ} = -0,009 \cdot L_0^2 + 1,722 \cdot L_0 + 15,00, \quad (3)$$

$$V_{HП} = -0,012 \cdot L_0^2 + 2,123 \cdot L_0 + 20,57. \quad (4)$$

Граничные значения скорости наезда V_H по расстоянию L_0 для сухого и влажного асфальта можно определить из графиков (см. рис. 1).

Для определения скорости наезда необходимо на шкале L_0 отложить заданную величину расстояния, на которое был отброшен пешеход при ударе передней торцевой частью автомобиля. Затем провести горизонталь до пересечения с изображенными на графиках кривыми и из точек пересечения опустить перпендикуляр до пересечения со шкалой V_H . Таким образом, определяются предельные значения наиболее вероятной величины скорости наезда автомобиля на пешехода.

При скорости до 60 км/ч расстояние $L_{ск}$, на которое перемещается пешеход по проезжей части (при скольжении и переворачивании), на влажном асфальте лежит в той же области, что и на сухом. При скорости более 60 км/ч расстояние $L_{ск}$ на влажном асфальте больше, а замедление на $1,5 \text{ м/с}^2$ меньше, чем на сухом (величина скорости для этого случая будет иметь более точное значение, если ее определять по левой кривой). Данное утверждение характерно для автомобилей вагонной компоновки. Для автомобилей с клиновидной формой кузова, где при наезде доминирует расстояние X_k , состояние дорожного покрытия (влажное или сухое) существенной роли не играет (рис. 4).

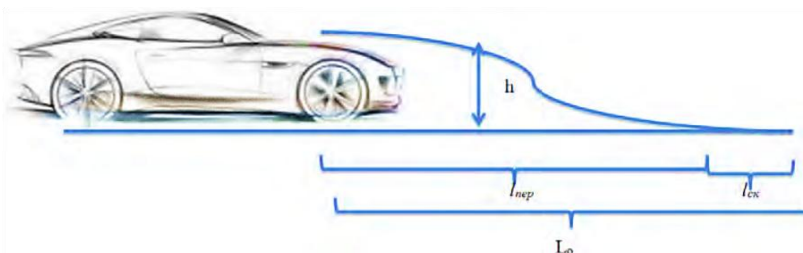


Рис. 4. Процесс отброса пешехода в момент наезда

Исследуя реконструкцию и экспертизу ДТП, связанного с наездом на пешехода, необходимо рассмотреть важную нерешенную проблему по определению скорости движения ТС в момент наезда на пешехода [4].

Три основные стадии механизма наезда на пешехода:

- первая стадия: сближение автомобиля и пешехода;
- вторая стадия: взаимодействие автомобиля с пешеходом;
- третья стадия: отброс тела человека после нанесения удара (процесс отбрасывания).

Необходимо дальнейшее исследование для увеличения объема исходных данных и уточнения зависимости скорости автомобиля от отброса пешехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зарулёв.рф* [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.zr.ru/content/news/911017> / Дата обращения: 01.03.2019
2. *Пушинов А.В.* Экспертная практика № 33 (К вопросу об определении скорости наезда автомобиля на пешехода). М.: ЭКЦ МВД России, 1992.
3. *Евтюков С.А.* Экспертиза ДТП: методы и технологии / *С.А. Евтюков, Я.В. Васильев.* СПб.: СПбГАСУ, 2012. 310 с.
4. *Пучкин В.А.* Основы экспертного анализа ДТП. Ростов н/Д: ИПОПИ, 2010. 400 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАНТОВ ПРОВЕРКИ ТОПЛИВНЫХ ФОРСУНОК БЕНЗИНОВОГО ДВИГАТЕЛЯ

Н. А. Горин, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев

Научные руководители – **А.А. Соколов**, канд. техн. наук,
Д.В. Лебедев, ассистент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются основные неисправности форсунок бензиновых двигателей, а также анализ стендов для промывки и ремонта форсунок, их отличительные черты.

Ключевые слова: стенд для промывки форсунок, ультразвуковая ванна, ДВС, электромагнитная катушка.

PETROL ENGINE FUEL INJECTORS OPTIONS CHECKS ANALYSIS

N.A. Gorin, A.V. Sokolov, D.V. Lebedev

Scientific Supervisors – **A.V. Sokolov**, Candidate of Technical Sciences,
D.V. Lebedev, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The main malfunctions of gasoline engine injectors are considered, as well as the analysis of stands for washing and repairing injectors distinctive features.

Keywords: stand for washing nozzles, ultrasonic bath, internal combustion engine, electromagnetic coil.

Топливные форсунки являются неотъемлемой частью любого бензинового ДВС. Если описывать кратко, форсунка представляет собой механизм с клапаном, которым управляет электромагнитная катушка. Но в данной статье авторы больше уделяют внимание вариантам проверки и восстановления правильной работоспособности форсунки. Для этих задач подходят стенды для проверки топливных форсунок. Рассмотрим основные варианты проверки и ремонта.

Большинство стендов для проверки и промывки форсунок имеют стандартный функционал, это наличие ультразвуковой ванны, режим

проверки давлением, режимы имитации работы двигателя, режим проверки производительности форсунок, и несколько режимов, которые могут быть добавлены производителями стендов опционально, такие как проверка состояния электромагнитной катушки.

Большим плюсом таких стендов является общая оценка работоспособности, как отдельной форсунки, так и сразу нескольких снятых с одного конкретного автомобиля. Это помогает в целом выявить некоторые неисправности топливной системы.

В условиях работы топливных форсунок на стенде, а конкретно диагностики, выявляются основные параметры. При более детальном исследовании данного вопроса можно сделать вывод, что практически все неисправности выявляются посредством визуального осмотра. То есть необходимо знать, держит ли форсунка давление в закрытом виде – это будет первым параметром проверки. Далее необходимо выявить качество распыления – это второй параметр, он самый важный, так как от него зависит и расход топлива, и плавность работы двигателя. Так же необходимо выявить производительность комплекта форсунок с определенного двигателя – это третий параметр.

Следует подробнее остановиться на таком виде восстановления работоспособности форсунок, как очистка ультразвуком. В ультразвуковом режиме очистки создается большая скорость перемещения подвижных частей форсунки, вызывая кавитацию – образование парогазовых пузырей. Однако такой режим может разрушить не только загрязнение и нагар, но и повредить детали самой форсунки, например, электромагнитную катушку. Именно поэтому, данный метод является редко используемым и применяется только в самых крайних случаях, когда очистка жидкостью не приносит результатов, так как, согласно статистическим исследованиям, в пятидесяти процентах случаев такие методы приводят к полному разрушению обмотки и дальнейшей отбраковки форсунки.

Обратимся к стендам, используемым на практике. Исходя из вышеперечисленных параметров, можно выявить несколько этапов диагностики и ремонта форсунок. Для анализа рассмотрим такие стенды как «ФОРУС», «LANTECH», «LAUNCH».

«Форус» (рис. 1) – это бюджетная сборка элементов, из которых собирается стенд, он обладает всеми вышеперечисленными параметрами для диагностики и ремонта форсунок. Стоимость его до 30 тысяч рублей, выраженных отличий от аналогов не имеет.

«Lantech» (рис. 2) – более дорогой вариант, от китайского производителя, отличие от аналогов заключается в качественной сборке стенда и комплектности. Стоимость до 50 тысяч рублей.

«Launch» (рис. 3) – в данном анализе это самый дорогой вариант и, соответственно, самый качественный. Он представляет из себя серийно

собираемую модель станда, характеризующуюся высоким качеством элементов станда и управлением, построенном на собственном программном обеспечении с определенными функциями от данной фирмы. Стоимость от 60 тысяч.



Рис. 1. Стенд Форус



Рис. 2. Стенд Lantech



Рис. 3. Стенд Launch

Таким образом, можно выделить самое основное отличие – это удобство работы на данных стендах, а также качество материалов и агрегатов. При этом основные функции для проверки и ремонта являются идентичными, в сравнение с аналогами, и не дают конечному потребителю качественного различия по результатам проверки топливных форсунок.

Из этого можно сделать вывод о целесообразности создания подобных стендов на базе высших и среднетехнических учебных заведений, например, в рамках лабораторных практикумов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анурьев В.И.* Справочник конструктора-машиностроителя. В 3 т. Т.3. 5-е изд. М.: Машиностроение, 1980. 664 с.
2. *Ерохов В.И.* Системы впрыска бензиновых двигателей (конструкция, расчет, диагностика): учебник. М.: Горячая линия-Телеком, 2011. 552 с.
3. Топливные систем бензиновых автомобилей [Электронный ресурс]: учебное пособие. Электрон. дан. 101 с. Режим доступа: http://www.rtsh.ru/doc/petrolic_system.pdf Загл. с экрана.
4. Форсунки впрыска топлива. Виды форсунок [Электронный ресурс]: carsaround.ru. Режим доступа: <http://carsaround.ru/forsunki-vpryska-topлива-vidy-forsunok.html>— Загл. с экрана.
5. Топливная система: Системы современного автомобиля [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://systemsauto.ru/fuel/fuel.html> — Загл. с экрана.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРУДОЁМКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ АВТОМОБИЛЕЙ

А.Н. Гушин¹, Б.С. Антропов¹, С.Г. Кондаков¹, В.А. Генералов²

Научный руководитель - **Б.С. Антропов**, д-р техн. наук,
профессор

¹Ярославский государственный технический университет

²Ярославское высшее военное училище противовоздушной обороны

Рассмотрены мероприятия (организационные и конструкторские), направленные на снижение трудоёмкости смазочных, регулировочных и крепёжных работ при проведении технического обслуживания.

***Ключевые слова:** техническое обслуживание, периодичность (ТО) автомобилей замены масла, привод агрегатов, резьбовые соединения.*

THE MODERN CARS MAINTENANCE BURDEN STUDY

A.N. Gushchin¹, B.S. Antropov¹, S.G. Kondakov¹, V.A. Generalov²

Scientific Supervisor - **B.S. Antropov**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

¹ Yaroslavl State Technical University

² Yaroslavl Higher Military School of Air Defense

The measures (organizational and design) aimed at reducing the complexity of lubrication, adjustment and fixing works during maintenance are considered.

***Keywords:** maintenance, frequency (THAT) oil change cars, drive units, threaded connections*

Анализ результатов по эксплуатации автомобилей отечественного и иностранного производства с целью определения объёмов ТО в автохозяйствах г. Ярославля и Ярославской области.

Вопрос о снижении трудовых затрат на ТО автомобилей является актуальным, т. к. в условиях рыночной экономики имеет прямое отношение к повышению их конкурентности.

Данный фактор, как и надёжность, оказывает существенное влияние на работоспособность автомобилей, а также на себестоимость перевозок пассажиров и грузов автомобильным транспортом.

В ряде исследований приводятся данные о распределении затрат в себестоимости перевозки грузов. Приведённые данные свидетельствуют о том, что рассматриваемые затраты являются значительными и составляют 22-23 % от общих затрат на поддержание автомобилей в работоспособном состоянии, что сопоставимо с затратами на топливо [1]. Учитывая данное обстоятельство, в мировом автомобилестроении активно ведутся исследования, направленные на снижение трудоёмкости ТО. Существует несколько принципиальных подходов при решении этой проблемы.

Один из них касается аспектов организации ТО автомобилей. В то время как в Российской Федерации до сих пор существует система технического обслуживания (ТО-1 и ТО-2), ряд зарубежных фирм вводят для своей продукции систему периодического ТО, приуроченную к замене картерного масла в двигателе. Данный вид ТО имеет нумерацию ТО-1, ТО-2, ТО-3, ..., ТО- n , где n – номер ТО перед списанием или отправкой автомобиля в капитальный ремонт.

Исследования взаимосвязи состояния масла и состояния двигателя ставят проблему выявления оптимальных показателей масла и циклов работы двигателя. И если для улучшения эффективности работы следует обратить внимание на процессы, происходящие внутри двигателя, то для повышения надёжности и ресурса необходимо вести работы над повышением химических свойств масла.

Производителями современного транспорта в руководствах по эксплуатации заявлена периодичность замены масла, равная 20-80 тыс. км. Периодичность замены масла зависит как от условий эксплуатации (дорожного покрытия, нагрузки, интенсивности движения, холмистости местности и т.п.), так и от климатических условий и качества применяемых топлив и масел. Так немецкая фирма MAN, поставляющая в Российскую Федерацию седельные тягачи TGL-D0836, классифицирует условия эксплуатации по значениям среднего эксплуатационного расхода топлива (Q) и в зависимости от них определяет периодичность замены масла (табл. 1 [2]).

Таблица 1. Периодичность замены масла в двигателе

Показатель	Условия эксплуатации		
	щадящие	средние	тяжёлые
Расход топлива Q , л/100 км	менее 23	$23 < Q < 33$	Более 33
Периодичность, км	60 000	42 000	24 000

Кроме того, приводятся коэффициенты на периодичность указанную в таблице, учитывающие качество применяемого дизельного топлива (по содержанию серы в нём) и климатические условия, в которых эксплуатируется автомобиль.

Однако моторное масло – далеко не единственный фактор, на который стоит обратить внимание при организации системы ТО. Дело в

том, что при определении годовых объёмов ТО большая часть трудоёмкости по видам выполняемых работ приходится на смазочные, регулировочные и крепёжные работы.

Один из путей предполагает внедрение автоматизированного обслуживания ответственных узлов и агрегатов автомобиля. В качестве примера можно привести автоматизированную систему смазки пар трения в узлах шасси автомобиля [3]. Смазка подаётся автоматически после определения наработки автомобиля, сроки которой введены в программу работы системы смазки. Таким образом, отпадает необходимость шприцевания 10-15 точек смазки шасси автомобилей, предусмотренного руководствами заводов-изготовителей при ТО-1 и ТО-2. Подобные системы существенно снижают трудоёмкость смазочных работ на автомобилях, повышают ресурс агрегатов за счёт равномерного и точного смазывания, а также - герметичности системы. Указанные системы достаточно широко применяются на автомобилях иностранного производства.

Сюда же следует отнести гидрокompенсаторы в механизме газораспределения двигателей, практически исключаящие регулировку зазоров в системе «клапан-коромысло». Система работает под давлением масла в системе смазки двигателя и автоматически возвращает зазоры к требуемым нормам при их увеличении вследствие износов деталей. Фирмами-изготовителями автомобилей рекомендовано проверять зазоры после первых 150-200 тыс. км пробега (на автомобилях южнокорейской фирмы «Hyundai» первую проверку зазоров в клапанных механизмах рекомендуется проводить при пробеге 240 тыс. км).

Также заслуживает внимания тенденция ухода от отдельных ремённых приводов таких агрегатов как насос охлаждающей жидкости, генератор, насос гидроусилителя руля, компрессор тормозных систем автомобиля и вентилятор системы охлаждения. Указанные агрегаты в современных двигателях приводятся в действие от шкивов коленчатого вала единым ремнём с натяжными пружинными роликами, обеспечивающими автоматическое натяжение ремня. Такая система получила распространение на грузовых автомобилях «Hyundai», а также частично на новых двигателях серии ЯМЗ-530 (диаметр поршня 105 мм и ход поршня 28 мм). Двигатели рядные, имеют мощностной ряд от 90 кВт (120 л.с.) до 235 кВт (320 л.с.). Производство двигателей освоено на Ярославском моторном заводе в 2016 году [4].

На указанных двигателях вспомогательные агрегаты приводятся единым ремнём попарно (например, водяной насос и генератор). Также предусмотрено на них автоматическое натяжение ремней.

Второй путь решения проблемы связан с нахождением более выигрышных аналогов существующим системам крепежа резьбовых соединений.

На данный момент наблюдается преобладание резьбовых деталей, таких как винты, болты, гайки и шайбы. Резьбовые соединения с помощью их имеют следующие недостатки:

- низкий уровень КПД в подвижных соединениях;
- снижение усталостной прочности за счёт концентрации напряжений во впадинах резьбы;
- неравномерность нагрузок на сопряжённых витках;
- большая вероятность самоотворачивания при воздействии знакопеременных нагрузок;
- быстрый износ и ослабление резьбового соединения при частых переборках.

На данный момент ведётся активный поиск решений по устранению указанных недостатков. Рассматривается, в частности, способ изменения форм и геометрии крепёжных элементов.

Ранее более распространённым способом было применение пружинных и плоских шайб. Однако их применение постоянно теряет актуальность. Теперь большее распространение получают болты с рифлением и насечками, которые способствуют увеличению надёжности соединения, уменьшению диаметра и количества требуемых болтов. Также шайбы в этом случае изготавливаются как одно целое с гайкой и головкой болта с целью увеличения опорной поверхности с контактирующими деталями. Контактные поверхности указанных деталей имеют насечку для исключения самоотворачивания (рис. 1).

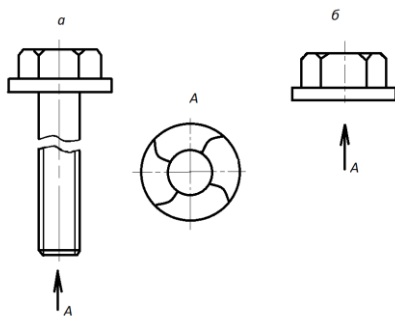


Рис. 1. Детали резьбовых соединений
а - болт; *б* - гайка

Другим методом достижения необходимых характеристик сборных соединений является применение гелей и клеев, которые наносятся на резьбовые поверхности деталей [5]. При сборке соединений гели и клеи полимеризуются, образуя прочное соединение, решая таким образом проблему самоотворачивания.

Выводы

1. Введение периодического ТО с целью снижения трудоёмкости возможно на двигателях, гарантийный пробег которых до капитального ремонта не менее 1 000 000 км.
2. Применение автоматических устройств позволяет существенно снизить трудоёмкость ТО автотракторной техники.
3. Введение в конструкцию автотракторной техники модернизированных крепёжных изделий и их фиксации с помощью гелей и клеев позволяет фирмам-изготовителям практически исключить крепёжные работы из руководств по эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аринин И.Н.* Техническая эксплуатация автомобилей / И.Н. Аринин, С.И. Ковалов, Ю.В. Блаженков. 2-е. изд. Ростов Н/Д: Феникс, 2007. 314 с.
2. MAN Workshop Infosystem (MAN WIS): Руководство по техническому обслуживанию и эксплуатационным материалам. 2015.
3. *Антропов Б.С.* Эффективность применения автоматических централизованных систем смазки на автомобильном транспорте / Б.С. Антропов, Д.В. Лебедев // Вестник АПК Верхневолжья. 2015. №4(32). С. 90–93.
4. Руководство по эксплуатации двигателей ЯМЗ-536 и его модификаций. Руководство по эксплуатации 536.3902150 РЭ. Ярославль: ПАО «Автодизель», 2013. 240 с.
5. Фиксаторы резьбы Loctite (Локтайт) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://loctite.gluesale.ru/solutions/threadlock/>.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВАРИАНТОВ
ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ РАБОТОЙ ДВИГАТЕЛЯ ПРОЕКТА
«ФОРМУЛА СТУДЕНТ ЯГТУ»**

А.В. Краско, М.Н. Дерябина, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев

Научный руководитель – **А.А. Соколов**, канд. техн. наук,
Д.В. Лебедев, ассистент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются основные возможности блока управления Январь 5.1, а также анализ возможности применения блока управления на двигателе Ямаха FZ6R Формула студент.

Ключевые слова: электронный блок управления, ДВС, режим работы.

**ANALYSIS OF THE PETROL ENGINE FUEL
INJECTORS OPTIONS CHECKS
FOR THE PROJECT "FORMULA STUDENT YSTU»**

A.V. Krasko, M.N. Deryabina, A.V. Sokolov, D. V. Lebedev

Scientific Supervisor – **A.V. Sokolov**, Candidate of Technical Sciences,
D.V. Lebedev, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The main features of the control unit January 5.1 are considered, as well as the analysis of the possibility of using the control unit on the Yamaha Formula Student FZ6R engine.

Keywords: electronic control unit, internal combustion engine, operation mode.

Работа двигателя – это извечный компромисс между многими параметрами, нормами, потребностями и возможностями. Основными критериями для разработчиков программного обеспечения для контроллеров систем впрыска сегодня является экономичность, ресурс двигателя и токсичность выхлопа.

Чип-тюнинг – самый бюджетный и доступный вариант тюнинга, когда всего лишь изменением программы управления впрыском можно хоть немного изменить поведение автомобиля, сделать его отличающим-

ся от серийного, – более послушным, приёмистым, экономичным и удобным в управлении.

Для формулы студент задача с блоком управления несёт острый характер. Хорошим решением будет применение не стандартного блока управления для двигателя проекта «Формула Студент ЯГТУ», а именно, электронного блока управления Январь 5.1

Контроллер располагает незадействованными входными портами, которые можно использовать для управления механизмов. Эти порты имеют подпорный резистор или на «землю» или на +5 вольт.

Датчик абсолютного давления и датчик температуры воздуха позволяют изучать температуру заряда и работать во всем диапазоне давления, как избытка, так и вакуума, подключаются по следующей схеме, показанной на рис. 1.

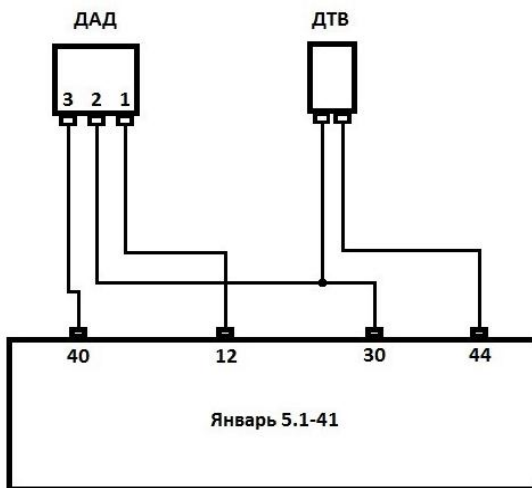


Рис. 1. Схема подключения ДАД и ДТВ под Январь 5.1-41:
40 контакт – сигнал ДАД; 12 контакт – питание датчиков;
30 контакт – масса датчиков; 44 контакт – сигнал ДТВ

В прошивке возможно подключение ШДК по аналоговому выходу и использование его для регулирования смеси в широком диапазоне. При этом все параметры регулирования берутся из таблиц ДК-регулирования как для обычного ДК.

На блоке управления двигателем, есть незадействованные выходы, которыми можно управлять прошивкой. Один из таких выводов, это 25-й контакт блока. На него можно задействовать специальные функции.

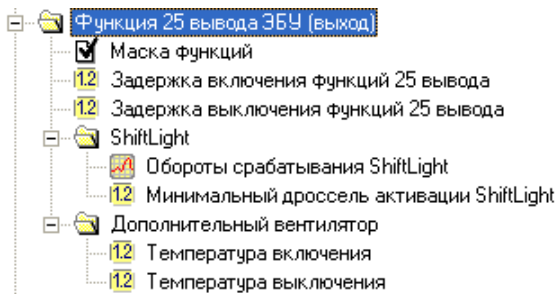


Рис. 2. Функции 25 вывода ЭБУ

ShiftLight – лампа отсека срабатывает при одновременном удовлетворении условий и по оборотам и по дросселю. Обороты при этом задаются от включённой передачи.

Так же выходной контакт ЭБУ, который можно использовать для включения исполнительных устройств. При выполнении условий, заданных в прошивке на 38-м выводе будет появляться «земля». Так же используются задержки по времени.

Активация выхода контроллера осуществляется просто по 3D карте, где можно отмечать «1» или «0» необходимые точки включения и выключения.

«Дополнительный вентилятор» - полностью повторяет функцию, аналогичную 25-му выводу, и использует те же самые калибровки. Сделано для тех, у кого 25-й вывод занят другой функцией.

Функция 41-го вывода ЭБУ является входом.

Подпорный резистор 4,7 КОм, на «землю». Это значит, что активация происходит подачей положительного уровня.

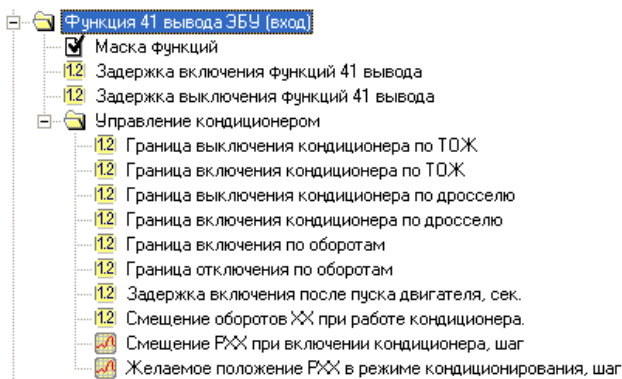


Рис. 3. Функции 41 вывода ЭБУ

Чтобы выполнить грамотное написание программы – прошивки, очень важно знать каждый параметр и режимы работы двигателя внутреннего сгорания, его коэффициенты и параметры в целом. Важно понимать, каким образом получается необходимый коэффициент и какому значению он должен быть равен.

Основными режимами работы двигателя внутреннего сгорания являются режимы: режим пуска, режим холостого хода и рабочий режим.

В результате некоторых доработок в рамках проекта «Формулой Студент ЯГТУ» альтернативный блок управления может обеспечить устойчивую работу двигателя на холостом ходу, а также в динамических режимах. Работа по проекту «Формула Студент ЯГТУ» может показать возможность работы мотоциклетного ДВС с небольшими доработками на ЭБУ Январь 5.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разновидности ЭБУ [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://chiptuner.ru/content/ecu_dd/
2. Разновидности чип-тюнинга [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.vinil-studio.ru/chip_tuning/
3. Программа ChipTuningPRO 2.15 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://chiptuner.ru/content/sms_free/[электронный ресурс]
4. Нормы токсичности [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://avtopribor.narod.ru/Text/Tokci.htm>

ИСТОРИЯ ЗОЛОТОЙ МЕДАЛИ ПО ТРИБОЛОГИИ И РОССИЙСКИЕ ЛАУРЕАТЫ

Т.М. Сибрина, А.В. Соколов, Т.В. Погодина

Научные руководители - **А.В. Соколов**, канд. техн. наук,
Т.В. Погодина, инженер

Ярославский государственный технический университет

Рассматривается Трибология – наука о трении и процессах, сопровождающих трение. Этот термин предложен английским ученым Питером Джостом, который употребил его в своем докладе председателя специальной комиссии Министерству образования и науки Великобритании 9 марта 1966 года. В последующие 42 года трибология развивается как самостоятельная, имеющая фундаментальное и большое практическое значение научная дисциплина.

Ключевые слова: трибология, трение твердых и жидких тел, износ.

HISTORY OF THE GOLD MEDAL IN TRIBOLOGY AND RUSSIAN WINNERS

T.M. Sibrina, A.V. Sokolov, T.V. Pogodina

Scientific Supervisor – **A.V. Sokolov**, Candidate of Technical
Sciences, **T.V. Pogodina**, Engineer

Yaroslavl State Technical University

Tribology is the science of friction and processes accompanying friction. This term is suggested by the English scientist Peter Jost who used it in his report of the chairman of the special commission to the Ministry of Education and Science of Great Britain on March 9, 1966. In the next 42 years, tribology develops as an independent scientific discipline that is of fundamental and great practical importance.

Keywords: tribology, friction and wear, gold medal.

Трибология – наука о трении и процессах, сопровождающих трение. Этот термин предложен английским ученым Питером Джостом, который употребил его в своем докладе председателя специальной комиссии Министерству образования и науки Великобритании 9 марта 1966 года. В последующие 42 года трибология развивается как самостоятельная, имеющая фундаментальное и большое практическое значение наука.

Трибология изучает внешнее и внутреннее трение твердых и жидких тел, учитывая их износ. Она рассматривает протекание процессов, связывающих воедино макро- и микропластическую деформации, квазиупругое взаимодействие контактирующих поверхностей, внутреннее и внешнее трение, схватывание за временные промежутки - значительно меньшие, чем позволяет диффузия, поверхностные волны, возбуждаемые ударными воздействиями, автоколебания и многие другие явления.

О важности проблемы трибологии говорят следующие цифры: потери на трение составляют до 30 % потребляемой в мире энергии. Так, по самым последним данным Международного комитета по трибологии, экономия от использования достижений в области трибологии в Китае составляет ежегодно 41,5 миллиарда долларов США.

Питер Джост является основателем International Tribology Council (Международный совет по трибологии). Членами совета являются такие страны, как Австрия, Беларусь, Бельгия, Бразилия, Болгария, Китай, Чехия, Египет, Финляндия, Франция, Грузия, Германия, Венгрия, Индия, Италия, Япония, Корея, Литва, Малайзия, Нигерия и т.д.. В общей сложности в совет входят 36 стран, в том числе и Россия. Представителем в Международном совете по трибологии от России является академик РАН, профессор Ирина Георгиевна Горячева.

За достижения в области трибологии вручают золотую медаль Британского трибологического треста.



Рис. 1. Золотая медаль Британского трибологического треста

Золотая медаль Трибологического треста является самой большой наградой в мире по трибологии. Золотая медаль по трибологии была учреждена и впервые присуждена в 1972 году. Она была присуждена 45 лицам из 15 различных стран. Надо сказать, что медаль эту, по значимости в области трибологии соизмеримую разве что с премией Оскар в мире кино, учредила королева Елизавета II под впечатлением доклада уче-

ных об огромной значимости науки о трении для экономики страны. По их данным разработка новых технологий в этой области могла бы сэкономить Великобритании сумму, эквивалентную полутора процентам валового национального дохода. Для поощрения новых разработок в столь важном направлении и была учреждена эта медаль, ежегодно вручаемая с тех пор наиболее выдающемуся, с точки зрения Международного трибологического общества, ученому-трибологу - теперь уже не только в Великобритании, но и во всем мире.

Всех больше медалей получила США, а несколько стран получили пока что по одной медали.

Россия за все время получила 6 медалей по трибологии, что составляет 13 % от общего количества медалей. Её получили: И.В. Крагельский, Г.В. Виноградов, А.В. Чичинадзе, Н.А. Буше, Д.Н. Гаркунов, И.Г. Горячева.

В 1975 году И. В. Крагельский получил золотую медаль по трибологии.

Игорь Викторович Крагельский проводил исследования в сфере сухого трения и износа твердых материалов. Профессор Крагельский был первым ученым в СССР, проводившим фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования в этой области, в которых он является автором шести фундаментальных книг и нескольких сотен научных работ и статей.

Также профессор Крагельский посвятил много усилий исследованию трения и износа в вакууме и опубликовал монографию "Трение и износ в вакууме" (М.: Машиностроение, 1973).

В 1982 году Г. В. Виноградов получил золотую медаль по трибологии.

С 1941г. Г.В. Виноградов служил в Академии бронетанковых войск, где начал заниматься консистентными смазками, главным образом, их рецептурами и реологическими свойствами, а также трением и износом металлов. Конечно же, эти работы носили «военно-прикладной» характер, и именно на их основе в Советской Армии появились новые вязкопластичные твердообразные смазки, прекрасно работающие в танках и самоходных орудиях в климатических условиях России. Наряду с исследованиями прикладного направления, им было продолжено изучение фундаментальных основ реологии смазок. Они нашли свое воплощение в докторской диссертации «Исследование в области реологии консистентных смазок», защищенной в 1951 г. уже в ИНХС АН СССР, в докторантуру которого он был прикомандирован в 1948г. В полном объеме научный потенциал Г.В. Виноградова развернулся в 60-е годы, когда он начал заниматься совершенно новой и бурно развивающейся областью исследований – реологией полимеров.

В 1991 году получил золотую медаль по трибологии А.В. Чичинадзе.

Профессор Чичинадзе почти 50 лет изучал фрикционные явления и проблемы, как ученый, так и инженер. Его кандидатские и докторские диссертации по проблемам внешнего трения, в основном применительно к тормозам, сцеплениям и передающим устройствам, получили международное признание.

Его наиболее известная научная работа связана с разработкой теории тепловой динамики и моделированием трения и износа пар трения в условиях сухого трения и граничной смазки. Он участвовал в разработке, испытаниях и внедрении первого советского производства термостойких фрикционных полимерных материалов, что привело к экономии нескольких миллионов рублей. За эту работу профессор Чичинадзе был удостоен первых премий Академии Наук СССР и Министерства авиационной техники. Его исследования по замене качения на скольжение при взлете и посадке самолетов привели к созданию надежного и долговечного лыжного и колесного шасси самолета для взлета и посадки на наземном аэродроме. Эта работа получила еще одну награду от Академии Наук СССР и Министерства авиационной техники СССР.

Доктор технических наук, профессор Буше Н. А. в 2002 году получил золотую медаль по трибологии.

Одно из первых его предложений (использовать в подшипниках баббит с добавлением кальция) позволило значительно продлить срок службы оси колёсной пары. Она не ломалась даже тогда, когда сильно перегревалась. Когда новшество внедрили, число сходов и аварий на дорогах заметно снизилось. В результате за создание нового антифрикционного сплава и разработку технологии получения баббитов БК2 молодой учёный вместе с коллегами в 1950 году был отмечен Сталинской премией.

В 1959 году Буше предложил руководству Московского института цветных металлов вместо небольшой литейной мастерской создать лабораторию цветных металлов, в которой впоследствии под его руководством были разработаны совершенно новые антифрикционные сплавы на алюминиевой основе для двигателей внутреннего сгорания. Вслед за ними появились литые алюминиево-оловянные сплавы, из которых изготавливали подшипники.

А созданные специалистами института сталеалюминиевые биметаллические подшипники широко применялись на тепловозных дизелях различного типа. Вначале их изготавливали прокатным способом. Позже бывший фронтовой минёр Николай Буше предложил более эффективный способ их производства – с помощью энергии взрыва.

Российский ученый, профессор Д.Н. Гаркунов в 2005 году получил золотую медаль Британского трибологического треста за выдающиеся заслуги в области трибологии.

Церемония награждения прошла в посольстве Великобритании в Москве. Медаль ученому вручил посол Великобритании Этони Брентон. Посол поздравил ученого и его учеников, собравшихся на торжественное мероприятия в дипмиссии.

Автор 2-х научных открытий:

- явление «избирательного переноса» (эффект безызносности)
- «водородное изнашивание металлов»

Суть явления безызносности материалов, в том, что силу трения в определенных условиях можно заставить не разрушать поверхности трения, а наоборот, защищать их. Если в смазочный материал ввести ионы меди, или более дорогостоящих благородных металлов, то окислительно-восстановительные реакции на поверхностях трения приведут в тому, что в процессе работы между трущимися деталями образуется тонкая защитная пленка из меди или другого благородного металла. Подобно тому, как особая жидкость в живых суставах организма на десятки лет предохраняет поверхности костей от трения, этот слой в узлах трения механизмов защищает от износа металлические поверхности.

Что же касается явления водородного износа, то оно скорее противоположно по сути эффекту безызносности. Около 40 лет тому назад выяснилось, что водород в узлах трения очень агрессивен. Образуясь в узлах трения из трущихся материалов или из попавшей в зону контакта воды, атомарный водород образует молекулы, которые буквально распирают узлы трения, приводя к образованию трещин.

Как защитить металл от проникновения водорода? Оказалось, что самой хорошей защитой является как раз эффект безызносности. Дело в том, что водород не способен просочиться через плотную и пластичную медную пленку. Это свойство меди, кстати, широко используют американцы, которые покрывают поверхности деталей тонким слоем золота или меди, если хотят предотвратить проникновение в них водорода.

25 мая 2009 года посол Великобритании в Москве Анна Прингл (Dame Anne Pringle) вручила Золотую медаль по трибологии российскому ученому, действительному члену Российской академии наук Ирине Георгиевне Горячевой.

На специальной церемонии в своей Резиденции Дейм Анн Прингл выступила с речью о достижениях академика Горячевой в контактной механике и ее приложении к трибологии.

И. Г. Горячева работает в области деформируемого твёрдого тела, занимаясь в основном задачами механики контактных взаимодействий и трибологии. Ею внесён существенный вклад в разработку теоретических

основ механики дискретного контакта и методов расчёта контактных характеристик однородных и неоднородных шероховатых тел, в развитие теории взаимодействия упругих и вязкоупругих тел с учётом адгезионных сил различной природы, в построение аналитических методов решения ряда смешанных задач теории упругости и вязкоупругости.

На базе ЯГТУ предполагается один раз в 2 года проводить Международный симпозиум по трибологии. В этом году его предполагают провести 17-19 сентября под названием «YarTribNord 2019».

Цели симпозиума:

- совершенствование подготовки специалистов в области трибологии для отечественных науки и промышленности,
- содействие научно-исследовательским работам по снижению затрат на трение и износ,
- просветительская работа по организации Симпозиумов и изданию периодического Вестника Триботехники ЯГТУ с международным рейтингом цитирования,
- повышение уровня публикаций по трибологии в научных и образовательных рейтинговых системах.

Симпозиум будет проходить при поддержке:

- Союза Научных и Инженерных Обществ РАН РФ;
- Международного Совета по Трибологии (Великобритания);
- Межведомственного Научного Совета по Трибологии ИПМех РАН;
- Министерства науки и образования Российской Федерации;
- Национальной Академии Наук Беларуси;
- Ассоциации Инженеров - трибологов при РосСНИО;
- Института Прецизионной Механики (Польша);
- Правительства Ярославской области;
- Европейской Ассоциации Производителей Фрикционных Материалов;
- ИМАШ РАН РФ, ИПМех РАН РФ, МГУ, МВТУ им. Баумана;
- ВНИИЖТ, МИИТ, НАМИ, МАМИ, МАДИ;
- АвтоВАЗ, ГАЗ, МТЗ, других производителей автомобильной и тракторной техники, а также отраслей антифрикционных и фрикционных материалов;
- Ведущих организаций в области проблем трения и износа в России и за рубежом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Tribology Council [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.itctribology.net/>

СТЕНД УЧЕБНЫЙ ТРЕНИРОВОЧНЫЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ СЦЕПЛЕНИЯ

И.А. Сизов, А.В. Соколов, Д.В. Лебедев

Научные руководители – **А.А. Соколов**, канд. техн. наук,
Д.В. Лебедев, ассистент

Ярославский государственный технический университет

В статье рассматривается процесс разработки и проектирования учебного тренировочного стенда, для повышения теоретических и практических знаний студентов в устройстве, дефектовке и принципах работы сцепления.

Ключевые слова: стенд, сцепление, ЯМЗ 238.

TRAINING STAND FOR STUDYING THE MECHANISMS OF THE CLUTCH

I.A. Sizov, A.V. Sokolov, D.V. Lebedev

Scientific Supervisors – **A.V. Sokolov**, Candidate of Technical Sciences,
D.V. Lebedev, Assistant

Yaroslavl State Technical University

The article discusses the process of developing and designing an educational training stand is to improve the theoretical and practical knowledge of students about the device, the defect detection and the principles of the operation of the coupling.

Keywords: stand, clutch, YMZ 238.

Стенд учебный тренировочный (далее - стенд), предназначен для методического сопровождения учебного процесса по изучению сцепления грузового автомобиля, принципов его функционирования и режимов работы, а также формированию первоначальных навыков по техническому обслуживанию и ремонту

Одним из эффективных средств, позволяющих повысить производительность труда на участке ремонта трансмиссии, является использование стенда для сборки-разборки сцепления.

Проектируемый стенд имеет достаточно простое устройство, что позволяет небольшим предприятиям своими силами изготовить его и даже внедрить в серийное производство.

Моделью фрикционного сцепления, для учебного тренировочного стенда выбрано двухдисковое сцепление ЯМЗ, так как его конструкция содержит основные элементы однодискового сцепления, но является более сложной, требующей правильной сборки и регулировки для корректной работы.

Стенд представлен на рис. 1.

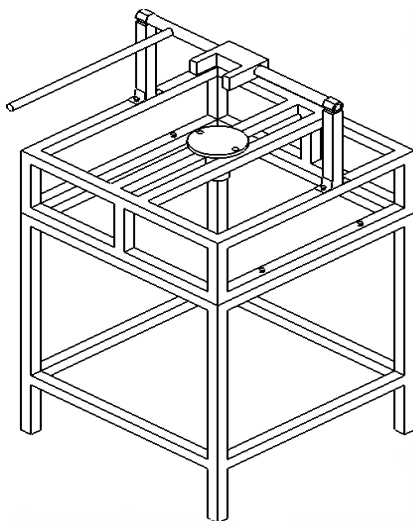


Рис. 1. Стенд учебный тренировочный

Основными техническими характеристиками стенда являются: габаритные размеры, масса стенда, данные сведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики приспособления

Параметры	Характеристики
Масса стенда, кг	14
Масса сцепления в сборе, кг	130
Габаритные размеры стенда, мм	600×600×1170
Габаритные размеры сцепления в сборе	465×175
Типы устанавливаемых сцеплений	ЯМЗ 238

Стенд принадлежит по функционально-технологической классификации разборочно-сборочного оборудования. Основными задачами при конструировании являлось создание технологичной и

функциональной конструкции изделия, расчеты, связанные с обоснованием его работоспособности и его основных параметров, а также наработки конструкторской документации на изделие.

При разработке учебного тренировочного стенда были проанализированы различные учебные стенды их параметры и назначение.

Все стенды имеют свои достоинства и недостатки. Главными недостатками стендов является отсутствие возможности диагностирования и проведения технического обслуживания, статичность стендов и их стоимость.

Все проанализированные стенды, были сведены в табл. 2.

Таблица 2. Стенды учебные

Название	Описание	Изображение	Источник
Сцепление Артикул: 1-106 Цена: предоставляется по запросу	Действующий макет сцепления содержит маховик, прозрачную корзину сцепления, ведомый диск, выжимной подшипник и педаль. размеры 350×400×300 мм Масса 5 кг		http://newstyle-y.ru/high-school/auto/uchebnoe-oborudovanie-po-ustroistvu-avtomobilya-posobija-po-ustrojstvu-transportnykh-sredstv/item_4878/
Модель на подставке «сцепление» Артикул: к1060 Цена: предоставляется по запросу	Макет сцепления в статике. 450×340×400 В разрезе, в сборе.		http://newstyle-y.ru/high-school/auto/uchebnoe-oborudovanie-po-ustroistvu-avtomobilya/nagljadnoe-uchebnoe-oborudovanie/item_4770/
Двухдисковое ФС (ЯМЗ) Цена: 74410 руб.	Стенд представляет собой двухдисковое, сухое, фрикционного типа, с периферийным расположением цилиндрических пружин агрегатируемое с двигателями марки «ЯМЗ» в сборе с разрезами основных деталей. 700x500x500		http://labstand.ru/catalog/03_06_01_friktsionnye_stsepleniya_v_razreze/03_06_01_06_dvukhdiskovoe_fs_yamz_5043
Учебный стенд «Сцепление» Цена: предоставляется по запросу	Стенд разработан на основе полного набора механического сцепления представленных марок автомобиля, который точно демонстрирует внутреннюю структуру сцепления и принцип работы. Продукт применяется для изучения принципа работы и устройства сцепления.		http://uchtehsemy.kz/produkcziya/uchebno-laboratornoe-oborudovanie/avtodelo/avtomobilnoe-sczeplenie/uts-ac-01c.html

Лабораторный стенд предназначен для высшего, среднего и начального профессионального образования, для учебных заведений по подготовке специалистов по проектированию, техническому обслуживанию и ремонту автомобилей.

Данный стенд представлен в ЯГТУ для повышения навыков студентов в прикладных знаниях работы и принципов устройства и регулировки узла сцепления ЯМЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сизов И.А.* Выпускная квалификационная работа: Разработка учебного тренировочного стенда «Сцепление ЯМЗ», 2018. 68 с.;
2. *Осепчугов В.В.* Автомобиль: Анализ конструкции, элементы расчета: Учебник для вузов / В.В. Осепчугов, А.К.Фрумкин. М.: Машиностроение, 1989. 304 с..

МЕТОДЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МАНЖЕТ КОЛЕНЧАТОГО ВАЛА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

А.Е. Соков, Б.С. Антропов, А.В. Соколов, Т.В. Погодина

Научные руководители – **Б.С. Антропов**, д-р техн. наук, профессор; **А.В. Соколов**, канд. техн. наук, **Т.В. Погодина**, инженер

Ярославский государственный технический университет

В статье предложены методы, обеспечивающие работоспособность манжет коленчатого вала на автомобильных дизельных двигателях.

***Ключевые слова:** расход масла, долив масла, течи масла через манжеты.*

PERFORMANS ASSURANCE OF THE CRANKSHAFT CUFFS OF AUTOMOTIVE DIESEL ENGINES

A.E. Sokov, B.S. Antropov, A.V. Sokolov, T.V. Pogodina

Scientific Supervisors – **B.S. Antropov**, Doctor of Technical Sciences,
A.V. Sokolov – Candidate of Technical Sciences,
T.V. Pogodina - Engineer

Yaroslavl State Technical University

The article proposed methods that ensure the performance of the crankshaft cuffs on automotive diesel engines.

***Keywords:** oil consumption, topping up oil, oil leakage through cuffs.*

В процессе длительной эксплуатации автомобилей с двигателями КамАЗ и ЯМЗ, работающих в условиях повышенной запылённости воздуха (работа на грунтовых дорогах и в условиях карьеров), на поверхности коленчатого вала под рабочими кромками манжет уплотнения появляются кольцевые износы на глубину 0,2 мм и более, приводящие к течам моторного масла наружу. Эта неисправность приводит к увеличению расхода картерного масла на долив между двумя соседними его заменами, значение которого определяется как

$$G_{mg} = \frac{\Delta G_M}{\Delta G_T} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где ΔG_M и ΔG_T - абсолютные расходы соответственно масла на долив и общий расход топлива автомобиля между двумя соседними заменами масла, л.

Указанные в уравнении (1) показатели строго регистрируются в технических отделах автопредприятий, которые в большинстве случаев в настоящее время работают в условиях рынка.

Указанные двигатели в настоящее время на новых автомобилях имеют расход масла на долив в пределах $0,1 \div 0,2$ % от расхода топлива. Экономически невыгодным становится эксплуатация автомобилей, на которых двигатели имеют расход масла более 1,0 % от расхода топлива. При достижении такого расхода масла на долив на двигателях производится замена деталей цилиндропоршневой группы (поршней, поршневых колец и гильз цилиндров).

Рассматриваемый износ коленчатого вала вызван твердыми частицами пыли, попадающими под рабочую кромку манжеты. Замена манжеты на новую при таком износе коленчатого вала не устраняет течь масла. Требуется замена коленчатого вала или шлифовка его шейки под манжету до выведения кольцевого износа с последующей полировкой. Завод-изготовитель двигателей ЯМЗ рекомендует устанавливать ремонтную втулку, изготовленную из стали, на передний конец коленчатого вала, как показано на рис. 1.

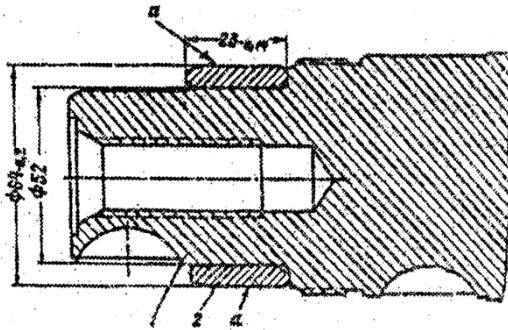


Рис. 1. Установка ремонтной втулки под переднюю манжету коленчатого вала:

- 1 – коленчатый вал; 2 – ремонтная втулка;
a – поверхность для полирования

Установка втулки не всегда возможна в условиях автохозяйств, так как требуется соответствующее оборудование для обработки шейки вала под втулку, напрессовки ее на вал и наружной обработки втулки под

манжету до размеров и чистоты, указанных в документации завода-изготовителя.

С целью сохранения коленчатого вала 4, под манжету 2 в расточки передней крышки и картера маховика рекомендуется устанавливать дистанционное кольцо 5 из паронита толщиной 2 мм (рис. 2). При установке кольца происходит смещение рабочей кромки новой манжеты на неповрежденную поверхность клеенчатого вала, обеспечивая его уплотнение. Расточку в крышке или картере маховика промывают дизельным топливом, насухо протирают, устанавливают кольцо, затем с помощью оправки до упора запрессовывают манжету коленчатого вала.

После замены манжет с использованием дистанционных колец пробег двигателей ЯМЗ достигает 80-120 тыс. км на автомобилях МАЗ, эксплуатируемых в условиях Ярославского ЗАО «Межавтотранс» на перевозке междугородних грузов, что существенно продляет ресурс дорогостоящей детали – коленчатого вала.

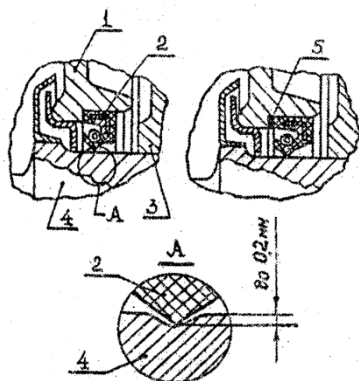


Рис. 2. Уплотнение заднего конца коленчатого вала на двигателях ЯМЗ:

1 – картер маховика; 2 – манжета; 3 – маховик;
4 – коленчатый вал; 5 – дистанционное кольцо

Изготовление кольца и установка его в двигатель могут быть произведены в любом автохозяйстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обеспечение работоспособности автотракторных дизельных двигателей: учебное пособие / Б.С. Антропов, Е.П. Слабов, Ю.З. Звонкин, В.П. Тимашов. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2005. 186 с.
2. Ананьин, М.Ю. Обеспечение работоспособности блоков цилиндров автотракторных дизелей ЯМЗ в эксплуатации / М.Ю. Ананьин, Б.С. Антропов, И.М. Соцкая // Вестник АПК Верхневолжья. 2010. № 3. С. 63-65.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ ЗАМЕНЫ МАСЛА НА АВТОМОБИЛЬНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

М.А. Шишкин, Б.С. Антропов, В.В. Капралов

Научный руководитель – **Б.С. Антропов**, д-р техн. наук,
профессор

Ярославский государственный технический университет

В данной статье представлено исследование периодичности замены масла на автомобильных дизельных двигателях. Представлен пример рекомендации немецкой фирмы MAN по замене масла в зависимости от тяжести эксплуатации. Предложено решение о периодичности замены масла в двигателях ЯМЗ по количеству сжигаемого топлива.

Ключевые слова: техническое обслуживание, замена масла, топливо, эксплуатация, вкладыши, коленчатый вал.

THE STUDY OF OIL REPLACEMENT FREQUENCY OF AUTOMOTIVE DIESEL ENGINES

M.A. Shishkin, B.S. Antropov, V.V. Kapralov

Scientific Supervisor – **B.S. Antropov**, Doctor of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

This article presents a study of oil replacement frequency of automotive diesel engines. The German company MAN recommendation by oil replacement depends on the severity of operation is presented. The decision about the periodicity of oil change in YAMZ engines by the amount of fuel burned is proposed.

Keywords: maintenance, oil change, fuel, operation, liners, crankshaft.

В Российской Федерации до настоящего времени действует система технического обслуживания (ТО) автомобилей, которая включает в себя основные виды обслуживания соответственно: ТО-1/ТО-2 и ТО-1/ТО-2/ТО-3. Замену масла в двигателях на указанных АТС заводами-изготовителями рекомендуется проводить в большинстве случаев при ТО-2 [1]. Периодичность замены масла указывается либо в километрах, либо в часах.

Сейчас ряд зарубежных фирм для своей продукции вводят систему периодического ТО, приуроченную к замене моторного масла в двигателях. Данный вид ТО имеет нумерацию: ТО1, ТО2, ТО3, ..., ТО n , где n - номер ТО перед списанием, или отправкой автомобиля в капитальный ремонт. Поэтому, чтобы перейти на данную систему, нужно понимать степень влияния моторного масла на работоспособность двигателя и вспомогательных систем.

Основной задачей, которая ставится при производстве любого моторного масла, является снижение трения движущихся деталей в период работы двигателя. Рассматривая идеальные условия, можно составить понятия о желаемых свойствах масла: при его высокой долговечности и постоянности свойств в широком диапазоне температур сила трения в соединениях должна быть минимальной.

Необходимо учитывать, что в процессе работы двигателя неизбежны изменения физико-химических показателей, при которых одновременно будет изменяться его состояние. Исследование взаимосвязи состояния масла и двигателя ставит проблему выявления оптимальных показателей качества масла и циклов работы двигателя. Если для улучшения эффективности работы следует обратить внимание на процессы, происходящие внутри двигателя, то для повышения надёжности и ресурса необходимо вести работы над повышением химических свойств масла.

Производителями автомобильного транспорта в руководствах по эксплуатации обычно заявлены следующие сроки замены масла: через каждые 20–60 тыс. км. Периодичность зависит от рекомендаций по конкретным моделям автомобилей, а также от качества применяемых горюче-смазочных материалов.

В качестве примера приведены рекомендации немецкой фирмы MAN по периодичности замены масла на двигателях седельных тягачей серии TGLD0836, поставляемых в Российскую Федерацию [2]. Грузоподъёмность указанных автомобилей составляет 20 т. Данные модели оснащаются двигателями серии D0836 (стандарт «Евро-5»), полезная мощность (мощность нетто) которых составляет 250 кВт (340 л.с.). Рекомендуемое масло для двигателей – M3477. Периодичность замены масла на двигателях определяется в зависимости от «тяжести» условий эксплуатации автомобилей, которые оцениваются значениями среднего эксплуатационного расхода топлива, как показано в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость периодичности замены масла на двигателях от эксплуатационных условий

Показатель	Условия эксплуатации		
	щадящие	средние	тяжелые
Расход топлива, л/100 км	менее 23	23-33	более 33
Пробег до замены масла, км	60000	42000	24000

На большинстве автомобильных дизельных двигателей российского производства замену масла рекомендуется заводами-изготовителями проводить при ТО-2, при указанных пробегах в километрах или в часах (заводские нормативы). Корректировку пробегов до ТО-1 и ТО-2 указанных двигателей в нашей стране рекомендуется проводить согласно действующему положению [3]. Так, при этом учитываются только условия эксплуатации (холмистость местности, дорожное покрытие и интенсивность движения) с помощью коэффициентов корректирования k_1 , значения которого лежат в пределах 0,6–1,0, и природно-климатические условия с помощью коэффициента корректирования $k_2 = 0,8–1,0$ (в Положении он именуется как k_3).

Таким образом, для самых неблагоприятных условий эксплуатации (дороги, не имеющие твердого покрытия $k_1 = 0,6$ и очень холодный климат $k_2 = 0,8$) пробег автомобиля до замены масла будет составлять:

$$S = S_0 \cdot k_1 \cdot k_2 = S_0 \cdot 0,8 \cdot 0,6, \quad (1)$$

где S_0 – заводской норматив для замены масла в двигателе, км.

Как следует из выражения (1), заводской норматив уменьшается примерно в 2 раза. Существенное увеличение периодичности замены масла имеет место на серийных двигателях семейства ЯМЗ-530 (4- и 6-цилиндровые с рабочим объёмом 4,34 и 6,65 л. ЯМЗ-534 и ЯМЗ-536), производство которых освоено в Ярославском ПАО «Автодизель». Двигатели имеют размерность: диаметр цилиндра $D=105$ мм и ход поршня $S=128$ мм. Мощность (брутто) двигателей ЯМЗ-534 и ЯМЗ-536, а также их модификаций – от 90 кВт (120 л.с.) до 235 кВт (320 л.с.). Указанные двигатели являются рядными. Двигатели серии ЯМЗ-534 – четырёхцилиндровые и ЯМЗ-536 – шестицилиндровые.

Так, в руководстве по эксплуатации двигателей ЯМЗ-536 записано, что замену масла необходимо проводить через каждые 30000 км пробега для автосамосвалов и автобусов, работающих на городских маршрутах, и через 50000 км – для автомобилей и автобусов, работающих на междугородних перевозках соответственно грузов и пассажиров [4].

Эксплуатационными испытаниями, выполненными в своё время под наблюдениями инженеров-исследователей экспериментального цеха Ярославского моторного завода, входящего в ОАО «Автодизель», было установлено, что на двигателях ЯМЗ размерности 140/130 мм, работающих в составе седельных тягачей МАЗ грузоподъёмностью 20 т на междугородних перевозках грузов, работоспособность моторного масла ограничивается содержанием в нём нерастворимых осадков. Предельное значение их составляет 1,5 % от общего веса масла. При достижении этого значения необходима замена масла. Дальнейшая эксплуатация двигателя с переработкой масла приведёт к интенсивному износу его деталей и

возможному провороту вкладышей в расточках шатунов и блока цилиндров. В данном случае речь идет о твёрдых частицах (металлических и абразивных) с величиной близкой или большей, чем зазоры между вкладышами и шейками коленчатого вала. Такие частицы, проходя с маслом через зазоры в подшипниках, оставляют царапины на слое свинцовистой бронзы вкладышей. Эти царапины приводят к вспучиванию поверхности вкладышей. Температура вкладышей в месте царапин по замерам, выполненным в ОАО «Автодизель», достигает 400–500 °С, в отдельных случаях – 600 °С.

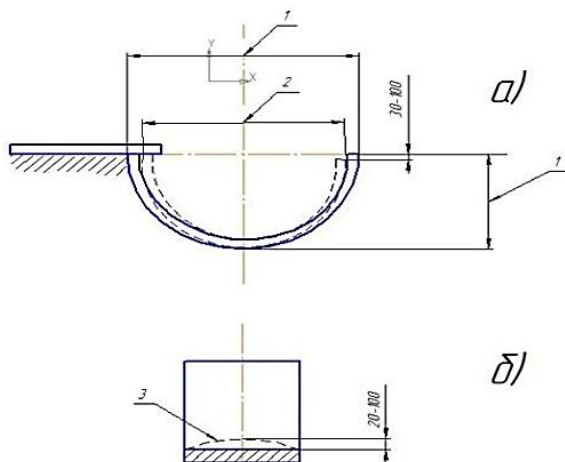


Рис. 1. Изменение размеров вкладыша при повреждении антифрикционного слоя:
 1 - свободные (по чертежу) размеры вкладыша,
 2 - размеры после работы вкладыша, 3 - прогиб образующей вкладыша
 (размеры в мкм)

В результате нагрева происходит тепловое расширение стального основания вкладышей. Ввиду большого натяга и высокой относительной жёсткости постелей увеличение длины вкладышей невозможно, поэтому тепловое расширение вкладышей компенсируется смятием стыков между ними, что приводит к уменьшению размеров и снижению натяга (рисунок 1, а). Кроме того, вкладыши деформируются и по ширине. Средняя часть вкладыша вспучивается, при этом выпуклая часть кривой всегда обращена к шейке вала (рис. 1, б). Вспучивание приводит к ухудшению теплоотвода от вкладышей и их прижиму к постелям в момент приложения нагрузки, а после снятия её за счёт упругих свойств вкладыши возвращаются в исходное состояние. Слой свинцовистой бронзы в этих условиях подвергается усталостным разрушениям. На нём появляются трещины,

которые обнаруживаются и на стальном основании вкладышей. Период разрушения вкладыша зависит от степени повреждения твёрдыми частицами поверхности вкладыша. При большом повреждении вкладышей авария наступает через несколько минут работы двигателя (проворот вкладышей). При малых повреждениях слоя свинцовистой бронзы вкладыши могут работать относительно длительное время (до десятков тысяч километров пробега автомобиля).

Определив предельный объём сжигаемого топлива, не наносящего ущерб двигателю, его значение можно выводить на щиток приборов в кабине водителя как сигнал о необходимости замены масла, что возможно сделать при современном уровне развития электроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двигатели ЯМЗ-236М2, ЯМЗ-238М2. Инструкция по эксплуатации. 22-е изд.– Ярославль, 2005. 48 с.
2. MAN Workshop Infosystem (MAN WIS). Руководство по техническому обслуживанию и эксплуатационным материалам, 2015.
3. Положение о техническом обслуживании и ремонте подвижного состава автомобильного транспорта. М.: Транспорт, 1986. 72 с.
4. Руководство по эксплуатации двигателей ЯМЗ-536 и их модификаций (руководство по эксплуатации 536.3902150 РЭ). Ярославль: ОАО «Автодизель», 2013 240 с.
5. Руководство по эксплуатации двигателей ЯМЗ-5344 (руководство по эксплуатации 5340.3902150 РЭ). Ярославль: ОАО «Автодизель», 2016. 160 с.

РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОГО УСТРОЙСТВА ПОМОЩИ ВОДИТЕЛЮ В КРИТИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ

М.А. Шишкин, И.С. Басалов

Научный руководитель – **И.С. Басалов**, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

В данной статье представлена разработка универсального устройства помощи водителю в критической ситуации. Показаны результаты исследования автомобильного парка в России по наличию системы ЭРА-ГЛОНАСС, выделены её основные недостатки. По этим данным предложена схема универсальной SOS-гарнитуры и модель рабочего прототипа.

Ключевые слова: автомобиль, дорожно-транспортное происшествие, вызов помощи, универсальность, доступность.

THE DEVELOPMENT OF A UNIVERSAL DRIVER ASSISTANCE IN CRITICAL SITUATIONS DEVICE

M.A. Shishkin, I.S. Basalov

Scientific Supervisor – **I.S. Basalov**, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

This article presents the development of a universal device to help the driver in a critical situation. The results of the study of the motor vehicle park in Russia by the presence of the ERA-GLONASS system are shown, the main drawbacks are highlighted. According to these data, the scheme of the universal SOS-headset and the model of the working prototype are proposed.

Keywords: car, traffic accident, call for help, universality, accessibility.

Обеспечение безопасности движения одна из наиболее острых и актуальных проблем, связанных с интенсивным развитием автомобильного транспорта. Ежегодно, в результате дорожно-транспортных происшествий (ДТП) гибнут и получают телесные повреждения тысячи людей, наносится большой экономический ущерб [1].

При ДТП очень важно вовремя оказать пострадавшим медицинскую помощь. В современной автомобильной аптечке находятся различ-

ного рода жгуты, бинты и марли. Прочие лекарства не предусматриваются по причине неправильного использования водителями. Тем самым, квалифицированную медицинскую помощь должны оказать вовремя приехавшая бригада скорой помощи.

После тяжелого ДТП у участников дорожного движения зачастую может быть шок и не понимание происходящего. Поэтому очень важно вызвать бригаду скорой помощи как можно раньше, т.к. в шоковом состоянии пострадавший может не чувствовать боль или находиться без сознания, либо не иметь возможность вызвать помощь по телефону. На рис. 1 представлен процесс вызова помощи при ДТП.



Рис. 1. Вызов помощи при ДТП

С этой целью, с 2017 года введено обязательное требование установки системы ЭРА-ГЛОНАСС на новые автомобили по всей России. На легковые автомобили будет ставиться автоматическая система, а на грузовые и автобусы – ручные тревожные кнопки.

Зная, что на данный момент автомобильный парк в России составляет более 50 млн. единиц, то несложно представить, как много машин останется без системы помощи, учитывая, что средний возраст автомобилей в России составляет 13,1 лет. На рис. 2 представлен процент автопарка в России, которые имеют систему ЭРА-ГЛОНАСС.

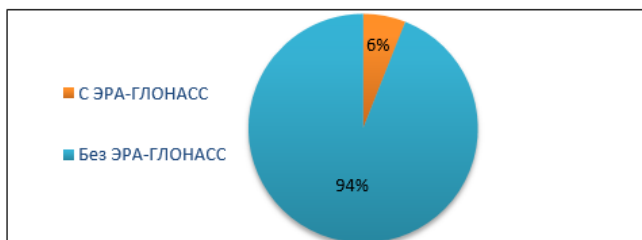


Рис. 2. Наличие ЭРА-ГЛОНАСС на автомобилях России

На данный момент ЭРА-ГЛОНАСС может устанавливаться на все автомобили, но водителям нужно будет заплатить за неё от 20000 до 50000 рублей.

Поэтому необходимо создать универсальное и доступное устройство, которое сможет автоматически или с помощью кнопки совершить вызов скорой помощи на место ДТП. На рис. 3 представлено устройство (SOS-гарнитура), которое в случае ДТП начинает издавать звуковой сигнал. Если водитель не отзывается в течение 10-15 секунд, то происходит автоматический вызов службы спасения по номеру 112 через мобильный телефон водителя. При помощи кнопки, водитель сам может себе вызвать себе помощь и вести разговор с диспетчером при помощи динамика и микрофона.

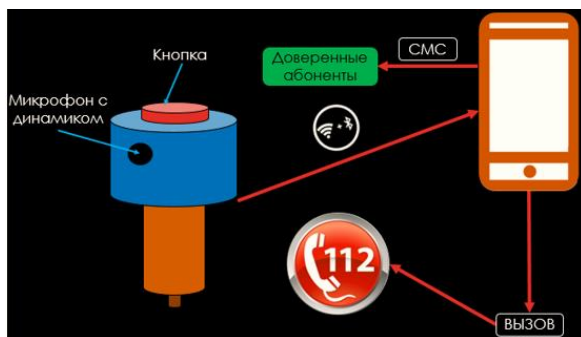


Рис. 3. SOS-гарнитура

Кроме этого, через мобильное приложение можно будет настроить рассылку СМС сообщений доверенным абонентам, которые получат информацию о происшествии. Само устройство будет устанавливаться в прикуриватель автомобиля и иметь внутри контроллер с датчиком ускорения и GPS-модулем. Был создан прототип на основе микроконтроллера ESP32 и датчика ускорения MPU 6050, а программирование велось в среде ArduinoIDE. Схема сборки и внешний вид прототипа представлены на рис. 4.



Рис. 4. Схема сборки и внешний вид прототипа

Прототип присылает на смартфон уведомление о превышении тестового ускорения. Тем самым показывая, что создание устройства, которое будет вызывать службу спасения возможно и посылать сигналы о ДТП на смартфон водителя не составит труда.

Таким образом, предлагаемое устройство будет универсальным, недорогим, простым в установке, а самое главное – сможет оперативно вызвать помощь пострадавшим на дороге, не заставляя водителя искать телефон в экстренной ситуации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Использование специальных познаний в расследовании дорожно-транспортных происшествий / А.М. Кривицкий, Ю.И. Шапорова, В.В. Фальковский [и др.]. Минск: Харвест, 2004. 128 с.

КОГЕНЕРАЦИОННАЯ УСТАНОВКА С ДИЗЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОАГРЕГАТОМ

А.Р. Белов, А.В. Жаров

Научный руководитель – **А.В. Жаров**, канд. тех. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

Представлена схема энергокомплекса, состоящего из двух дизельных когенерационных установок суммарной электрической мощностью 630 кВт, предназначенного для энергоснабжения вахтовых поселков на Крайнем Севере.

Ключевые слова: когенерационная установка, утилизация тепла дизельного двигателя, энергокомплекс.

COGENERATION PLANT WITH DIESEL GENERATOR UNIT

A.R. Belov, A.V. Zharov

Scientific Supervisor – **A.V. Zharov**, Candidate of Technical Sciences,
Professor

Yaroslavl State Technical University

The scheme of the power complex which consists of two diesel cogeneration units with a total electrical capacity of 630 kW intended for power supply of shift camps in the Far North is presented.

Keywords: cogeneration plant, heat utilization of diesel engine, energy complex.

Активное освоение месторождений полезных ископаемых регионов Крайнего Севера требует наличия вахтовых поселков для проживания специалистов, обслуживающих сложное оборудование. При этом необходимо решить проблемы связанные со снабжением этого оборудования и жилых домов достаточным количеством электроэнергии. Это связано с тем, что они, как правило, расположены за тысячи километров от линий электропередач, магистральных газопроводов, тепло- или гидроэлектростанций. Обычно вахтовые поселки снабжают дизельными электростанциями. Для их работы завозят дизельное топливо в больших объемах, которое так же используется для отопления рабочих и жилых помещений дизельными тепловыми котлами. При этом возникает проблема нерационального использования дизельного топлива.

Вышеупомянутые проблемы предлагается решить с помощью дизельных когенерационных установок (КГУ). Последние представляют собой оборудование, предназначенное для одновременного вырабатывания тепловой и электрической энергии. В его состав входят следующие агрегаты: дизельный двигатель, синхронный электрогенератор, теплообменное оборудование для утилизации тепла отработавших газов (ОГ) и охлаждающей жидкости (ОЖ) дизеля, системы автоматического и/или автоматизированного управления и др. Применение данных устройств так же повышает коэффициент использования топлива (КИТ), что является очень важным при завозе топлива в такие регионы. В работе предлагается применить энергокомплекс суммарной электрической мощностью 630 кВт, представляющий собой две дизельные КГУ, работающие «в параллель». В состав энергокомплекса входят два дизельных двигателя ЯМЗ 8503, два синхронных генератора LinzElectricPro 28LG/4, пластинчатые теплообменники-утилизаторы ОЖ типа «жидкость-жидкость», пластинчатые теплообменники-утилизаторы ОГ типа «газ-жидкость», системы управления электроагрегатами и утилизацией тепла дизелей на базе цифровых контроллеров, а также прочее вспомогательное оборудование. Вышеперечисленные устройства размещаются в модульных блок-боксах, выполненных на базе морских 20-футовых контейнеров.

Утилизация тепла ОГ дизеля приводит к проблеме, связанной с отложением сажевых частиц, входящих в состав ОГ, на теплопередающих поверхностях теплообменного оборудования, что в свою очередь снизит эффективность теплообменника. Предлагается решить эту проблему за счет использования в качестве теплообменника-утилизатора тепла ОГ пластинчатый теплообменный аппарат типа «газ-жидкость». Данный теплообменник способен к самоочищению от частиц сажи в процессе работы благодаря геометрии канала, находящегося между пластин, для течения ОГ [1]. В случае значительного снижения эффективности теплообменника-утилизатора ОГ из-за образования слоя сажи на теплопередающих поверхностях, в предлагаемой дизельной КГУ предусмотрена возможность съема тепла только с ОЖ за счет перенаправления потока теплоносителя в обход теплообменника-утилизатора ОГ (рис. 1).

КИТ можно повысить при интенсификации теплообмена в системе утилизации тепла за счет использования специальных охлаждающих жидкостей, которые представляют собой водный раствор этиленгликоля с наночастицами мультиграфена [2]. Данный теплоноситель обладает увеличенным коэффициентом теплопроводности, величина которого зависит его температуры и концентрации наночастиц мультиграфена в нем.

Предлагаемый энергокомплекс, состоящий из двух дизельных КГУ, имеет следующие режимы работы:

а) «дневной режим» – максимальная потребность в тепловой и электрической энергии, обе КГУ загружены на 75 % от номинальной

мощности (рекомендуемая нагрузка установок при использовании последних в качестве основных источников электроэнергии);

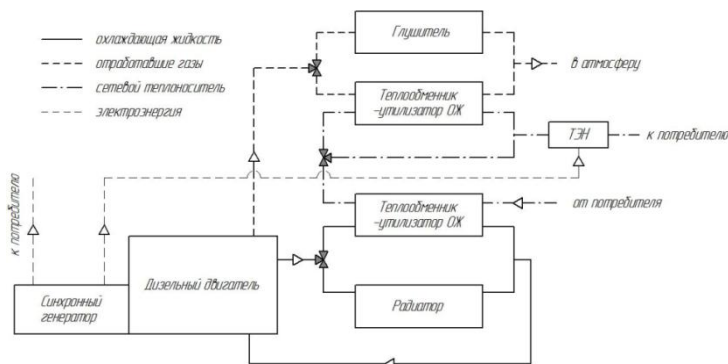


Рис. 1. Схема утилизации тепла дизеля

б) «ночной режим» – минимальная потребность в электрической энергии, максимальная потребность в тепловой, обе КГУ загружены на 50-65 %, причем электрическую нагрузку обеспечивает система трубчатых электронагревателей, установленная после теплообменников-утилизаторов и обеспечивающая дополнительный подогрев сетевого теплоносителя;

в) «режим технического обслуживания» – одна из КГУ обеспечивает тепло- и электроснабжение поселка частично, пока вторая находится на плановом техническом обслуживании или ремонте.

К недостаткам такового типа автономных источников тепло- и электроснабжения относятся увеличение количества обслуживаемых единиц техники из-за наличия второго модульного блок-бокса, более сложные алгоритмы работы систем управления КГУ, а также их настройка и синхронизация. К преимуществам можно отнести их мобильность, возможность поочередного технического обслуживания без полного прекращения энергоснабжения, увеличение ресурса КГУ и уменьшение затрат на генерацию электроэнергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пластинчатый теплообменный аппарат для утилизации отработанных газов дизельного двигателя / В.С. Фавстов, В.А. Мухачев, А.А. Павлов, А.В. Жаров // Материалы III Всерос. науч.-практ. конф. «История и перспективы развития транспорта на севере России». 2014. С. 121–124.
2. Жаров А.В. Теплоноситель с наночастицами мультиграфена для интенсификации процессов теплообмена в системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания / А.В. Жаров, Р.В. Горшков, Н.Г. Савинский // Труды НАМИ. 2018. №4 (275). С. 48–56.

НАДДУВ КАК КОМПЛЕКСНОЕ СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Т.Э. Акопян, Н.З. Шабанов

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

Рассмотрены вопросы непосредственного впрыска газового топлива в двигателях с принудительным воспламенением. Отмечено о целесообразности использования эксергетического метода при оценке термодинамического совершенства охладителя наддувочного воздуха.

Ключевые слова: газопоршневой двигатель; охладитель наддувочного воздуха; эксергетические потери; газовое топливо.

SUPERCHARGING AS A COMPREHENSIVE MEANS OF IMPROVING THE EFFICIENCY OF GAS ENGINES

T.E. Akopyan, N.Z. Shabanov

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

St. Petersburg State Agrarian University

The questions of direct injection of gas fuel in engines with forced ignition are considered. It is noted that the expediency of using the exergy method in assessing the thermodynamic perfection of the charge air cooler.

Keywords: gas piston engine; charge air cooler; exergy losses; gas fuel.

Дефицит жидкого нефтяного моторного топлива, а также высокое загрязнение воздуха продуктами его сгорания вызвали необходимость поиска альтернативных топлив. Единственным экономически оправданным таким альтернативным топливом в настоящее время признан природный газ, который можно применять в качестве моторного топлива без какой-либо переработки.

По своим свойствам моторное топливо из природного газа превосходит нефтяные топлива. При применении его в поршневых двигателях обеспечиваются высокие их технико-экономические показатели, так как

природный газ имеет хорошие антидетонационные качества, благоприятные условия смесеобразования и широкие пределы воспламенения в смеси с воздухом.

Наиболее реальным и эффективным способом повышения качественных показателей поршневых газовых двигателей с целью удовлетворения требованиям энерговооруженности энергетической установки является применение непосредственного впрыска газового топлива в цилиндр двигателя и газотурбинного наддува. Этот способ становится ведущим и общепризнанным приемом форсирования газопоршневых двигателей с принудительным воспламенением.

Непосредственный впрыск газового топлива наиболее целесообразно осуществлять через специальную форсунку, расположенную на боковой поверхности цилиндра, в начале процесса сжатия. В этом случае газовое топливо не занимает места в пределах рабочего объема цилиндра двигателя в процессе впуска и наполнение цилиндра воздухом оказывается выше, чем при работе на бензине, который испаряется при прохождении через впускной клапан и вследствие значительного удельного объема паров уменьшает наполнение. Поскольку газ хранится при значительном избыточном давлении, для подачи его в цилиндр не требуется каких-либо компрессорных устройств. Размещение же форсунки на боковой поверхности цилиндра удобно тем, что в период сгорания форсунка оказывается отсеченной поршнем от объема, в котором оно происходит, и тем самым защищается от образования на ее поверхности нагара и прочих нежелательных воздействий. Это особенно важно для двухтопливного двигателя, который значительные периоды времени может работать на бензине, и эффект самопродувки форсунки будет отсутствовать.

В случае применения непосредственного впрыска коэффициент наполнения двигателя по воздуху в зависимости от состава смеси должен увеличиваться на 9–15 % с пропорциональным увеличением среднего индикаторного давления. При этом рост удельной мощности двигателя сопровождается повышением его к. п. д. вследствие уменьшения доли потерь тепла в стенки и роста термодинамической эффективности вследствие увеличения максимального давления цикла. Кроме того, снижаются вентиляционные потери в результате уменьшения количества смеси, проходящей через впускную систему. При таком решении газовый двигатель не уступает бензиновому по мощности и топливной экономичности. Причем на полной мощности его топливная экономичность оказывается выше, чем у бензинового двигателя.

В этих двигателях форсунка оснащена автоматическим клапаном, открывающимся под воздействием перепада давлений между газовой магистралью и цилиндром двигателя, а расход топлива регулируется дросселированием потока в газовой магистрали. Таким образом, этот ме-

год не требует создания специального привода газоподающего клапана. Подача газа обеспечивается конструкцией газовой топливной аппаратуры. Это, правда, не исключает целесообразности создания специального двухтопливного двигателя с приводными газоподающими клапанами, поскольку специально разработанный двигатель, как правило, оказывается более эффективным, чем конвертированный.

Применение наддува для двигателей с искровым зажиганием в последние годы получило некоторое распространение за рубежом как средство повышения не столько мощности, сколько топливной экономичности двигателей за счет уменьшения потерь при дросселировании на частичных нагрузках. Одиннадцать зарубежных фирм, среди которых такие известные концерны по производству автомобилей, как «Форд» и «Дженерал моторе», США, «БМВ» и «Фольксваген», ФРГ, «Нисан», Япония, «Рено», Франция, выпускают 17 моделей двигателей, оснащенных турбонаддувным агрегатом. Основным ограничением распространения этих двигателей являются высокие требования к октановому числу (ОЧ) бензина, они предполагают применение бензина с ОЧ в пределах 91–100 единиц по моторному методу. Природный газ не только обеспечивает эти требования, но и позволяет увеличить наддув еще на 15–20 %, и так как имеет ОЧ не менее 104 единиц. В то же время агрегат турбонаддува может отключаться при работе на бензине или использоваться с меньшей эффективностью. Условия применения турбонаддува требуют включения в конструкцию агрегата устройства для управления его работой, в качестве которого повсеместно применяется перепуск отработавших газов и воздуха параллельно турбоагрегату. Таким образом, оснащение двух топливных двигателей системой турбонаддува не требует введения конструктивных изменений обычного бензинового двигателя.

Эффективность наддува существенно зависит от степени повышения температуры при сжатии воздуха в компрессоре. Значительный рост температуры воздуха в компрессорах с недостаточным высоким КПД снижает повышение плотности заряда, что в свою очередь ограничивает увеличение цикловой подачи топлива и возможность повышения мощности двигателя при наддуве. Кроме того, повышенная температура воздуха на впуске увеличивает общий температурный уровень рабочего тела во всех фазах рабочего цикла. Последнее во многом определяет тепловую напряженность деталей цилиндропоршневой группы, а также может инициировать более интенсивное образование оксидов азота. В связи с этим очень актуальным является охлаждение наддувочного воздуха (ОНВ), поступающего в камеру сгорания.

ОНВ осуществляется с помощью рекуперативных теплообменников, в которых теплообмен происходит через разделительную стенку. Движение охлаждающего теплоносителя может быть осуществлено раз-

личными способами, выбор которых производят исходя из уровня наддува, компоновочных условий, имеющихся на двигателе, существующих технологических и производственных возможностей и др. В результате для сочетания определенного вида охлаждающего теплоносителя и способа его перемещения могут быть выполнены различные схемы системы охлаждения наддувочного воздуха.

Оценку эффективности выбираемой схемы ОНВ можно провести эксергетическом методом, который позволяет определить максимальные возможности протекающих процессов, источники потерь, пути их устранения или снижения с целью повышения эффективности охладителя наддувочного воздуха.

Эксергия теплоты теплоносителей рассчитывается по формуле

$$E = Q - T_0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\dot{Q}}{T}, \quad (1)$$

где \dot{Q} — передаваемый тепловой поток,

T_0 — температура окружающей среды,

T_1, T_2 — температура теплоносителей на входе и выходе.

Эксергетические потери в ОНВ равны

$$\Delta \dot{E}^* = \dot{E}_\Gamma^{(Q)} - \dot{E}_B^{(Q)}. \quad (2)$$

Эксергия теплоты горячего теплоносителя (воздуха)

$$\dot{E}_\Gamma^{(Q)} = \dot{M}_\Gamma c_{p\Gamma} \left[(T'_\Gamma - T''_\Gamma) - T_0 \ln \frac{T'_\Gamma}{T''_\Gamma} \right], \quad (3)$$

где $c_{p\Gamma}$ — удельная теплоемкость воздуха при постоянном давлении;

\dot{M}_Γ — массовый расход воздуха, поступающего в цилиндр;

T'_Γ, T''_Γ — температуры воздуха на входе и выдохе соответственно.

Эксергия теплоты холодного теплоносителя

$$\dot{E}_x^{(Q)} = \dot{M}_x c_{pB} \left[(T''_x - T'_x) - T_0 \ln \frac{T''_x}{T'_x} \right]; \quad (4)$$

где c_{pB} — удельная теплоемкость жидкости при постоянном давлении;

\dot{M}_x — массовый расход жидкого теплоносителя, поступающего в цилиндр;

T'_x, T''_x — температуры жидкого теплоносителя на входе и выдохе соответственно.

С учетом уравнения теплового баланса

$$\dot{M}_\Gamma c_{p\Gamma} \cdot (T'_\Gamma - T''_\Gamma) = \dot{M}_x c_{pB} \cdot (T''_x - T'_x), \quad (5)$$

Из уравнения (5) можно найти

$$\dot{M}_r c_{pг} = \dot{M}_x c_{pв} \cdot \frac{(T_x'' - T_x')}{(T_r' - T_r'')}.$$

Выражение для эксергетических потерь принимает вид

$$\Delta \dot{E}^* = \dot{E}_r^{(Q)} - \dot{E}_x^{(Q)} = \dot{M}_x c_{pв} T_0 \left(\ln \frac{T_x''}{T_x'} - \frac{T_x'' - T_x'}{T_r' - T_r''} \ln \frac{T_r'}{T_r''} \right).$$

Эксергетический КПД

$$\eta_e = 1 - \frac{\Delta E^*}{\dot{E}_r^{(Q)}}. \quad (6)$$

Таким образом, использование эксергетического КПД для оценки термодинамического совершенства ОНВ может быть весьма полезным при решении некоторых практических задач: выборе схемы системы ОНВ; определении возможности значительного сокращения металлоемкости теплообменника и расхода холодного теплоносителя; поиск технических решений направленных на рациональное использование эксергии теплоты, отводимой в ОНВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хак Г.* Турбодвигатели и компрессоры: Справ. пособие. М.: ООО Издательство «Астрель», 2003. 351 с.
2. *Патрахальцев Н.Н.* Форсирование двигателей внутреннего сгорания наддувом / Н.Н. Патрахальцев, А.А. Савастенко. М.: Легион-Автодата, 2005. 176 с.
3. Природный газ как моторное топливо на транспорте / Ф.Г. Гайнуллин, А.И. Гриценко, Ю.Н. Васильев, Л.С. Золоторевский. М.: Недра, 1986. 255 с.
4. *Зейнетдинов Р.А.* Энергодинамика поршневых двигателей: Монография. СПб: СПбГАУ, 2018. 272 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОНАСОСНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

К.Э. Васильев

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

Рассмотрен вопрос применения теплонасосной установки в системах теплоснабжения, когда тепловая энергия генерируется вблизи потребителя. Приведены эколого-экономические аспекты использования тепловых насосов.

Ключевые слова: тепловые насосы, теплообменники, теплоноситель, теплоснабжение.

THE USE OF HEAT PUMPS FOR LOW-GRADE ENERGY UTILIZATION

K.E. Vasil'ev

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

St.-Petersburg State Agrarian University

The question of application of heat pump installation in heat supply systems when heat energy is generated close to the consumer is considered. The ecological and economic aspects of the use of heat pumps are given.

Keywords: heat pumps, heat exchangers, heat carrier, heat supply.

Для утилизации низкопотенциальной энергии успешно используются тепловые насосы (ТН). Известно, что тепловым насосом является всякая холодильная машина, предназначенная для передачи теплоты от низкотемпературного источника к среде с более высокой температурой. При этом тепловой насос работает в диапазоне более высоких рабочих температур, чем холодильная машина.

Из всех нетрадиционных методов производства тепловой энергии наибольшее развитие получила выработка тепла при помощи ТН. В настоящее время в ряде развитых стран (США, Дания, Германия, Франция,

Швеция, Швейцария, Япония и др.) ТН интенсивно вытесняют традиционные способы теплоснабжения, основанные на прямом сжигании органического топлива. Согласно прогнозам Мирового энергетического совета (МИРЭС) к 2020 г. 75 % теплоснабжения в развитых странах будет осуществляться с помощью ТН. Этот прогноз успешно подтверждается. В настоящее время в мире работает около 30 млн ТН различной мощности – от нескольких киловатт до сотен мегаватт [1].

Теплонасосные установки малой мощности широко используется в США, Дании, Германии, Швейцарии, Швеции, Норвегии и являются экологически чистым источником теплоты. Для отбора такого тепла используются грунтовые теплообменники.

Накоплен некоторый опыт использования тепла грунта и в России. По технологиям ОАО «Инсолар-Инвест» внедрен ряд проектов по ТСТ с использованием низкопотенциальной тепловой энергии поверхностных слоев земли [2].

Для широкой реализации теплонасосных систем теплоснабжения (ТСТ) с грунтовыми теплообменниками необходимо разработать оптимальные конструкции теплообменников, исследовать вопросы взаимного влияния теплового насоса и грунтового теплообменника и оптимизировать режимы эксплуатации всей установки. Теплообменники в грунте могут располагаться как горизонтально (на глубине до 3 м), так и вертикально (скважинные теплообменники). Наиболее эффективным являются вертикальный грунтовой теплообменник. В качестве такого теплообменника может служить вертикальная скважина (рис. 1), внутрь которой помещена дополнительная теплоизолированная труба меньшего диаметра. Промежуточный теплоноситель (вода) опускается по межтрубному кольцевому пространству теплообменника и отбирает тепло от окружающей горной породы, далее в нагретом состоянии поднимается по внутренней трубе.

Процесс теплопередачи в вертикальном грунтовом теплообменнике описывается уравнением [3].

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{k}{GC_p} (T_0 + \Gamma_z + \Gamma_z - T_1), \quad (1)$$

граничное условие $T_1(z = 0) = T_H$,

где T_1 – температура промежуточного теплоносителя, °С; z – вертикальная координата, м; k – линейный коэффициент теплопередачи от горной породы к промежуточному теплоносителю, Вт/м °С; G – массовый расход промежуточного теплоносителя, кг/с; C_p – теплоемкость промежуточного теплоносителя, Дж/(кг·°С); T_0 – температура нейтрального слоя, °С; Γ – геотермический градиент, °С/м; T_H – температура промежуточного теплоносителя на входе в теплообменник.

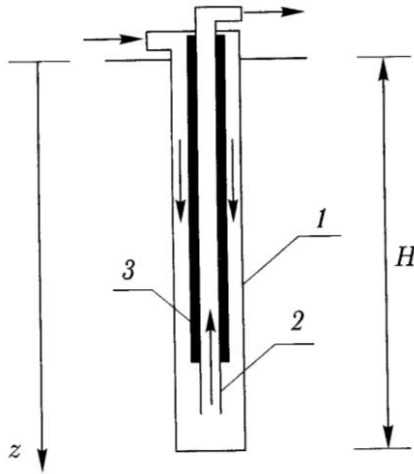


Рис. 1. Конструкция вертикального грунтового теплообменника:
 1 – наружная колонна труб; 2 – лифтовая колонна труб; 3 – теплоизоляция

Решая (1), окончательно получим формулу для определения характера изменения температуры промежуточного теплоносителя по глубине грунтового теплообменника:

$$T_1 = T_0 + \Gamma z - \frac{\Gamma G C_p}{k} + \left(T_H - T_0 + \frac{\Gamma G C_p}{k} \right) e^{-\frac{kz}{G C_p}}. \quad (2)$$

Параметры, входящие в формулу (2), кроме коэффициента теплопередачи k , бывают заранее известны. Для определения k предварительно необходимо знать радиус зоны возмущения температурного поля в горной породе вокруг скважины.

Циркуляция промежуточного теплоносителя в вертикальном грунтовом теплообменнике влияет на тепловое поле вокруг скважины. Диаметр зоны возмущения температурного поля зависит от диаметра скважины, интенсивности и длительности работы грунтового теплообменника, температуры и теплофизических свойств пород и промежуточного теплоносителя.

Теоретически при циркуляции промежуточного теплоносителя температура пород должна изменяться на бесконечно большом расстоянии. Однако практически в пласте всегда можно выделить границу, за пределами которой пласт сохраняет свою естественную температуру. Радиус теплового влияния R определяется по формуле

$$R = 2,5\sqrt{a\tau}. \quad (3)$$

В таком случае линейный коэффициент теплопередачи определяется по формуле

$$k = \frac{\pi}{\frac{1}{2\lambda_{\Pi}} \ln \frac{2(2,5\sqrt{\alpha\tau})}{d_3} + \frac{1}{2\lambda_{\Pi}} \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{2\lambda_{\text{М}}} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\alpha d_1}}, \quad (4)$$

где d_3 – диаметр скважины по долоту, м; d_2, d_1 – наружный и внутренний диаметры наружной колонны труб; $\lambda_{\Pi}, \lambda_{\Pi}, \lambda_{\text{М}}$ – соответственно коэффициенты теплопроводности горной породы, цементного кольца и металла, Вт/м·°С; α – коэффициент теплоотдачи от внутренней стенки наружной колонны труб к промежуточному теплоносителю, Вт/(м²·°С).

Оптимальной является ТСТ с двумя грунтовыми теплообменниками в вертикальных скважинах, работающих попеременно в циклическом режиме (одна скважина работает 24 ч, другая находится в простое для восстановления температурного поля вокруг скважины).

Недостатком ТСТ с двумя скважинами является необходимость в частом переключении циркуляционного потока от одной скважины к другой.

Учитывая, что поверхностные слои грунта являются достаточно универсальным и повсеместно доступным источником низкопотенциального тепла, возможности применения технологий ТСТ с вертикальными грунтовыми теплообменниками в России неограниченные. Сегодня в стране насчитывается более 30 млн индивидуальных генераторов тепла, имеющих, как правило, низкоэффективное оборудование с повышенным выбросом загрязняющих веществ в атмосферу, от которых необходимо отказаться в ближайшей перспективе. Наиболее перспективным направлением решения такой проблемы является широкое внедрение технологий теплонасосного теплоснабжения с грунтовыми теплообменниками в вертикальных скважинах.

Широкое развитие за рубежом тепловые насосы получили благодаря:

- экономичности (для передачи в систему отопления 1 кВт тепловой энергии требуется 0,2-0,35 кВт электроэнергии);
- экологичности (топливо не сжигается и вредных выбросов не производится);
- минимальному обслуживанию (для обслуживания ТНУ мощностью до 10 МВт требуется один оператор в смену);
- малому сроку окупаемости в связи с низкой себестоимостью производимого тепла.

Эффективность применения теплового насоса проявляется в сравнительном анализе с традиционными системами теплоснабжения. На-

пример, ТНУ расходует в 3-4 раза меньше топлива, чем угольная котельная [4].

Возможность загрязнения окружающей среды при использовании теплового насоса обусловлена только выбросами, связанными с производством электроэнергии, обеспечивающей работу теплового насоса. Действующий тепловой насос непосредственно на месте его установки не дает вредных выбросов. Если электроэнергия вырабатывается ГЭС то, естественно, производство тепла тепловыми насосами является практически абсолютно чистой с экологической точки зрения технологией.

Поэтому оценка экологической теплонасосной техники может быть дана применительно к варианту, когда электроэнергия производится на угольных или мазутных тепловых электростанциях. Естественно, что объем вредных выбросов при получении тепла от тепловых насосов зависит от коэффициента преобразования μ , показывающего, какую долю электроэнергии нужно затратить на единицу вырабатываемой ТН тепловой энергии.

Срок окупаемости тепловых насосов обычно составляет от 1,5 до 2 лет, а стоимость тепла, генерируемого энергоустановками на их основе, составляет 40-65 % от стоимости тепла, вырабатываемого на ТЭЦ.

Однако, несмотря на очевидные преимущества тепловых насосов, их внедрение встречает определенные трудности, связанные с нерешенностью законодательных, правовых, экономических, финансовых, нормативно-технических и технологических проблем. Не последнюю роль играет большая новизна и непривычность этой техники для наших потребителей.

Таким образом, тепловой насос является важным экономически выгодной и экологически чистой техникой, но в настоящее время плохо используемый резерв энергетики. Поэтому широкое применение тепловых насосов для утилизации низкопотенциальной энергии энергетических установок является актуальной задачей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петин Ю.М.* Новое поколение тепловых насосов для целей теплоснабжения и эффективность их использования в России // Перспективы энергетики. 2004. Т. 8. С. 27-38.
2. *Васильев Г.П.* Геотермальные теплонаносные системы теплоснабжения // Теплоэнергетика. 2014. №6. С. 33-41.
3. *Алхасов А.Б.* Возобновляемая энергетика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 256 с.
4. Теплонаносные установки в отраслях агропромышленного комплекса: Учебник / Б.С. Бабакин [и др.]; под ред. проф. Ю.А. Фатхова. Спб.: Издательство «Лань», 2014. 336 с.

АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛОТЫ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

К.Э. Васильев

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

Рассмотрены основные способы утилизации отводимой теплоты в дизельных электростанциях. Отмечена перспективность включения в схему утилизации вторичных энергоресурсов тепловых насосов.

***Ключевые слова:** утилизации теплоты; котел-утилизатор; система охлаждения; тепловые насосы.*

DIRECTIONS OF UTILIZATION OF WARMTH OF EXHAUST GASES FROM POWER PLANTS ANALYSIS

K.E. Vasil'ev

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

St.-Petersburg State Agrarian University

The main methods of outlet heat utilization in diesel power plants are considered. The prospects of including heat pumps in the recycling scheme of secondary energy resources are noted.

***Keywords:** heat recovery; heat recovery boiler; cooling system; heat pumps.*

В практике разработки средств утилизации теплоты, отводимой от дизельных двигателей, используются понятия внешней и внутренней утилизации. Под внешней утилизацией понимается такое использование отводимой теплоты, которое направлено на обеспечение нужд различных потребителей, непосредственно (конструктивно или технологически) не связанных с дизельными энергоустановками (ДЭУ), в электроэнергии, отоплении, горячей воде и прочее. Внутренняя утилизация отходящего тепла ДЭУ, наоборот, направлена на удовлетворение разнообразных потребностей самой ДЭУ и, главное - на повышение эффективности ДЭУ и

связанных с нею систем и агрегатов, на улучшение их термодинамических характеристик, т.е. на процесс рекуперации энергии.

До настоящего времени не налажен серийный выпуск комплектно-го с ДЭУ теплоутилизационного оборудования, а используемые на судах отечественной и зарубежной постройки котлы-утилизаторы отличаются большими величинами относительной массы (5-27 кг/кг/ч) и относительного объема (8-46 м³/ч). Значительные габариты и вес котлов-утилизаторов обусловлены малыми значениями коэффициента теплоотдачи со стороны газового потока, что является следствием, главным образом, низких температур газов перед котлом (260-450 °С). По этой же причине отношение количества газов, проходящих через котел-утилизатор, к паропроизводительности котла, равное 6-8 м³/кг, в несколько раз превышает эту величину в котлах с огневой топкой (1,2-1,5 м³/кг). Это приводит к росту аэродинамических сопротивлений газовыхлопного тракта ДЭУ и ограничивает возможности глубокого охлаждения газов. Попытки интенсифицировать конвективный обмен в котлах-утилизаторах до приемлемых значений коэффициентов теплоотдачи в поперечном потоке ($\alpha = 300 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{°С}$) за счет увеличения скорости течения газов до величины 174 м/с приводят к недопустимому росту (до 4220 мм вод. ст.) противодавления выхлопу. Поэтому необходимо создание и исследование новых типов дизельных котлов-утилизаторов с улучшенными теплотехническими характеристиками. Имеются сведения об использовании в качестве котла-утилизатора дизельного двигателя 2Ч 8,5/11 аппарата с кипящим слоем промежуточного теплоносителя.

Известные трудности возникают также при попытках организации внешней утилизации низкопотенциальной теплоты охлаждающей среды. При внешней утилизации низкопотенциального тепла дизельных двигателей оправдано применение в паросиловом утилизационном контуре низкокипящих веществ, например, фреонов, а в некоторых случаях и тепловых насосов.

В современных схемах внешней утилизации коэффициент использования тепла выпускных газов доведен до 45-67 %, а тепла охлаждающей жидкости двигателя - до 50-90 % [1]. Поэтому любая попытка более глубокой утилизации отходящей теплоты ДЭУ должна предприниматься с учетом пределов усложнения схемы ДЭУ и условий ее эксплуатации. Одновременно вводится понятие утилизационного коэффициента замещения R представляющего собой отношение утилизируемого тепла ТЭС к энергии котельного утилизатора $Q_{ку}^e$, т.е.

$$R = \frac{Q_{ТЭС}^y}{Q_{ку}^e}.$$

При этом различают пассивный котел-утилизатор (ПКУ - без дополнительного подогрева от электричества или факела) и активный – с дополнительной топкой (АКУ). В том случае, когда величина утилизационного коэффициента замещения $R > 1,0$, использование теплоты ОГ дизельных двигателей целесообразно осуществлять без их трансформации в режиме пассивной утилизации.

В качестве пассивных котлов-утилизаторов (ПКУ) используются поверхностные, рекуперативные, паровые или водогрейные теплообменные аппараты: водотрубные с внешним оребрением труб, жаротрубные с внутренней накаткой труб, пластинчатые теплообменники и теплообменники на тепловых трубах. При соответствующем технико-экономическом обосновании возможно применение конденсационных котлов-утилизаторов, а также поверхностно-контактных водогрейных теплообменников: теплообменников с активной насадкой и теплообменников с кипящим слоем промежуточного теплоносителя. В случае использования в утилизационных схемах ПКУ поверхностного типа необходимо предусмотреть соответствующие мероприятия по борьбе с нагароотложениями в газовых полостях теплообменного оборудования и по обеспечению пожаробезопасности ТЭС. При величине утилизационного коэффициента замещения $R < 1,0$ использование теплоты выхлопных газов целесообразно осуществлять с их термотрансформацией в режиме активной утилизации.

В качестве активных котлов-утилизаторов (АКУ) используются работающие на жидком, твердом или газообразном топливе паровые или водогрейные котлы, конвертированные в АКУ, либо ПКУ с установкой на газоходах между ними и дизельными агрегатами камер сгорания дополнительного топлива. Для конвертации в АКУ обычно выбираются цилиндрические, вертикальные или горизонтальные, работающие под наддувом, газоплотные котлы, число которых на выхлопе у каждого из дизельных двигателей необходимо выбирать, исходя из мощности дизельного двигателя, теплопроизводительности АКУ, а также их КПД и коэффициентов избытка воздуха, с которыми работают эти агрегаты.

При наличии в АКУ теплоизоляционного воздушного кожуха, последний может быть соединен с всасывающим патрубком дизельного двигателя и снабжен обводным воздухопроводом с расположенным на нем водо-воздушным теплообменником. Конструкция АКУ должна быть доработана с учетом закрутки потока ОГ дизельных двигателей при подаче их в топку АКУ. В перспективе целесообразно изучить возможность применения мембранной технологии для разделения подаваемых в топку АКУ выпускных газов на «чистые продукты сгорания» и нагретый чистый воздух. После завершения проводимых в настоящее время экспериментальных исследований может быть рекомендовано применение в ка-

честве АКУ также котлов, работающих на угле с кипящим слоем и с использованием ОГ для псевдооживления этого слоя.

Внешнюю утилизацию отходящей теплоты системы охлаждения необходимо проектировать с учетом типа дизельного двигателя (быстроходный, малогабаритный с температурами воды и масла на выходе до 95-105 °С, или среднеоборотный, крупногабаритный с температурами воды и масла на выходе до 75-80 °С), наличия или отсутствия газотурбинного наддува и промежуточного охлаждения наддувочного воздуха, а также с учетом потребностей заказчика в горячей воде с требуемыми параметрами.

При низком температурном уровне системы охлаждения и невозможности вследствие этого построения системы утилизации отводимой теплоты с заданными параметрами, утилизацию этой теплоты целесообразно осуществлять с переводом двигателя на высокотемпературное охлаждение (ВТО), с использованием термотрансформации этих потерь или с применением испарительного охлаждения наддувочного воздуха (ОНВ).

Возможность перевода дизельного двигателя на ВТО должна быть оговорена в ТУ на поставку ДГ.

Перевод дизельного двигателя на ВТО организуется при замкнутой системе охлаждения, при котором она должна быть замкнутой, выдерживать повышенные давления, иметь равномерное потокораспределение в зарубашечном пространстве, иметь смесительно-подпорный узел, обеспечивающий бескавитационную работу циркуляционного насоса, а также иметь герметичный расширительный бак с тепловой изоляцией.

Целесообразность использования в системе утилизации термотрансформаторов с охлаждением в виде тепловых насосов должна быть обоснована на стадии разработки и проектирования этой системы. В качестве тепловых насосов целесообразно применение переведенных в режим высокотемпературной конденсации парокомпрессионных или абсорбционных холодильных машин. При этом привод компрессоров (поршневых, винтовых или центробежных) парокомпрессионных холодильных машин обычно осуществляется либо от коленчатого вала дизельного двигателя, либо от вспомогательного электродвигателя, входящего в состав ДЭУ. Рабочее тело в таких машинах необходимо заменить на фреон R 142. В качестве рабочего тела для генератора абсорбционной холодильной машины целесообразно применение пара или горячей воды, выработанных в ПКУ или в АКУ, а также в системе ВТО дизельного двигателя.

Теплоутилизационной схемой должна быть предусмотрена возможность регулирования тепловой мощности ТЭС в широких пределах, вплоть до полного отключения систем отопления или горячего водоснабжения, а также возможность использования одного и того же теплообменника как для нагрева воды в системе отопления, так и нагрева воды в системе горячего водоснабжения.

В процессе разработок электроагрегатов и мини-ТЭС за последние время определены 3 базовых направления в методах утилизации отводимой теплоты.

Первое базовое направление утилизации характеризуется коэффициентом замещения $R > 1$ и отсутствием трансформации тепловых потерь. Исторически для утилизации тепла пользовались водомасляные радиаторы с рабочими температурами охлаждающей жидкости и масла порядка $t = 75-95$ °С. Утилизация тепла осуществлялась на основе водо-водяного кожухо-трубчатого теплообменника, монтируемого параллельно с радиатором. Другая тенденция в первом базовом направлении - использование электродных котлов с электродными приставками и отопительными приборами. Использование электронагревателей совместно с теплоутилизационным оборудованием охлаждающей жидкости и масла позволит в 1,5-2 раза улучшить теплоэлектрические показатели по сравнению с вариантами чистого электроотопления.

Второе базовое направление характеризуется использованием для утилизации тепловых потерь с отработавшими газами ТЭС активных котлов-утилизаторов (АКУ) с трансформацией (повышением температурного уровня теплоносителя). Основной конструктивной особенностью данных схем является подключение топочной камеры, снабженной топливоподающей форсункой и смонтированной в АКУ, совместно с выпускным коллектором бинарного дизельного двигателя.

Третье базовое направление предполагает включение теплового насоса для трансформации потерь теплоты с охлаждающей жидкостью до уровня, на котором возможно их использование в системах низкотемпературного теплоснабжения. В данном случае тепловой насос может осуществлять две функции - холодильника в системе охлаждения и нагревателя в системе теплоснабжения. Одновременно тепловые насосы могут использоваться как пароконденсационные холодильные машины в режиме высокопотенциального пара.

Таким образом, повышение эффективности двигателей внутреннего сгорания путем включения в схему утилизации их вторичных энергоресурсов тепловых насосов является актуальной задачей. При этом оценка эффективности работы дизельных двигателей в комплексе с тепловыми насосами обычно проводится на основе энергетических или эксергетических балансов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дизельные двигатели для электроагрегатов и электростанций / Б.Е. Поликер [и др.]; под ред. Б.Е. Поликер. М.: Легион-Автодата, 2006. 328 с.
2. *Ливенцев Ф.Л.* Силовые установки с двигателями внутреннего сгорания. М.: Машиностроение, 1969. 320 с.

ЭНТРОПИЙНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ТЕПЛОВЫХ СХЕМ В СИСТЕМЕ ТЕПЛОЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ

Р.А. Зейнетдинов¹, Т.А. Колесникова²

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

¹Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

²Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный
университет

Рассмотрена возможность применения метода термодинамического анализа с учетом неравновесности энерготехнологических процессов в элементах системы теплоснабжения.

Ключевые слова: энтропия, диссипация теплоты, теплоснабжения, термодинамическая система.

ENTROPY METHOD OF THERMAL SCHEMES OF HEATING AND ENERGY SUPPLY ANALYSIS

R.A. Zeynetdinov¹, T.A. Kolesnikova²

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical
Sciences, Associate Professor

¹St. Petersburg State Agrarian University, Russia, SPb

²St. Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering

The possibility of applying the method of thermodynamic analysis taking into account the nonequilibrium of energy technological processes in the elements of the heat supply system is considered.

Keywords: entropy, heat dissipation, heat supply, thermodynamic system.

Важнейшей проблемой всего народного хозяйства страны в настоящее время и на перспективу является энергосбережение. Теплоэнергетические установки электростанций являются весьма крупным потребителем твердых, жидких и газообразных топлив. Они потребляют около 40 % всех добываемых энергетических топлив. Если сюда добавить около 15 % топлива, расходуемого отопительными котельными, то становит-

ся очевидной актуальность задачи энергосбережения в системах производства и распределения тепловой и электрической энергии. Техническая термодинамика, определяющая теоретические основы создания и работы теплоэнергетических установок, позволяет присущими ей методами исследования устанавливать наиболее экономичные способы энергосбережения в этих системах. Наиболее эффективным методом решения таких задач являются системные исследования, базирующиеся на первом и втором началах термодинамики и учитывающие взаимосвязь и взаимозависимость происходящих процессов в системах, включающих в себя все объекты, прямо или косвенно участвующие в преобразовании энергии. Этот тип исследований получает все большее распространение во всем мире.

Простейшим методом термодинамического анализа тепловых схем является энергетический, основанный на первом законе термодинамики. Этот метод позволяет оценить потери энергии в системах теплоэнергоснабжения и в ее отдельных элементах, а также выявить элементы, процессы в которых протекают с наибольшими потерями. Существенным недостатком этого метода является то, что в нем не учитывается ценность различных видов энергии, т. е. их практическая пригодность, что неверно с точки зрения второго закона термодинамики. Как известно, в реально протекающих процессах происходят потери энергии на необратимость. Поэтому в настоящее время применяются два метода термодинамического анализа систем, учитывающих необратимость термодинамических процессов: энтропийный и эксергетический. Оба метода основаны на втором законе термодинамики и по существу решают одну и ту же задачу определения потерь работоспособности, потерь на необратимость реально протекающих процессов.

Энтропийный метод термодинамического анализа систем позволяет на базе первого и второго законов термодинамики найти связь между внешними энергетическими потоками (количеством теплоты и работы) и параметрами системы, а также между некоторыми внутренними параметрами.

Энтропия, как математическая функция, позволяет выразить количество передаваемой теплоты по формуле

$$dQ = TdS, \quad (1)$$

где T – температура тела, отдающего или принимающего теплоту; dS – приращение энтропии данного тела.

В адиабатных системах все необратимые процессы приводят к потере возможной работы, равной произведению абсолютной температуры окружающей среды (T_{0C}) на приращение энтропии системы, т.е.

$$\Delta L_{\text{пот}}^C = T_{0C} \cdot \Delta S_C, \quad (2)$$

где ΔS_C – алгебраическая сумма приращений энтропии в i -тых элементах системы, т.е. $\Delta S_C = \delta S_1 + \delta S_2 + \delta S_3 + \dots = \sum \delta S_i$.

При этом отдельные составляющие (δS_i) этой суммы в случае отвода теплоты от данного элемента могут быть отрицательными. Более того, второй закон термодинамики трактуется как состоящий из двух положений: «одно из них называют вторым законом термодинамики для обратимых процессов или принципом существования энтропии, второе – вторым законом термодинамики для необратимых процессов или принципом возрастания энтропии».

Сущность этого закона заключается во всеобщей направленности происходящих в природе естественных процессов. Эти процессы всегда идут под воздействием природных потенциалов от более высокого их значения до более низкого и заканчиваются при достижении равенства этих потенциалов как между собой, так и с потенциалами окружающей среды. При этом достигается термодинамическое равновесие всех тел, участвующих в рассматриваемом процессе, включая окружающую среду.

Очень важно помнить, что энтропия любого тела или системы тел является параметром их состояния и совершенно не зависит от того, каким путем данная система (тело) достигла этого состояния – обратимым или необратимым. Энтропия – такой же параметр состояния, как p, v, T, u , и является функцией этих параметров.

Указанные свойства энтропии вытекают из совместного действия первого и второго законов термодинамики и могут быть выражены математически. Так, для какого-то термодинамического процесса, согласно первому закону имеем

$$dq_{\Pi} = du + dl_{\text{отв}}, \quad (3)$$

где dq_{Π} – подводимая извне теплота; du – приращение внутренней энергии тела; $dl_{\text{отв}}$ – отведенная работа (как энергия направленного движения).

Для необратимого процесса с диссипацией энергии имеем

$$dl_{\text{отв}} = pdv - dl_{\text{дис}}. \quad (4)$$

Здесь $dl_{\text{дис}}$ – та часть возможной работы, которая затрачена на преодоление каких-то сопротивлений и согласно второму закону превратилась в теплоту ($dq_{\text{дис}}$).

При этом уравнение (4) принимает вид

$$dq_{\Pi} + dl_{\text{дис}} = du + pdv. \quad (5)$$

Полученная зависимость (6) является уравнением неполных дифференциалов и относится к разряду голономных. Оно превращается в уравнение полных дифференциалов при умножении или делении на со-

ответствующий параметр. В данном случае таким параметром является абсолютная температура T . При этом получаем

$$\frac{q_{\text{п}} + dq_{\text{тр}}}{T} = \frac{du}{T} + p \frac{dv}{T}. \quad (6)$$

Правая часть этого объединенного уравнения термодинамики, являющаяся полным дифференциалом функции состояния данного тела, представляет собой приращение нового параметра состояния, который назван энтропией S , т.е.

$$\frac{du}{T} + p \frac{dv}{T} = dS, \quad (7)$$

откуда

$$S = \int_0^T \frac{du}{T} + \int_0^T \frac{pdv}{T} + \text{const}. \quad (8)$$

Левая часть равенства (7) также равна приращению энтропии, но уже выраженному через теплоту

$$dS = \frac{q_{\text{п}} + dq_{\text{дис}}}{T}. \quad (9)$$

Отсюда получаем, что в адиабатных процессах, когда $dq_{\text{п}} = 0$, наличие диссипации энергии, при которой всегда $dq_{\text{дис}} > 0$, приводит к росту энтропии, свидетельствующему о необратимости данного процесса. Во всех обратимых процессах $dq = 0$. Зависимость (10) полностью справедлива для адиабатных систем, включающие рабочие тела, источники теплоты и пр. Следовательно, общее приращение энтропии таких систем подчиняется уравнению

$$dS_C = \frac{dQ_{\text{под}} + dQ_{\text{дис}}}{T}, \quad (10)$$

где $dQ_{\text{дис}} = d_i Q$ и представляет потери работы от необратимости процессов в системе.

Уравнение (10) можно записать в виде

$$dQ_C = TdS_C = d_e Q + d_i Q. \quad (11)$$

Это означает, что полное количество теплоты dQ , полученное системой, подразделяется на теплоту $d_e Q$, полученную извне в результате теплового контакта с другими термодинамическими системами, и теплоту $d_i Q$, полученную в процессе рассеяния (например, путем трения) механической энергии. Неравенство $d_i Q \geq 0$ означает невозможность некомпенсированного превращения внутренней энергии тела в механическую энергию (одна из формулировок второго закона термодинамики).

Таким образом, теплота, участвующая в процессе, состоит из двух слагаемых: первое $d_e Q$ может иметь любой знак в зависимости от того, отводится или подводится тепло к термодинамической системе от внешних источников, в то время как второе $d_i Q$ не может быть отрицательным.

Из выражения (11) следует, что изменение энтропии открытой системы dS складывается из двух составляющих:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (12)$$

где $d_e S$ – это изменение энтропии, обусловленное влиянием внешней среды (например, вследствие наличия теплового потока); которое может быть как положительным, так и отрицательным. Второе слагаемое представляет изменение энтропии вследствие необратимых внутренних процессов; это изменение энтропии, согласно второму закону термодинамики, должно быть положительным:

$$d_i S \geq 0. \quad (13)$$

Из условия аддитивности энтропии следует, что суммарное изменение энтропии вследствие необратимых внутренних процессов в тепловых схемах равно алгебраической сумме изменений энтропии $d_i S$ в энерготехнологических процессах отдельных элементов тепловой схемы, и имеет вид

$$\Delta_i S_\Sigma = \sum_m \Delta_i S_m = \sum_m \int d_i S_m, \quad (14)$$

где m – число элементов в тепловой схеме теплоснабжения.

Минимальное значение выражения (14) характеризует минимальные необратимые потери работоспособной тепловой энергии (эксергетические потери) в элементах тепловой схемы, следовательно, условие минимальной диссипации энергии сводится к минимизации производства энтропии, возникающего вследствие неравновесности энерготехнологических процессов в системе теплоснабжения, т. е.

$$D = \Delta_i S_\Sigma \rightarrow \min. \quad (15)$$

Таким образом, использование энтропийного подхода, основанного на понятии диссипативной функции, позволяет оценить эффективности преобразования энергии в энерготехнологических процессах систем теплоснабжения. Решение данной задачи предполагает минимизацию степени прироста энтропии в рассматриваемых процессах с целью выявления факторов, влияющих на тепловые потери в системе теплоснабжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кириллин В.А. Техническая термодинамика: учебник для вузов / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. 5-е изд., перераб. и доп. М.: МЭИ, 2008. 494 с.
2. Зейнетдинов Р.А. Энергодинамика поршневых двигателей. СПб: СПбГАУ, 2018. 269 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ УСТАНОВОК В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Н.З. Шабанов, Т.Э. Акопян

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

Рассмотрены вопросы применения газогенераторных установок для использования производственных горючих отходов, а также вопросы приложения химической термодинамики, как теоретической основы методов изучения процессов получения тепловой энергии.

Ключевые слова: химическая термодинамика, газогенераторные установки, органическое топливо.

GAS GENERATOR SETS IN AGRICULTURAL PRODUCTION USE

N.Z. Shabanov, T.E. Akopyan

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

St.-Petersburg State Agrarian University

The questions of application of gas-generator installations for use of industrial combustible wastes and also questions of application of chemical thermodynamics as theoretical basis of methods of studying of processes of reception of thermal energy are considered.

Keywords: Chemical thermodynamics, gas generator plants, organic fuel.

Из-за увеличения цен на ископаемые энергоресурсы, получение энергии из биомассы в настоящее время является одним из наиболее быстро развивающихся направлений во многих странах мира.

В зависимости от вида используемого топлива себестоимость 1 Гкал тепла значительно варьируется (табл. 1). Анализ приведенных в таблице данных показывают, что применение производственных горючих отходов в газогенераторных установках является наиболее выгодным альтернативным способом получения тепловой энергии.

**Таблица 1. Себестоимость 1 Гкал теплоты,
производимой на различных видах топлива**

Вид топлива	Низшая тепло- та сгорания	Цена с достав- кой	КПД котла, %	Руб./Гкал
Природный газ (метан)	8600 ккал/м ³	5,14 руб./м ³	93	625
Электрический котел		3,18 руб./кВт·ч	100	3698
Дизельное топливо (зимнее, плотность 0,84)	10200 ккал/кг (8568) (ккал/л)	31,00 руб./кг (26,00 руб./л)	93	3268
Опилки, щепа (покупные)	3000 ккал/кг	2,5 руб./кг	90	1153
Опилки, щепа (отходы собственного производства)	3000 ккал/кг	0,5 руб./кг	90	230

Основное преимущество газогенераторов состоит в том, что их функциональное назначение обеспечить эффективное использование почти любых видов органического сырья в качестве топлива и возможность автоматического управления работой установки при широком диапазоне регулирования основных параметров процесса.

Важной характеристикой газогенераторов является то, что в них может использоваться органическое топливо практически любого вида. Например, газогенераторы могут работать на измельченной древесине любых пород и любого качества (с корой, хвоей, подгнившей и т. п.). При этом важную роль играет влажность самого топлива, которая должна быть до 45-50 %. Для обеспечения максимального срока службы агрегата с максимальной эффективностью рекомендуется использовать топливо с влажностью не выше 35 %. С технической точки зрения это легко обеспечивается подсушиванием влажного топлива частью вырабатываемой самим газогенератором теплоты.

В газогенераторном процессе основными являются вопросы, связанные с количеством выделяемого тепла, со скоростью реакций m с протеканием их в известном направлении и до известного предела. Химическая термодинамика, охватывающая учение о химическом равновесии и скорости химических реакций, разъясняет сущность этих вопросов.

С развитием химической термодинамики как науки появилась возможность изучать химические процессы с качественной и, что особенно важно, с количественной стороны. Это изучение имеет огромное практическое значение. Для неизученных процессов химическая термодинамика позволяет, не прибегая к эксперименту, предсказать возможность протекания и направление процесса в тех или иных условиях, результаты воздействия на него тех или иных факторов и количественные соотношения. Для изученных процессов термодинамические подсчеты дают возможность представить себе идеальные (предельные) показатели, в данных условиях для рассматриваемого процесса. При изучении вопросов хими-

фикации, где экспериментирование встречает значительные затруднения ввиду протекания реакций, в гетерогенной среде, особо важным является использование химической термодинамики как теоретической основы методов изучения процессов.

Принципиальная схема газогенератора приведена на рис. 1. Обычно при его установке обращают внимание на то, чтобы труба горения состыковывалась с топкой котла или теплообменника. Газогенератор запускается путем загрузки и розжига на колосниковой решетке растопочного материала (как в обычной печи). Далее загружается в бункер основное топливо, которое постепенно поступает в зону газообразования, а далее из камеры газообразования - в трубу горения (рис. 1), куда подается и дополнительный "вторичный" воздух. Смесь возгорается в виде факела и подается в топку агрегата, совместно с которым работает газогенератор. Регулирование процесса горения производится изменением подачи «первичного» и «вторичного» воздуха, а также изменением степени разжарения в агрегате.

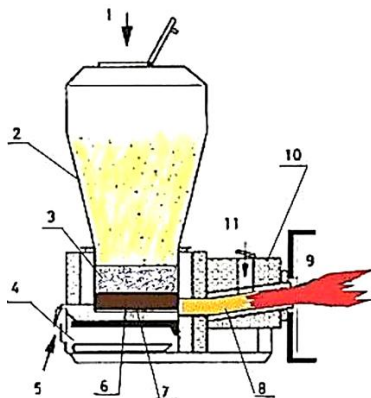


Рис. 1. Принципиальная схема газогенератора

- 1 – топливо; 2 – бункер; 3 – камера газообразования;
4 – зольник; 5 – первичный воздух; 6 – реактор; 7 – колосниковая решетка;
8 – труба горения; 9 – котел; 10 – камера возгорания; 11 – вторичный воздух

Особенно актуальным является использование газогенераторной установки в деревоперерабатывающих комбинатах и мебельных предприятиях, где имеется скопление больших объемов древесных отходов, утилизация и хранения которых требуют дополнительных финансовых средств. Отходы древесины на них образуются постоянно, поэтому их запасы со временем не только не уменьшаются, но и постоянно растут. Использовать возобновляемый источник бросового топлива собственного производства значительно выгодней, чем закупать дорогостоящие привозные аналоги.

Использование на предприятиях лесной отрасли и мебельной промышленности экономичных газогенераторных установок позволит не только решить проблемы утилизации древесных отходов, но и получать из них высококалорийное дешевое топливо. Генераторный газ по своим качественным характеристикам не сильно уступает природному газу, поэтому может использоваться для разных бытовых нужд предприятия, например, для создания системы отопления производственных цехов, получения горячей воды, электроэнергии, а также для работы сушильных камер. Так, организация процесса сушки пиломатериалов в сушильных камерах на генераторный газ позволяет сократить в несколько раз расходы предприятия, и тем самым, снизить стоимость готовой продукции.

В газогенераторной установке отходы древесины не просто сжигаются, а посредством тления в условиях недостатка кислорода перерабатываются в высококалорийный горючий древесный газ, с минимальным содержанием канцерогенных углеводов. Это возможно благодаря тому, что древесина, в отличие от других видов топлива, хорошо горит, имеет низкий процент зольности и не содержит серы.

Особенно актуально применение газогенераторных установок в условиях кризиса, повышения цен на традиционные виды топлива, к примеру, нефть, мазут, уголь и природный газ, а также удорожания электроэнергии. С помощью газогенераторных установок предприятия лесной отрасли и мебельной промышленности могут удовлетворять не только свои потребности в дешевой энергии, но по возможности продавать ее избытки частным потребителям.

Переработка древесных отходов в газогенераторной установке позволяет также решить и экологические проблемы. Количество вредных выбросов в результате работы газогенератора будет в несколько раз ниже, чем если древесину сжигать в обычных тепловых котлах, что доказано многочисленными исследованиями и замерами компетентных инстанций. Подтверждением этому являются сертификаты, позволяющие использовать газогенераторные установки в жилых кварталах, в непосредственной близости от домов. К тому же древесина в газогенераторе сгорает практически полностью и позволяет получить КПД более 90 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Клименко А.В.* Биомасса - важнейший источник энергии для России / А.В. Клименко, Б.Ф. Реутов // Экология и жизнь: науч.-популяр. и образов. журн. 2006. С.16-18.
2. *Сергеев В.В.* Анализ целесообразности использования газогенераторов / Д.В. Петухов, В.В. Сергеев // XXIX Неделя науки СПбГТУ: материалы межвуз. науч. конф.: в 2 ч. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2000. Ч. 2. С. 88.
3. *Головков С.И.* Энергетическое использование древесных отходов / С.И. Головков, И.Ф. Коперин, В.И. Найденов. М.: Лесная промышленность, 1987. 224 с.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ТОПЛИВНО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДИЗЕЛЯ НА ГЕНЕРАТОРНОМ ГАЗЕ

Н.З. Шабанов, Т.Э. Акопян

Научный руководитель – **Р.А. Зейнетдинов**, канд. техн. наук,
доцент

Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

Рассмотрены вопросы утилизации древесных отходов применением газо-генераторных установок для получения источника дешевой энергии, а также пути переработки отходов для получения горючего древесного газа.

***Ключевые слова:** теплотворная способность, коэффициент наполнения, коэффициент молекулярного изменения.*

WAYS TO INCREASE FUEL-ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL INDICATORS OF THE GAS GENERATOR DIESEL ENGINE

N.Z. Shabanov, T.E. Akopyan

Scientific Supervisor – **R.A. Zeynetdinov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

St.-Petersburg State Agrarian University

The questions of utilization of wood waste by use of gas-generator sets for reception of a source of cheap energy, and also ways of processing of waste for reception of combustible wood gas are considered.

***Keywords:** calorific value, filling ratio, molecular change coefficient.*

Главной проблемой всех деревоперерабатывающих комбинатов и мебельных предприятий является скопление больших объемов древесных отходов, на утилизацию и хранение которых приходится затрачивать дополнительные финансовые средства. Отходы древесины на них образуются постоянно, поэтому их запасы со временем не только не уменьшаются, но и постоянно растут. Использовать восполняемый источник бросового топлива собственного производства значительно выгодней, чем закупать дорогостоящие привозные аналоги.

Многие зарубежные предприятия деревообработки при утилизации древесных отходов используют газогенераторные установки. Это позволяет решить проблему не только утилизации органических отходов, но и получить постоянный источник дешевой энергии, и тем самым, заметно повысить экономическую рентабельность предприятий. С помощью такой установки можно греть воду, отапливать помещения и получать электроэнергию, и, тем самым, обеспечить наивысшую экономическую эффективность при их внедрении.

В газогенераторной установке отходы древесины не просто сжигаются, а посредством тления в условиях недостатка кислорода перерабатываются в высококалорийный горючий древесный газ, с минимальным содержанием канцерогенных углеводов. Это возможно благодаря тому, что древесина, в отличие от других видов топлива, хорошо горит, имеет низкий процент зольности и не содержит серы. Также испытания поршневых двигателей на генераторном газе показывают, что содержание выбросов вредных веществ в отработавших газах значительно ниже, чем при работе на жидком топливе.

Однако при переводе жидкотопливного двигателя на генераторный газ, без каких либо конструктивных изменений, наблюдается падение мощности двигателя на 30-35 % от мощности на жидком топливе.

Падение мощности объясняется рядом причин, главнейшими из которых являются следующие:

- низкая теплотворная способность рабочей смеси, которая при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1,0$ составляет около $2100 - 2200 \text{ Дж/м}^3$ против $3350 - 3450 \text{ Дж/м}^3$ для бензина;

- более низкий, чем при работе жидком топливе, коэффициент наполнения. Понижение коэффициента наполнения обусловливается сопротивлением системы газогенератора и высоким значением температуры газа. По экспериментальным данным НАТИ следует, что изменение температуры газовой смеси на 10° приводит к изменению мощности двигателя примерно на 1,1-1,5 кВт, а изменение сопротивления на 100 мм вод. ст. – на 0,75-1,1 кВт;

- значительное уменьшение расчетного коэффициента молекулярного изменения (μ) при сгорании газовой смеси (по сравнению с коэффициентом молекулярного изменения при сгорании смеси керосиновой или бензиновой);

- понижение механического КПД двигателя, вызываемое понижением индикаторной мощности двигателя;

- понижение скорости распространения фронта пламени, обусловливаемое большим содержанием в рабочей смеси инертных газов;

Пути повышения мощности двигателя, работающего на газе, довольно многообразны.

Повышения мощности можно достигнуть:

- уменьшением сопротивлений всей системы газогенератора, которое можно осуществить путем рационального размещения установок на экипаже, исключением резких поворотов трубопроводов и сокращение их длины;

- уменьшением сопротивлений в каналах головки двигателя и в клапанах путем возможного увеличения сечения этих каналов и придания им более рациональных форм, а также путем увеличения проходного сечения клапанов (увеличении диаметра и подъема клапана, а при необходимости и расширения фаз распределения);

- понижением температуры газовой смеси. Этого в первую очередь можно достигнуть путем повышения эффективности охлаждения газов;

- применением наддува, то есть принудительного нагнетания газовой смеси в цилиндры двигателя при помощи специального нагнетателя (компрессора). По данным ВНИДИ, для достижения на газе такой же мощности, как и на бензине (при неизменной степени сжатия), необходимо нагнетать газовую смесь таким образом, чтобы начальное давление сжатия было равно $\sim 0,17$ МПа абсолютных. Однако при этом расход мощности на компрессор достигает 50 % от полной мощности, развиваемой двигателем.

Следует также добавить, что сравнение работы двигателя при подключении дополнительной нагрузки выявило существенный недостаток газогенераторов как источника топлива для ДВС. Основная причина такого явления – недостаток газового топлива в камере сгорания ДВС, т.е. газогенератор не успевает выработать объем газа необходимый для работы двигателя при переходе на более высокую нагрузку. В то время как двигатель, работающий на жидком топливе, компенсирует возросшую нагрузку дополнительным количеством топлива, выравнивая частоты вращения коленчатого вала двигателя.

В связи с вышесказанным, основным способом решения данной проблемы в настоящий момент может являться дополнительная подача топлива в камеру сгорания, и его отключения при выходе газогенератора на частичный режим работы. Поэтому рассматривая генераторный газ, как моторное топливо, нельзя не рассматривать вопросы усовершенствования конструкций газогенераторных установок и системы подачи газа в поршневую энергетическую установку.

Дополнительную подачу топлива в камеру сгорания можно организовать путем модернизации топливной системы. Учитывая, что газогенераторная установка обычно используется для стационарных энергоустановок, поэтому особенно целесообразно в качестве дополнительного

топлива использовать сжиженный газ, что можно обосновать из экономических и экологических соображений.

Однако переоборудования дизелей в чисто газовые двигатели наряду с определенными положительными качествами имеет и существенные недостатки. Это связано с необходимостью снижения степени сжатия базового дизеля на 8-10 единиц и конструктивными изменениями головки блока двигателя. Следовательно, более предпочтительным может быть газодизельный процесс с впрыском запального дизельного топлива, который позволяет сохранить высокую степень сжатия и использовать серийную топливную аппаратуру. Этот метод приводит к установке на газодизеле дополнительного топливного насоса с уменьшенными по диаметру плунжерными парами или применению насоса с дополнительной специальной конструкцией для подачи сжиженного газа с дизельным топливом.

Таким образом, применение газогенераторных установок в условиях кризиса, повышения цен на углеводородные виды топлива, а также удорожания электроэнергии является достаточно актуальной. При этом его себестоимость ниже, а экологические характеристики лучше, чем у традиционных топлив. Использование газогенераторных установок в предприятиях лесной отрасли и мебельной промышленности могут удовлетворять не только свои потребности в дешевой энергии, но по возможности продавать ее избытки частным потребителям.

Следует подчеркнуть, что те конструктивные изменения, которые имеют место при переводе дизельной энергетической установки на генераторный газ, в основном обусловлены использованием дополнительно сжиженного газа для повышения мощности двигателя на режиме полной нагрузки.

В этой связи возникает настоятельная необходимость в изыскании более совершенных и рациональных методов перевода дизельной установки на генераторный газ. Таким методом может быть метод совместного непосредственного впрыска сжиженного газа в цилиндр двигателя с дизельным топливом с сохранением самовоспламенения горючей смеси от сжатия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Создание газогенераторов для газификации биомассы: науч.-техн. отчет / под ред. А.С. Иссерлина. М., 1990.
2. Исследование совместной работы дизеля и газогенератора, перерабатывающего растительную биомассу / Л.В. Зысин, Н.Л. Кошкин, Е.Н. Орлов, В.В. Сергеев // Теплоэнергетика. 2002. №1. С.14-17.

КИНЕТИКА СУШКИ ФОРПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛАМИДА

Ю.А. Бобкова, А.А. Липин

Научный руководитель – **А.А. Липин**, канд. тех. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

Представлены результаты экспериментальных исследований кинетики терморadiационной сушки форполимера полиакриламида. Показано влияние значения плотности теплового потока от ИК-излучателя и толщины слоя форполимера на кинетику его сушки.

Ключевые слова: полиакриламид, терморadiационная сушка, кинетика.

DRYING KINETICS OF POLYACRYLAMIDE PREPOLYMER

Yu.A. Bobkova, A.A. Lipin

Scientific Supervisor – **A.A. Lipin**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The results of experimental investigations of radiation drying kinetics of polyacrylamide prepolymer is shown. The dependence of drying kinetics on the heat flux from the IR emitter and the thickness of the prepolymer layer is shown.

Keywords: polyacrylamide, radiation drying, kinetics.

Полиакриламид и его сополимеры нашли широкое применение в водоподготовке в качестве коагулянтов и флокулянтов, в нефте- и газодобыче в качестве реагентов для буровых растворов, в текстильной промышленности в качестве шлихтующих препаратов, в сельском хозяйстве как структурообразователи почв и др. Благодаря широкому спектру применения потребность в производстве полиакриламида постоянно возрастает.

Известны несколько способов получения водорастворимого полиакриламида, наиболее энерго- и ресурсосберегающим из которых является полимеризация в концентрированных водных растворах мономеров. Преимуществами этого способа являются: отсутствие большого количества сточных вод, загрязненных стабилизаторами или эмульгаторами, меньшее количество технологических стадий.

При получении полиакриламида в концентрированных водных

растворах важной технологической стадией является сушка форполимера. При правильной организации этого процесса можно совместить десорбцию влаги с полимеризацией [1, 2].

В настоящей работе исследовалась кинетика терморadiационной сушки форполимера полиакриламида с целью установления влияния параметров процесса (плотности теплового потока от ИК-излучателя, толщины слоя форполимера) на скорость его протекания.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Образцы форполимера полиакриламида, полученного полимеризацией в концентрированном водном растворе мономера, наносились на металлические пластины (5), которые помещались под источник ИК-излучения (6). В качестве последнего использовалась лампа накаливания ИКЗК, закрепленная в штативе (4). Регулировка плотности теплового потока осуществлялась путем изменения расстояния между образцом форполимера и ИК-излучателем. На подставке (3) размещались пластины с двумя образцами форполимера. Внутри одного из образцов помещалась термопара, показания которой выводились на цифровой измеритель УКТ-38 (2). Второй образец использовался для измерения температуры его наружной поверхности и убыли массы. Температура поверхности образца измерялась бесконтактным способом с помощью инфракрасного измерителя температуры (пирометра) АК ИП-9302.

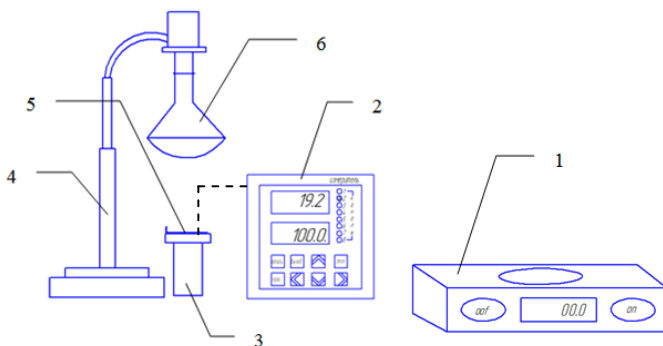


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – электронные весы; 2 – цифровой прибор; 3 – подставка; 4 – штатив;
5 – металлическая пластина; 6 – ИК-излучатель

Влияние толщины слоя форполимера на кинетику его сушки показано на рис. 2. Уменьшение толщины слоя позволяет увеличить скорость процесса и сократить его продолжительность.

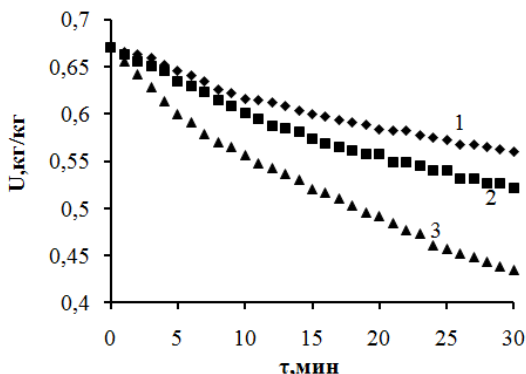


Рис. 2. Кривые сушки при плотности теплового потока $q = 2220 \text{ Вт/м}^2$ и различных значениях толщины слоя форполимера R :
1 – $R = 4 \text{ мм}$; 2 – $R = 2 \text{ мм}$; 3 – $R = 1 \text{ мм}$

Влияние плотности теплового потока от ИК-излучателя на кинетику сушки образцов форполимера одинаковой толщины показано на рис. 3. Увеличение q в 1,74 раза значительно сокращает продолжительность сушки, однако при этом внутренние слои форполимера нагреваются до $160 \text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к протеканию побочных реакций сшивки. Это вызывает образование нерастворимого полимера.

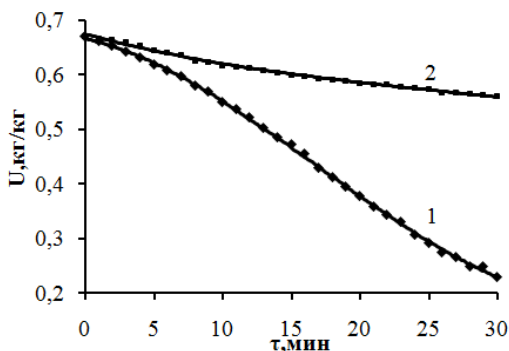


Рис. 3. Кривые сушки при толщине слоя форполимера $R = 4 \text{ мм}$ и различных значениях плотности теплового потока:
1 – $q = 3875 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q = 2220 \text{ Вт/м}^2$

Рис. 4 иллюстрирует наличие существенного температурного градиента в слое форполимера. Так, для образца толщиной 2 мм при плотности теплового потока $q = 2220 \text{ Вт/м}^2$ температура во внутренних слоях образца была на $60\text{--}65 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем на поверхности. Это можно объяс-

нить тем, что форполимер прозрачен и большая часть тепловых лучей проникают внутрь него, не отражаясь на поверхности. Поэтому разогрев идет от внутренних слоев к внешним.

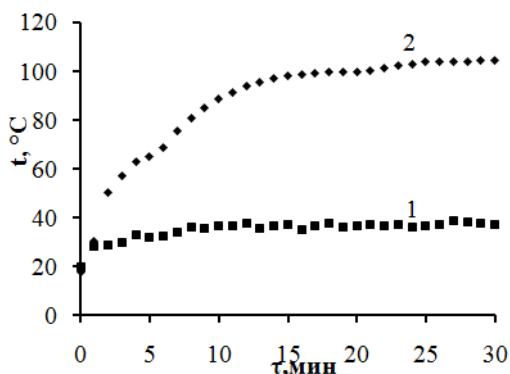


Рис. 4. Изменение температуры поверхности (1) и температуры внутренних слоев образца (2):
 $R = 2$ мм, $q = 2220$ Вт/м²

Таким образом, в результате выполненной работы экспериментально получены кривые сушки и термограммы процесса сушки форполимера полиакриламида в условиях ИК-излучения и естественной конвекции. Установлено, что для сокращения продолжительности процесса целесообразно уменьшать толщину слоя форполимера. Увеличение удельной тепловой мощности выше 2220 Вт/м² приводит к перегреву внутренних слоев образца, что отрицательно сказывается на его качестве.

В дальнейшем планируется разработка математического описания этого процесса, а также исследование кинетики сушки форполимера в сушилке непрерывного действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липин А.А.* Синтез полиакриламида с применением полимеризационно-десорбционного процесса / А.А. Липин, А.Г. Липин, А.В. Шибашов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, вып. 1. С. 51-53.
2. *Липин А.А.* Моделирование процесса полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах / А.А. Липин, А.В. Шибашов, А.Г. Липин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 12. С. 85-87.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СУШКИ КЛЕЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

П.Е. Ковалев, Д.С. Тортева, А.А. Липин

Научный руководитель – **А.А. Липин**, канд. техн. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

Выполнено экспериментальное исследование кинетики терморadiaционной сушки клеевой эмульсии на звукопоглощающем материале. Установлено влияние плотности теплового потока от источника ИК-излучения на скорость процесса.

Ключевые слова: клеевая эмульсия, терморadiaционная сушка, звукопоглощающий материал, кинетика.

DRYING KINETICS OF THE ADHESIVE COATING ON THE COMPOSITE MATERIAL

P.E. Kovalev, D.S. Torteve, A.A. Lipin

Scientific Supervisor – **A.A. Lipin**, Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Experimental investigation of radiation drying kinetics of adhesive emulsion on sound absorbing material has been accomplished. The dependence of drying kinetics on the heat flux from the IR emitter is established.

Keywords: adhesive emulsion, radiation drying, sound absorbing material, kinetics.

Композиционные материалы нашли широкое применение во многих отраслях промышленности. В строительстве, автомобильной и авиационной промышленности для звукоизоляции применяются листовые композиционные материалы на основе пенополиуретана с битумной пропиткой. При производстве звукоизоляции на поверхность композиционного материала наносятся функциональные покрытия: клеевой монтажный слой с одной стороны и защитный антиадгезионный слой с другой.

Для выбора рациональных технологических режимов сушки функциональных покрытий необходимо знать кинетику процесса. В настоящей работе экспериментально исследовалась кинетика терморadiационной сушки клеевой эмульсии, используемой для создания адгезионного покрытия. Целью исследований являлось определение влияния параметров сушки на скорость протекания процесса и получение данных для дальнейшего моделирования этого процесса.

Экспериментальные исследования выполнялись на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1. При проведении экспериментов тонкий слой эмульсии формировался на дне металлической кюветы (3) с размерами $0,03 \times 0,05$ м. Кювета помещалась на подставку (4) под ИК-излучатель (1), закрепленный на кронштейне (2).

Подставка с кюветой помещались на электронные весы (6). Для защиты весов от ИК-излучателя применялся теплозащитный экран (5). Через определенные промежутки времени измерялись масса образца и его температура.

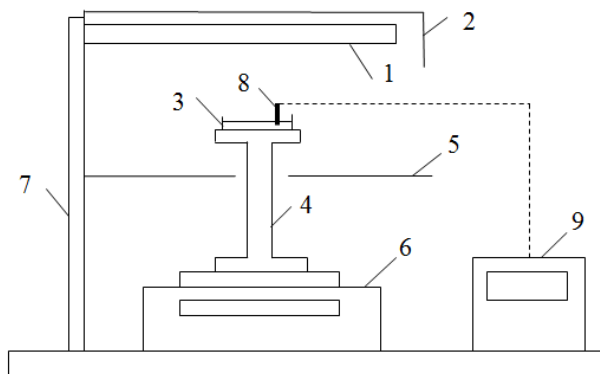


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- 1 – ИК – излучатель; 2 – отражатель; 3 – кювета; 4 – подставка;
- 5 – теплозащитный экран; 6 – электронные весы; 7 – кронштейн;
- 8 – термопара; 9 – цифровой индикатор

Проводились две серии опытов с разной плотностью теплового потока от источника излучения, которая регулировалась путем изменения расстояния между образцом и источником излучения.

На рис. 2 представлены кривые сушки и температурные кривые при разных плотностях теплового потока q от источника ИК-излучения. Начальная толщина слоя эмульсии в обоих опытах составляла 1 мм. Уменьшение q в 1,14 раза увеличивает продолжительность процесса в 1,4 раза.

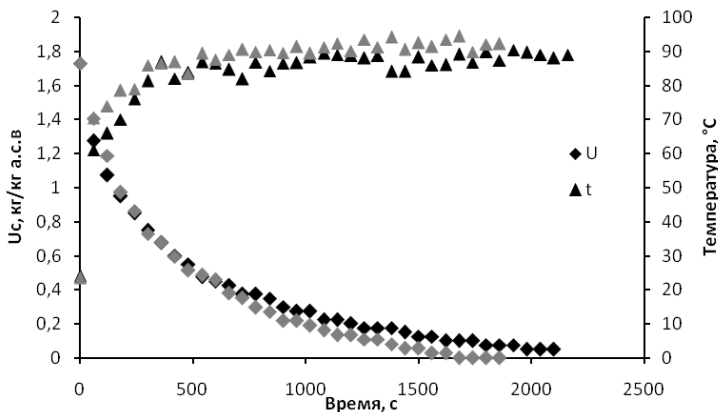


Рис. 2. Кривые сушки и температурные кривые для суспензии талька:
 1 – $q = 3300 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q = 2900 \text{ Вт/м}^2$

Для исследования влияния композиционного шумопоглощающего материала на кинетику сушки адгезионного покрытия были проведены опыты, в которых на дно металлической кюветы помещался образец композиционного материала, а тонкий слой эмульсии формировался на его поверхности. Кривые сушки (рис. 3), полученные при сушке эмульсии на материале и без него совпадают, что свидетельствует о том, что материал, на котором формируется клеевая эмульсия, не оказывает существенного влияния на его сушку.

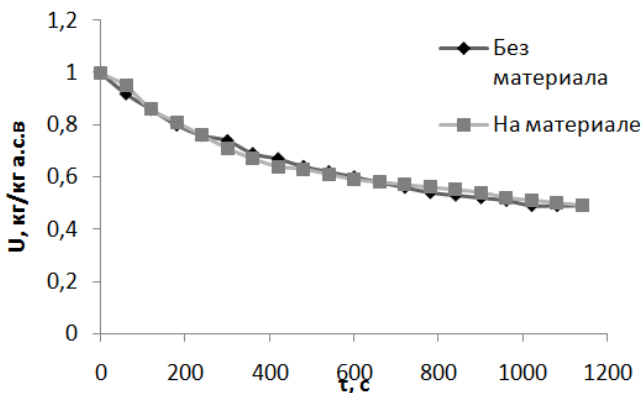


Рис. 3. Влияние шумопоглощающего материала на кинетику сушки клеевой эмульсии

При расчете процесса сушки клеевого покрытия массовый поток испаренной влаги из эмульсии можно найти по следующей формуле:

$$W_{\text{ср.эм}} = \beta \cdot (P_{\text{н.в.п}} \cdot \psi - P_r) \cdot F_{\text{исп}}, \quad (1)$$

где β – коэффициент массоотдачи; P_r – парциальное давление водяных паров в воздухе, окружающем установку; $F_{\text{исп}}$ – поверхность испарения; $P_{\text{н.в.п}}$ – давление насыщенного водяного пара; ψ – поправочный коэффициент, зависящий от влагосодержания эмульсии.

Значение поправочного коэффициента ψ находилось путем решения обратной задачи, а массовый поток испаренной влаги из клеевой эмульсии определяли путем обработки кривых сушки (рис. 2):

$$W_{\text{ср.эм}} = \frac{\Delta m_{\text{эм}}}{\Delta t}, \quad (2)$$

где $\Delta m_{\text{эм}}$ – убыль массы эмульсии; Δt – интервал времени.

Зависимость давления насыщенного водяного пара $P_{\text{н.в.п}}$ от температуры в интервале от 0 до 100 °С была аппроксимирована зависимостью, приведенной в работе [1].

Для определения коэффициента массоотдачи исследовалась кинетика испарения воды в тех же условиях, что и сушка эмульсии.

Математическая обработка полученных результатов позволяет рекомендовать следующую функциональную зависимость для расчета поправочного коэффициента:

$$\psi = 0,375 \text{ при } U \geq 0,57; \quad (3)$$

$$\psi = -13,61 \cdot U^3 + 6,0533 \cdot U^2 + 1,1701 \cdot U + 10^{-13} \text{ при } U < 0,57. \quad (4)$$

Таким образом, в результате выполненной работы экспериментально получены кривые сушки и термограммы процесса сушки клеевой эмульсии на шумопоглощающем материале в условиях ИК-излучения и естественной конвекции. Получена функциональная зависимость поправочного коэффициента в формуле для расчета давления насыщенных водяных паров над поверхностью клеевой эмульсии от ее влагосодержания.

В дальнейшем планируется разработка математического описания этого процесса, а также исследование кинетики сушки эмульсии в условиях вынужденной конвекции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липин А.А.* Моделирование процессов тепломассопереноса при капсулировании гранул в фонтанирующем слое / А.А. Липин, В.О. Небукин, А.Г. Липин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, №4-5. С. 98-104.